

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlu de manuscris

C.Z.U. 664:(667.27+678.048):613.2(043.2)

GHENDOV-MOȘANU ALIONA

**OBȚINEREA ȘI STABILIZAREA UNOR COLORANȚI,
ANTIOXIDANȚI ȘI CONSERVANȚI DE ORIGINE VEGETALĂ
PENTRU ALIMENTE FUNCȚIONALE**

Specialitatea 253.01. Tehnologia produselor alimentare de origine vegetală

Teză de doctor habilitat în științe inginerești

Consultant științific:

STURZA Rodica, dr. hab., prof. univ.

Autor:

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

CHIȘINĂU, 2021

© Ghendov-Moșanu Aliona, 2021

CUPRINS

ADNOTĂRI	7
LISTA TABELELOR	9
LISTA FIGURILOR	12
LISTA ABREVIERELOR	17
INTRODUCERE	20
1. UTILIZAREA CBA DIN SURSE HORTICOLE PENTRU ALIMENTE FUNCȚIONALE – TENDINȚE ACTUALE	30
1.1. Caracteristici și componentele ale alimentelor funcționale.....	30
1.2. Tendințe moderne utilizate în elaborarea alimentelor funcționale	31
1.2.1. Produse făinoase.....	31
1.2.2. Produse zaharoase	33
1.2.3. Produse lactate.....	34
1.3. Caracterizarea CBA din surse horticoale și impactul lor asupra sănătății	35
1.3.1. Fructele de cătină (<i>Hippophae rhamnoides</i> L.).....	36
1.3.2. Fructele de măceș (<i>Rosa canina</i> L.)	36
1.3.3. Fructele de scoruș (<i>Sorbus aucuparia</i> L.)	37
1.3.4. Fructele de păducel (<i>Crataegus monogyna</i>).....	37
1.3.5. Fructele de aronia (<i>Aronia melanocarpa</i>)	38
1.3.6. Tescovina de struguri (<i>Vitis vinifera</i> L.)	39
1.4. Tehnologii utilizate pentru optimizarea extracției CBA	39
1.4.1. Extracția asistată de câmpul electric pulsatoriu	42
1.4.2. Extracția asistată de microunde	43
1.4.3. Extracția asistată de ultrasunete	44
1.5. Substituire a unor aditivi alimentari prin CBA în vederea obținerii alimentelor funcționale	46
1.5.1. Aditivi alimentari utilizați în industria alimentară	46
1.5.2. Caracteristica coloranților sintetici și impactul lor asupra sănătății.....	46
1.5.3. Caracteristica antioxidanților sintetici și impactul lor asupra sănătății.....	48
1.5.4. Caracteristica conservanților sintetici și impactul lor asupra sănătății.....	50
1.6. Sinteza problematicii tratate	52
2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE	53
2.1. Materiale utilizate pentru cercetare	53
2.1.1. Materii prime vegetale.....	53
2.1.2. Materii pulverulentă vegetală.....	54
2.1.3. Lapte integral.....	55
2.1.4. Alte tipuri de materia primă	55

2.1.5. Reactivi chimici și materiale de laborator	56
2.2. Metode de obținere ai extractelor vegetale din surse horticole	57
2.2.1. Pregătirea materiei vegetale pentru extracție	57
2.2.2. Determinarea hidromodulului optim	58
2.2.3. Extracția CBA hidrosolubili	58
2.2.4. Extracția CBA liposolubili	58
2.2.5. Extracția CBA hidrosolubili în câmpul electric pulsatoriu	59
2.2.6. Extracția CBA asistată de ultrasunete	59
2.2.7. Extracția CBA asistată de microunde.....	60
2.3. Metode de obținere ai extractelor vegetale din surse horticole	60
2.3.1. Determinări chimice și microbiologice ai extractelor hidroalcoolice și liposolubile.....	60
2.3.2. Determinări de calitate a alimentelor funcționale elaborate	64
2.4. Prelucrarea matematică a rezultatelor experimentale.....	66
2.4.1. Modele matematice pentru descrierea cineticii procesului de extracție	66
2.4.2. Analiza informațională a datelor experimentale.....	67
2.4.3. Modele matematice polinomiale utilizate în cercetare	68
2.4.4. Modele matematice bazate pe mulțimi fuzzy	69
2.4.5. Analiza de sensibilitate a datelor experimentale	70
2.4.6. Prelucrare statistică a datelor experimentale	70
2.6. Sinteza problematicii tratate	71
3. OPTIMIZAREA CONDIȚIILOR DE EXTRACȚIE A CBA DIN MATERIA VEGETALĂ.....	72
3.1. Determinarea condițiilor de extracție a complexului hidrosolubil din materia vegetală.....	72
3.1.1. Determinarea hidromodulului optim pentru extracția complexului hidrosolubil din materia vegetală.....	72
3.1.2. Influența compoziției solventului asupra randamentului de extracție a CBA.....	77
3.1.3. Influența temperaturii asupra randamentului de extracție a CBA.....	91
3.2. Determinarea condițiilor de extracție a complexului liposolubil din fructe de cătină și de măceș	110
3.3. Sinteza problematicii tratate și a rezultatelor obținute în capitolul 3	126
4. INFLUENȚA PRETRATĂRII ASUPRA RANDAMENTULUI DE EXTRACȚIE A CBA	128
4.1. Influența câmpului electric pulsatoriu asupra randamentului de extracție a compușilor fenolici din deșeuri viti-vinicole.....	128

4.2. Influența microundelor asupra randamentului de extracție a complexului hidrosolubil din materia vegetală.....	132
4.3. Influența ultrasunetelor asupra randamentului de extracție a CBA din materia vegetală	141
4.4. Sinteza problematicii tratate și a rezultatelor obținute în capitolul 4.....	153
5. TEHNOLOGII DE STABILIZARE, ACTIVITATEA ANTIMICROBIANĂ ȘI BIOACCESIBILITATEA CBA.....	155
5.1. Influența pH asupra activității antioxidante și stabilizării culorii ai extractelor vegetale.....	155
5.2. Efectul ionilor metalici din alimente asupra stabilizării culorii și activității antioxidante ai extractelor vegetale din fructe de aronia și tescovina de struguri.....	161
5.3. Activitatea microbiostatică a materiei vegetale asupra microorganismelor patogene.....	165
5.4. Bioaccesibilitatea carotenoidelor din fructe de cătină, măceș și scoruș.....	170
5.5. Sinteza problematicii tratate și a rezultatelor obținute în capitolul 5	173
6. TEHNOLOGII DE FABRICARE A PRODUSELOR FUNCȚIONALE FĂINOASE ȘI ZAHAROASE	175
6.1. Elaborarea tehnologiei de fabricare a pastelor făinoase din făina de grâu cu adiționarea pudrelor vegetale din fructe de măceș și de aronia	175
6.1.1. Influența adaosului vegetal asupra proceselor biochimice și reologice ale aluatului din făina de grâu	175
6.1.2. Influența concentrației de pudre de măceș și de aronia asupra indicatorilor de calitate ai pastelor făinoase.....	182
6.2. Produse de cofetărie făinoase cu adaos de materie vegetală din fructe de cătină, măceș și păducel.....	189
6.3. Produse de cofetărie zaharoase funcționale cu adaos de materie vegetală.....	194
6.3.1. Elaborarea tehnologiei de fabricare a bomboanelor de tip jeleu funcționale.....	195
6.3.2. Elaborarea tehnologiei de fabricare a maselor de cofetărie funcționale	203
6.4. Sinteza problematicii tratate și a rezultatelor obținute în capitolul 6	209
7. TEHNOLOGII DE FABRICARE A PRODUSELOR LACTATE CU CBA	211
7.1. Studiul privind influența adaosului de CBA la fabricare a iaurtului.....	211
7.2. Studiul privind influența adaosului de CBA la fabricarea cremei de brânză.....	217
7.2.1. Influența extractelor vegetale hidroalcoolice concentrate asupra calității a cremelor de brânză.....	217
7.2.2. Influența extractelor vegetale liposolubile asupra calității a cremelor de brânză.....	222

7.3. Sinteza problematicii tratate și a rezultatelor obținute în capitolul 7	225
CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI	227
PROPUNERI DE UTILIZARE A REZULTATELOR OBȚINUTE ÎN	
DOMENIILE ECONOMICE	230
SUGESTII PRIVIND POTENȚIALELE DIRECȚII VIITOARE DE	
CERCETARE	232
BIBLIOGRAFIE	233
ANEXE	255
Anexa 1. Determinarea caracteristicilor de extracție a CSUH din pudre vegetale.....	256
Anexa 2. Evoluția AA în mediu acid și alcalin, determinate după teste DPPH și HPSA în funcție de concentrația soluției EtOH în extracte vegetale.....	261
Anexa 3. Analiza informației mutuale privind influența CSE asupra conținutului de CBA și AA în extractele din fructe de pădure.....	264
Anexa 4. Influența temperaturii asupra randamentului de extracție a CBA și AA din materia vegetală în funcție de concentrația soluțiilor EtOH.....	265
Anexa 5. Influența MAE asupra randamentului CBA în extractele vegetale, în funcție de concentrațiile soluțiilor EtOH și temperaturii de extracție.....	269
Anexa 6. Scheme-bloc de fabricare a produselor făinoase cu adaosuri vegetale.....	271
Anexa 7. Scheme-bloc de fabricare a produselor zaharoase cu adaosuri vegetale.....	273
Anexa 8. Scheme-bloc de fabricare a produselor lactate cu adaos de extracte vegetale.....	274
Anexa 9. Acte de implementare.....	275
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	283
CURRICULUM VITAE	284

ADNOTARE

Ghendov-Moșanu Aliona: Obținerea și stabilizarea unor coloranți, antioxidanți și conservanți de origine vegetală pentru alimente funcționale, teză de doctor habilitat în științe ingineresti, Chișinău, 2021.

Structura tezei: constă din introducere, 7 capitole, concluzii și recomandări, bibliografie cu 488 titluri, 9 anexe. Textul de bază conține 212 pagini, inclusiv 99 de figuri și 69 de tabele.

Cuvinte-cheie: extracte, pudre vegetale, compuși biologic activi, coloranți, antioxidanți, conservanți, alimente funcționale, calitate.

Scopul lucrării: Stabilirea principiilor teoretice și practice de obținere și stabilizare a unor coloranți, antioxidanți și conservanți de origine naturală prin elucidarea transformărilor chimice, fizico-chimice și biochimice care au loc în condiții de extracție, păstrare și la adăugarea materiei vegetale în produse alimentare, cu formularea tehnologiei unor alimente funcționale.

Obiectivele lucrării: Determinarea hidromodulului optim pentru extragerea complexului de CBA și aplicarea modelelor matematice empirice pentru descrierea cineticii procesului de extracție; influența condițiilor de extracție convențională, a diferitor tehnici de „*extracții verzi*” și tratărilor termice asupra randamentului CBA din fructe de pădure și tescovina de struguri, a activității antioxidante și parametrilor cromatici; influența pH și efectul ionilor metalici prezenți în alimente asupra stabilizării culorii extractelor și activității lor antioxidante; determinarea activității microbiostatice a materiei vegetale, a bioaccesibilității CBA *in vitro*; elaborarea tehnologiilor de fabricare a unor alimente funcționale, determinarea indicatorilor de calitate și inofensivitate, a parametrilor cromatici și activității antioxidante și evoluția lor în timpul pastrării.

Noutatea și originalitatea științifică: Pentru prima dată au fost examinate toate etapele de obținere și stabilizare a CBA din fructe de pădure și tescovină de struguri cu utilizarea metaboliților secundari din materia vegetală cu proprietăți de colorare, antioxidante și antimicrobiene pentru substituirea coloranților, antioxidanților și conservanților de origine sintetică în formularea unor alimente funcționale.

Rezultatele principale: S-a determinat hidromodulul optim pentru extragerea complexului hidrosolubil din fructe de pădure și tescovina de struguri, care asigură obținerea unui conținut important de CBA și un consum optim de solvent; a fost elucidată influența condițiilor de extracție convențională, a diferitor tehnici de „*extracții verzi*” și tratărilor termice asupra randamentului CBA hidrosolubili și liposolubili din fructe de pădure și tescovina de struguri, activității antioxidante și parametrilor cromatici CIELab; s-a demonstrat influența pH și efectul ionilor metalici prezenți în alimente asupra stabilizării culorii extractelor și activității antioxidante; s-a determinat activitatea microbiostatică a materiei vegetale asupra microorganismelor patogene; bioaccesibilitatea carotenoidelor a fost determinată *in vitro*; au fost elaborate tehnologii de fabricare a unor alimente funcționale cu determinarea indicatorilor de calitate, parametrilor cromatici, activității antioxidante *in vitro* și evoluția lor în timpul pastrării.

Semnificația teoretică: Pentru prima dată a fost elaborată metodologia de determinare a hidromodulului optim pentru extracția complexului hidrosolubil în sistem solid-lichid; pentru prima dată au fost aplicate diferite metode informatice precum analiza informației mutuale și sensibilitate, de corelație canonică, modele matematice ca funcție spline cubică și mulțimi fuzzy pentru stabilirea influenței condițiilor de extracție și a parametrilor tehnologici asupra randamentului CBA, a calității, inofensivității și valorii biologice a alimentelor funcționale.

Valoarea aplicativă: Au fost propuse și realizate procedee de obținere și stabilizare a culorii extractelor vegetale; tehnologii de fabricare a unor alimente funcționale, inclusiv produse făinoase, zaharoase, produse lactate. Au fost obținute 8 brevete de invenții.

Implementarea rezultatelor științifice: Rezultatele cercetărilor au fost implementate la SRL ”Rose Line” și la FPC ”Ungar”. Anumite capitole ale tezei sunt incluse în programele de învățământ pentru pregătirea specialiștilor la programele de studii de licență și master: Tehnologia Produselor Alimentare, *Tehnologie și Management în Alimentația Publică, Alimentație și Nutriție, Calitatea și Securitatea Produselor Alimentare, Managementul Restaurantelor și Servicii de Caterings și Oenologie, Enoturism și Piețe Vitivinicole.*

ANNOTATION

Ghendov-Moșanu Aliona: Obtaining and stabilizing dyes, antioxidants and preservatives of plant origin for functional foods, dissertation of PhD habilitatus of engineering sciences, Chisinau, 2021.

Thesis structure: The thesis consists of an introduction, 7 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography from 488 titles, 9 appendices. The basic text includes 212 pages, 99 figures, and 69 tables.

Keywords: extracts, vegetable powders, biologically active compounds, dyes, antioxidants, preservatives, functional foods, quality.

The purpose of the work: Establishing the theoretical and practical principles of obtaining and stabilizing dyes, antioxidants and preservatives of natural origin by elucidating chemical, physico-chemical and biochemical transformations that take place under conditions of extraction, storage and addition of plant matter in food, with the formulation of technology of some functional foods.

Objectives: Determination of the optimal hydromodule for the extraction of the BAC complex and application of empirical mathematical models to describe the kinetics of the extraction process; the influence of conventional extraction conditions, of different “green extraction” techniques and heat treatments on the yield of BAC from berries and grape marc, of antioxidant activity and chromatic parameters; the influence of pH and the effect of metal ions present in food on the color stabilization of extracts and their antioxidant activity; determination of the microbiostatic activity of the vegetal matter, of the bioavailability BAC *in vitro*; elaboration of functional food manufacturing technologies, determination of quality and food safety indicators, of chromatic parameters and antioxidant activity and their evolution during storage.

Scientific novelty and originality: For the first time, all stages of obtaining and stabilizing BAC from berries and grape marc with the use of secondary metabolites of plant matter with coloring, antioxidant and antimicrobial properties were examined in order to replace synthetic dyes, antioxidants and preservatives in the formulation of functional foods.

Main results: The optimal hydromodule for the extraction of the water-soluble complex from berries and grape marc was determined, which ensures the obtaining of an important BAC content and an optimal solvent consumption; the influence of conventional extraction conditions, various “green extraction” techniques and heat treatments on the water-soluble and fat-soluble BAC yield of berries and grape marc, antioxidant activity and CIELab chromatic parameters was elucidated; the influence of pH and the effect of metal ions present in food on the color stabilization of extracts and antioxidant activity has been demonstrated; the microbiostatic activity of the vegetal matter on the pathogenic microorganisms was determined; the bioavailability of carotenoids was determined *in vitro*; technologies for the manufacture of functional foods have been developed with the determination of quality indicators, chromatic parameters, *in vitro* antioxidant activity and their evolution during storage.

Theoretical significance: For the first time, the methodology for determining the optimal hydromodule for the extraction of the water-soluble complex in solid-liquid system was elaborated; for the first time various Informatics methods such as analysis of mutual information and sensitivity, canonical correlation, mathematical models as cubic spleen function and fuzzy sets were applied to determine the influence of extraction conditions and technological parameters on the yield of BAC, quality, food safety and on biological value of functional foods.

Applicative value: Processes for obtaining and stabilizing the color of plant extracts were proposed and performed; technologies for manufacturing functional foods, including flour, sugar, dairy products. 8 patents have been obtained.

Implementation of scientific results: The research results were implemented at “Rose Line” LTD and at “Ungar” LTD. Certain chapters of the thesis are included in the curricula for the training of specialists in bachelor's and master's degree programs: Food Technology, Technology and Management in Public Catering, Food and Nutrition, Food Quality and Safety, Restaurant Management and Catering Services and Oenology, Wine Tourism and Wine Markets.

LISTA TABELELOR

Tabelul 1.1.	Conservanți alimentari utilizați în industria alimentară și impactul lor asupra sănătății	50
Tabelul 2.1.	Date privind conținutul de CBA în materia vegetală utilizată pentru obținerea extractelor	53
Tabelul 2.2.	Calitatea și compoziția chimică a făinii de grâu și a pudrelor vegetale	54
Tabelul 2.3.	Indicatorii de calitate a laptelui integral-materia primă	55
Tabelul 2.4.	Caracteristica materiei prime utilizate în cercetare	55
Tabelul 2.5.	Reactivi chimici și materiale de laborator	56
Tabelul 2.6.	Schema experimentului privind obținerea extractelor din semințe de strugurii roșii în PEF	59
Tabelul 2.7.	Metode de analiză utilizate pentru caracterizarea extractelor	60
Tabelul 2.8.	Metode de analiză utilizate pentru caracterizarea produselor alimentare elaborate	65
Tabelul 2.9	Modele matematice empirice pentru descrierea procesului de extracție a CSUH din pudră vegetală în apă	66
Tabelul 3.1.	Valorile constantelor, R^2 și RMSE determinate pentru modele empirice Peleg, Page și de putere care descriu procesul de extracție a CSUH din pudră vegetală în apă la hidromodulul optim	75
Tabelul 3.2.	Numărul grupărilor structurale ale celor mai importanți polifenoli din extractul din semințele de struguri	81
Tabelul 3.3.	Parametrii SPH calculați pentru polifenolii importanți extrași în solventul $C_2H_5OH - H_2O$	82
Tabelul 3.4.	Influența concentrației soluției EtOH asupra AASH din extracte vegetale, $\mu\text{mol AAE/g s.u.}$	85
Tabelul 3.5.	Corelația dintre CTP, CTA, CT și AASH în extracte vegetale, determinată prin testul PCL	86
Tabelul 3.6.	Corelația dintre activitatea antioxidantă în extractele vegetale în mediu acid și alcalin, conform testelor DPPH și HPSA	89
Tabelul 3.7.	Polifenoli individuali identificați prin metoda HPLC în extractele hidroetanolicе din fructe de pădure și tescovina de struguri la concentrația de 60% (v/v) și la t de extracție de 65°C	101
Tabelul 3.8.	Antocieni individuali identificați prin metoda HPLC în extractele hidroetanolicе din fructe de aronia și tescovina de struguri	103
Tabelul 3.9.	Acizii organici identificați în extractele din fructe de pădure și tescovina de struguri	104
Tabelul 3.10.	Valorile parametrilor CIELab ai extractelor din fructe de pădure și tescovină de struguri	106
Tabelul 3.11.	Indici fizico-chimici de calitate ai extractelor liposolubile din fructe de cătină și măceș	111
Tabelul 3.12.	Valorile parametrilor CIELab ai extractelor uleioase din fructe de cătină și măceș în raport cu uleiul de floarea-soarelui	116
Tabelul 3.13	Dinamica acumulării produșilor primari și secundari ai oxidării lipidice a uleiului de floarea-soarelui și ai extractelor uleioase din fructe de cătină și măceș pe parcursul stocării	117
Tabelul 3.14.	Valorile parametrilor CIELab ai extractelor uleioase din fructe de cătină și măceș pe parcursul stocării timp de 12 luni	122
Tabelul 4.1.	Identificarea și cuantificarea compușilor fenolici în extracte din semințe de struguri	130

Tabelul 4.2.	Corelația dintre CTP, CTF, CT, CTA și AA în extractele din pudre vegetale obținute prin MAE în funcție de concentrațiile soluțiilor EtOH și temperaturii de extracție	136
Tabelul 4.3.	Polifenoli individuali identificați prin metoda HPLC în extracte hidroetanolicе, obținuți prin MAE, la concentrația EtOH de 60% (v/v) și temperatura de extracție de 65°C	137
Tabelul 4.4.	Valorile parametrilor CIELab ai extractelor din fructe de pădure și tescovină de struguri, obținute prin MAE	139
Tabelul 4.5.	Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol de ordinul I privind influența temperaturii asupra conținutului CBA și AA în extractele vegetale	140
Tabelul 4.6.	Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol de ordinul I privind influența concentrației soluției EtOH asupra conținutului CBA și AA în extractele vegetale	141
Tabelul 4.7.	Corelația dintre CTP-AA și CTA-AA în extractele vegetale obținute prin UAE	144
Tabelul 4.8.	Valorile parametrilor CIELab ai extractelor din fructe de pădure și de tescovină de struguri obținuți în condiții optime prin UAE	144
Tabelul 4.9.	Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol de ordinul I privind influența temperaturii de UAE la obținerea extractelor vegetale	145
Tabelul 4.10.	Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol de ordinul I privind influența duratei aplicării a ultrasunetelor la obținerea extractelor vegetale	145
Tabelul 4.11.	Carotenoide identificate prin metoda RP-HPLC în extractele nesaponificate din fructe de pădure congelate	151
Tabelul 4.12	Carotenoide identificate prin metoda RP-HPLC în extractele saponificate din fructe de pădure congelate	152
Tabelul 5.1.	Dependența parametrilor cromatici CIELab în funcție de evoluția pH-ului în extractele hidroetanolicе din materia vegetală	157
Tabelul 5.2	Efectul ionilor metalici K ⁺ , Na ⁺ și Ca ²⁺ la diferite concentrații asupra parametrilor cromatici CIELab ai extractelor hidroalcoolice vegetale	162
Tabelul 5.3.	Activitatea antimicrobiană a pudrelor vegetale asupra microorganismelor patogene	166
Tabelul 5.4.	CMI, CMB și efectul bactericid a pudrelor vegetale asupra microorganismelor patogene	167
Tabelul 5.5.	Carotenoidele identificați prin metoda RP-HPLC în extracte nesaponificate din fructe de cătină, măceș și de scoruș după digestia, realizată <i>in vitro</i>	172
Tabelul 6.1	Influența concentrației de pudre de măceșe și de aronia asupra indicatorilor fizico-chimici ai glutenului și aluatului	176
Tabelul 6.2.	Caracteristice reologice ale aluatului cu pudre din fructe de măceș și de aronia la concentrații 1,5%, 3% și 5% în raport cu proba-martor	178
Tabelul 6.3.	Rețeta de fabricare a pastelor făinoase	182
Tabelul 6.4.	Influența concentrației de adaos vegetal asupra calității a pastelor făinoase	184
Tabelul 6.5.	Influența pudrelor de aronia și măceșe în paste făinoase crude și fierte asupra parametrilor cromatici	188
Tabelul 6.6.	Rețeta de fabricare a turtelor glazurate cu pudre vegetale	189
Tabelul 6.7.	Influența concentrației pudrei vegetale și duratei de păstrare asupra calității, stabilității microbiologice și activității antioxidante în turte dulci glazurate	190
Tabelul 6.8.	Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol privind influența concentrației pudrelor vegetale și a duratei de păstrare asupra calității, stabilității microbiologice și activității antioxidante a turtelor dulci	193

Tabelul 6.9.	Rețeta jeleurilor cu extract din fructe de pădure, tescovină de struguri și cu coloranți sintetici	195
Tabelul 6.10.	Influența concentrației extractelor din cătină și măceșe și duratei de păstrare asupra calității, stabilității microbiologice și activității antioxidante a jeleurilor	197
Tabelul 6.11.	Influența concentrației extractelor din aronia și tescovina și duratei de păstrare asupra calității, stabilității microbiologice și activității antioxidante a jeleurilor	198
Tabelul 6.12.	Analiza de sensibilitate prin indicii Sobol privind influența concentrației extractelor vegetale și duratei de păstrare asupra calității, stabilității microbiologice și activității antioxidante a jeleurilor	200
Tabelul 6.13.	Influența concentrației extractelor vegetale asupra parametrilor cromatici CIELab a jeleurilor	201
Tabelul 6.14.	Rețeta maselor de cofetărie cu extracte și cu pudre din fructe de aronia și de cătină	203
Tabelul 6.15.	Evoluția indicatorilor fizico-chimici a maselor de cofetărie cu extracte și cu pudre din fructe de aronie și de cătină în timpul păstrării	204
Tabelul 6.16.	Conținutul de glucide și fracția masică a substanțelor reducătoare în masele de cofetărie testate	206
Tabelul 6.17.	Influența extractelor și pudrelor de aronia și de cătină asupra parametrilor cromatici CIELab și activității antioxidante a maselor de cofetărie în timpul păstrării	207
Tabelul 7.1.	Influența extractelor concentrate din fructe de pădure asupra calității a probelor de iaurt în raport cu PM	212
Tabelul 7.2.	Influența duratei de păstrare asupra calității a probelor de iaurt fortificat cu extracte concentrate din fructe de pădure în raport cu PM	213
Tabelul 7.3.	Parametrii cromatici CIELab și activitatea antioxidantă a probelor de iaurt fortificat cu extracte concentrate din fructe de pădure în raport cu PM	215
Tabelul 7.4.	Diametrul zonei complete de inhibare a creșterii diferitelor specii de <i>L. monocytogenes</i> sub acțiunea extractelor din fructe de pădure	216
Tabelul 7.5.	Rețeta cremei de brânză cu și fără adăugarea extractelor concentrate din fructe de pădure	217
Tabelul 7.6.	Influența extractelor concentrate din fructe de pădure asupra calității a probelor de cremă de brânză în raport cu PM cu coloranți sintetici	218
Tabelul 7.7.	Influența duratei de păstrare asupra calității a probelor de cremă de brânză cu extracte hidroalcoolice concentrate din fructe de pădure în raport cu PM cu coloranții sintetici	220
Tabelul 7.8.	Parametrii cromatici CIELab și AA a probelor de cremă de brânză cu extracte hidroalcoolice concentrate din fructe de pădure în raport cu PM cu coloranții sintetici	221
Tabelul 7.9.	Influența extractelor liposolubile din fructe de pădure asupra calității a probelor de cremă de brânză în raport cu PMt	223
Tabelul 7.10.	Influența duratei de păstrare asupra calității a probelor de cremă de brânză cu extracte liposolubile din fructe de pădure în raport cu PMt	224
Tabelul 7.11.	Parametrii cromatici CIELab și AA a probelor de cremă de brânză cu extracte concentrate din fructe de pădure în raport cu PMt	225

LISTA FIGURILOR

Fig. 1.1.	Reprezentarea schematică a mecanismului de extracție	40
Fig. 1.2.	Explodarea bulei de cavitație și eliberarea CBA din matricea vegetală în solvent	45
Fig. 2.1.	Schema-bloc a unui sistem de realizarea extracției CBA în PEF	59
Fig. 2.2.	Sistem de aparate pentru realizarea extracției CBA în PEF	59
Fig. 2.3.	Aparat pentru realizarea extracției prin MAE	60
Fig. 3.1.	Determinarea caracteristicilor de extracție a CSUH din pudră de cătină în apă: a) cinetica procesului de extragere a CSUH; b) dependența conținutului și gradului de extracție a CSUH de hidromodul; c) dependența logaritmului concentrației și gradului de extracție a CSUH de hidromodulul aplicat	73
Fig. 3.2.	Comparația datelor experimentale cu datele de aproximare folosind modelul Peleg, Page și de putere pentru descrierea procesului de extracție în sisteme solid-lichid a CSUH din pudre vegetale la H_{optim} : a) 12 - cătină; b) 14 - măceșe; c) 14 - scorușe; d) 20 - păducel; e) 14 - aronia; f) 8 - tescovină de struguri	76
Fig. 3.3.	Influența concentrației EtOH asupra CTP în extracte din fructe de pădure: a) cătină; b) măceș; c) scoruș; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri	78
Fig. 3.4.	Structurile chimice ale fenolilor	79
Fig. 3.5.	Influența concentrației EtOH asupra CTA: a) din fructe de aronia; b) tescovină de struguri	83
Fig. 3.6.	Influența concentrației EtOH asupra CT din tescovina de struguri	84
Fig. 3.7.	Evoluția AA în mediu acid și alcalin, determinate după teste DPPH și HPSA în funcție de concentrația soluției EtOH în extracte din fructe de cătină	87
Fig. 3.8.	Analiza informației mutuale privind influența CSE asupra CTP, CTA, CT și AA în extractele din tescovina de struguri	89
Fig. 3.9.	Analiza de corelație canonică privind stabilirea modelului matematic cu relații dintre conținutul de CBA și AA în extractele de tescovina de struguri: a) prima bază invariantă; b) a doua bază invariantă; c) a treia bază invariantă	90
Fig. 3.10.	Influența temperaturii asupra randamentului de extracție a CTP în funcție de concentrația soluțiilor EtOH: a) cătină; b) măceșe; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri	93
Fig. 3.11.	Mecanisme posibile de degradare termică a antocienilor	96
Fig. 3.12.	Influența t asupra AA ai extractelor în funcție de concentrația soluțiilor EtOH: a) cătină; b) măceșe; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri	98
Fig. 3.13.	Corelația dintre CTP și AA ai extractelor: a) cătină; b) măceșe; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri	99
Fig. 3.14.	Reprezentarea nuanței culorilor extractelor conform sistemului CIELab: 1- cătină; 2-măceșe; 3-scorușe; 4-păducel; 5-aronia; 6-tescovină de struguri	106
Fig. 3.15.	Model matematic pentru valorile CTP în extractele de tescovina de struguri, la diferite temperaturi și la concentrații diferite ale soluției EtOH, pe baza funcțiilor spline cubice	107
Fig. 3.16.	Coeficienții modelului matematic pentru valorile CTP în extractele de tescovina de struguri la diferite temperaturi și concentrații ale soluției EtOH, pe baza funcțiilor spline cubice: a) coeficientul c_{1i} ; b) coeficientul c_{2i} ; c) coeficientul c_{3i} ; d) coeficientul c_{4i}	108
Fig. 3.17.	Analiza informației mutuale privind influența t extracției asupra CTP, CTA, CT și AA în extractele vegetale: a) cătină; b) măceșe; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri	109

Fig. 3.18.	Analiza de corelație canonică, stabilirea modelului matematic cu relații între conținutul de CBA, temperatura, concentrația soluției EtOH și activitatea antioxidantă în extractele de tescovina de struguri	110
Fig. 3.19.	Spectrele de absorbție UV-Vis ai extractelor liposolubile din fructe de pădure și a uleiului de floarea-soarelui în funcție de temperatura: a) cătină; b) măceș	111
Fig. 3.20.	Spectrele de absorbție IR ai extractelor liposolubile din fructe de cătină în funcție de temperatura de extracție	112
Fig. 3.21.	Spectrele de absorbție IR ai extractelor liposolubile din fructe de măceș în funcție de temperatura de extracție	113
Fig. 3.22.	Influența temperaturii de extracție asupra conținutului de carotenoide și AA în extracte liposolubile din fructe de cătină și măceș	114
Fig. 3.23.	Corelația dintre CTC și AA în extractele liposolubile: a) cătină și b) măceșe.	115
Fig. 3.24.	Reprezentarea nuanței culorilor uleiului de floarea-soarelui și extractelor uleioase din fructe de pădure conform sistemului CIELab: 1- uleiul de floarea-soarelui; 2- cătină; 3- măceș	116
Fig. 3.25.	Modificarea conținutului de carotenoide individuale și AA în extractele uleioase din fructe de cătină (a) și măceș (b) în timpul păstrării	120
Fig. 3.26.	Schema probabilă de degradare a carotenoidelor în alimente	120
Fig. 3.27.	Corelația dintre CTC și AA în extractele uleioase din fructe de cătină și de măceș în timpul păstrării	122
Fig. 3.28.	Modificarea parametrilor cromatici CIELab în extractele uleioase de cătină și măceșe în timpul păstrării (cifre cu prim sunt pentru extracte de măceșe și fără prim pentru extracte de cătină): 1 și 1' - etapa inițială; 2 și 2' - peste 6 luni; 3 și 3' peste 12 luni	123
Fig. 3.29.	Model matematic fuzzy generalizat $IP=f(t, IA)$ pentru uleiul de floarea soarelui, extracte de cătină și măceșe: reprezentare seturi fuzzy triunghiulare (6 și 6)	124
Fig. 3.30.	Model matematic fuzzy generalizat $IP=f(t, IA)$ pentru uleiul de floarea soarelui, extracte de cătină și măceșe: valori experimentale și suprafața de calcul	124
Fig. 3.31.	Model matematic fuzzy generalizat $IP=f(t, IA)$ pentru uleiul de floarea soarelui, extracte de cătină și măceșe: a) ponderile seturilor fuzzy; b) coeficienții modelului; c) parametrul IP, valori experimentale și din modelul fuzzy	125
Fig. 3.32.	Analiza informațională privind influența duratei de păstrare asupra indicilor fizico-chimici de calitate și AA ai extractelor uleioase: a) cătină; b) măceșe; c) ulei de floare soarelui	125
Fig. 4.1.	Influența parametrilor PEF și a temperaturii de extracție asupra randamentului de CT (a), AA (b) și corelația între acești doi parametri (c); extracte din semințe de struguri (H=8, EtOH 60% (v/v))	128
Fig. 4.2.	Influența t, n și U asupra CT în semințe de struguri utilizând analiza de sensibilitate prin indicele Sobol de ordinul I: a) la 30°C; b) la 65°C	131
Fig. 4.3.	Influența t, n și U asupra AA în semințe de struguri utilizând analiza de sensibilitate prin indicele Sobol de ordinul I: a) la 30 °C; b) la 65 °C	131
Fig. 4.4.	CTP extrași din pudre vegetale prin MAE, în funcție de concentrația solventului EtOH și temperaturii de extracție: a) cătină; b) măceșe; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri	132
Fig. 4.5.	Evoluția AA în extracte din pudre vegetale, obținute prin MAE în funcție de concentrațiile soluțiilor EtOH și temperaturii de extracție: a) cătină; b)	135

	măceșe; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri	
Fig. 4.6.	Nuanța culorilor extractelor obținute prin MAE la concentrația EtOH 60% (v/v), temperatura de extracție 65 °C, conform sistemului CIELab: 1-cătină; 2-măceșe; 3-scorușe; 4-păducel; 5-aronia; 6-tescovină de struguri	139
Fig. 4.7.	Variația CBA și AA ai extractelor din fructe de pădure și tescovină de struguri în funcție de durata de UAE și temperatura de extracție: a) CTP; b) CTA; c) AA	142
Fig. 4.8.	Reprezentarea nuanței culorilor extractelor vegetale obținute în condiții optime de UAE conform sistemului CIELab: 1- cătină; 2-măceșe; 3-păducel; 4-aronia; 5-tescovină de struguri	145
Fig. 4.9	Influența temperaturii de tratare a probelor asupra CTC (a) și CTP (b) extrași prin UAE	146
Fig. 4.10.	Influența t de tratare a pudrelor asupra AA ai extractelor hidroetanolice, determinate prin testele DPPH (a) și prin stabilizarea nanoparticulelor de Ag (b)	148
Fig. 4.11.	Corelația dintre CTP-AA, determinată prin testul DPPH în extracte din fructe de pădure: a) cătină; b) măceș; c) scoruș	150
Fig. 4.12.	Corelația între CTP-AA, determinată prin stabilizarea nano-particulelor de Ag în extracte din fructe de pădure: a) cătină; b) măceș; c) scoruș	150
Fig. 5.1.	Variația AA în funcție de modificarea pH-ului în extractele vegetale: a) măceșe; b) cătină; c) aronia; d) tescovină de struguri	155
Fig. 5.2.	Reprezentarea nuanței culorilor ai extractelor vegetale din fructe de aronia (a) și de tescovina de struguri (b) la modificarea pH-ului	158
Fig. 5.3.	Influența pH asupra structurii și culorii a antocienilor	159
Fig. 5.4.	Analiza informațională privind influența pH asupra parametrilor CIELab și AA în extractele vegetale: a) cătină; b) măceșe; c) aronia; d) tescovină de struguri	161
Fig. 5.5.	Reprezentarea nuanței culorilor ai extractelor din tescovina de struguri la diferite concentrații ionilor metalice Ca ²⁺ : M - proba-control; 1 – Ca ²⁺ 0,001 M; 2 – Ca ²⁺ 0,01 M; 3 – Ca ²⁺ 0,1 M	164
Fig. 5.6.	Efectul ionilor metalici de Na ⁺ , K ⁺ și Ca ²⁺ la diferite concentrații asupra AA în extractele hidroalcoolice: a) de aronia; b) de tescovina de struguri	164
Fig. 5.7.	Activitatea antimicrobiană a diferitor tipuri de pudră vegetală asupra tulpinii de <i>S. aureus</i> : 1- păducel; 3- măceșe; 4 - aronia; 5- cătină; 6- tescovină de struguri	168
Fig. 5.8.	Activitatea antimicrobiană a pudrei de măceșe asupra tulpinilor de <i>Escherichia coli</i> (a) și <i>Klebsiella pneumonia</i> (b)	169
Fig. 5.9.	Activitatea antimicrobiană a pudrei de păducel asupra tulpinilor de <i>Escherichia coli</i> (a) și <i>Klebsiella pneumonia</i> (b)	169
Fig. 5.10.	Bioaccesibilitatea carotenoidelor din fructe de cătină, măceș și scoruș	171
Fig. 6.1.	Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol privind influența concentrației pudrelor de măceșe (a) și de aronia (b) asupra calității glutenului din făină de grâu, P≤0,05	177
Fig. 6.2.	Reacția ipotetică de oxidare a proteinelor (Pr1 și Pr2) din făina de grâu, care conduce la modificarea proprietăților reologice ale aluatului (Bordei, 2005)	179
Fig. 6.3.	Mecanismul enzimatic ipotetic de oxidarea a grupărilor sulfhidril a proteinelor în prezența acidului ascorbic (Tsen, 1965)	179
Fig. 6.4.	Mecanismul nonenzimatic de oxidarea a grupărilor sulfhidril a proteinelor în prezența acidului ascorbic (Nakamura și Kurata, 1997)	180
Fig. 6.5.	Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol privind influența concentrației	181

	pudrei de măceșe (a) și de aronia (b) asupra caracteristicilor reologice ale aluatului, $P \leq 0,05$	
Fig. 6.6.	Probe de paste făinoase fără (a) și cu adaos din fructe de aronia (b) și de măceș (c) la concentrația optimă de 3%	184
Fig. 6.7.	AA (% DPPH inhibat) determinată în condițiile digestiei gastrice <i>in vitro</i> a pastelor făinoase fierte	187
Fig. 6.8.	Analiza de sensibilitate prin indicii Sobol privind influența concentrației pudrelor de măceșe (a) și de aronia (b) asupra calității și AA a pastelor făinoase	187
Fig. 6.9.	Aspectul bomboanelor de tip jeleu cu extracte vegetale în raport cu PM	196
Fig. 6.10.	Reprezentarea nuanței culorilor a jeleurilor cu extracte vegetale la concentrații 1; 1,5; 2 și 3% f.m.p.: a) cu cătină (C1; C2; C3) și cu măceșe (M1; M2; M3); b) cu aronia (A1; A1,5; A2); c) cu tescovina de struguri (T1; T1,5; T2)	202
Fig. 6.11.	Aspectul maselor de cofetărie testate: PM - proba-martor; PEA – proba cu extract de aronia; PEC – proba cu extract de cătină; PEPA – proba cu extract și cu pudră de aronia; PEPC – proba cu extract și cu pudră de cătină	204
Fig. 6.12.	Modificarea nuanței culorilor a maselor de cofetărie în timpul păstrării: a) în prima zi de la producere; b) în a cincizeca zi de la producere. 1 și 1' -PM; 2 și 2' - PEA; 3 și 3' - PEC; 4 și 4' - PEPA; 5 și 5' - PEPC	208
Fig. 7.1.	Influența diferitor concentrații de extract de aronia asupra efectului bactericid <i>L. monocytogenes</i> în iaurt	216
Fig. A1.1.	Determinarea caracteristicilor de extracție a CSUH din pudră de măceșe în apă: a) cinetica procesului de extragere a CSUH; b) dependența conținutului și gradului de extracție a CSUH de hidromodul; c) dependența logaritmului concentrației și gradului de extracție a CSUH de hidromodulul aplicat	256
Fig. A1.2.	Determinarea caracteristicilor de extracție a CSUH din pudră de scorușe în apă: a) cinetica procesului de extragere a CSUH; b) dependența conținutului și gradului de extracție a CSUH de hidromodul; c) dependența logaritmului concentrației și gradului de extracție a CSUH de hidromodulul aplicat	257
Fig. A1.3.	Determinarea caracteristicilor de extracție a CSUH din pudră de păducel în apă: a) cinetica procesului de extragere a CSUH; b) dependența conținutului și gradului de extracție a CSUH de hidromodul; c) dependența logaritmului concentrației și gradului de extracție a CSUH de hidromodulul aplicat	258
Fig. A1.4.	Determinarea caracteristicilor de extracție a CSUH din pudră de aronia în apă: a) cinetica procesului de extragere a CSUH; b) dependența conținutului și gradului de extracție a CSUH de hidromodul; c) dependența logaritmului concentrației și gradului de extracție a CSUH de hidromodulul aplicat	259
Fig. A1.5.	Determinarea caracteristicilor de extracție a CSUH din pudră de tescovina de struguri în apă: a) cinetica procesului de extragere a CSUH; b) dependența conținutului și gradului de extracție a CSUH de hidromodul; c) dependența logaritmului concentrației și gradului de extracție a CSUH de hidromodulul aplicat	260
Fig. A2.1.	Evoluția AA în mediu acid și alcalin, determinate după teste DPPH și HPSA în funcție de concentrația soluției etanolice în extracte din fructe de măceș	261
Fig. A2.2.	Evoluția AA în mediu acid și alcalin, determinate după teste DPPH și HPSA în funcție de concentrația soluției etanolice în extracte din fructe de scoruș	261
Fig. A2.3.	Evoluția AA în mediu acid și alcalin, determinate după teste DPPH și HPSA în funcție de concentrația soluției etanolice în extracte din fructe de păducel	262
Fig. A2.4.	Evoluția AA în mediu acid și alcalin, determinate după teste DPPH și HPSA	262

	în funcție de concentrația soluției etanolice în extracte din fructe de aronia	
Fig. A2.5.	Evoluția AA în mediu acid și alcalin, determinate după teste DPPH și HPSA în funcție de concentrația soluției etanolice în extracte din tescovina de struguri	263
Fig. A3.1.	Analiza informației mutuale privind influența CSE asupra conținutului de CBA și AA în extractele din fructe de pădure: a) cătină; b) măceș; c) scoruș; d) păducel; e) aronia	264
Fig. A4.1.	Influența temperaturii asupra randamentului de extracție a flavonoidelor în funcție de concentrația soluțiilor etanolice: a) cătină; b) măceș; c) scoruș; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri	265
Fig. A4.2.	Influența temperaturii asupra randamentului de extracție a taninurilor în funcție de concentrația soluțiilor etanolice: a) cătină; b) măceș; c) scoruș; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri	266
Fig. A4.3.	Influența temperaturii asupra randamentului de extracție a antocienilor în funcție de concentrația soluțiilor etanolice: a) aronia; b) tescovină de struguri	266
Fig. A4.4.	Corelația dintre CTA și AA ai extractelor: a) aronia; b) tescovină de struguri	267
Fig. A4.5.	Corelația dintre CTF și AA ai extractelor: a) cătină; b) măceș; c) scoruș; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri	267
Fig. A4.6.	Corelația dintre CT și AA ai extractelor: a) cătină; b) măceș; c) scoruș; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri	268
Fig. A5.1.	Evoluția randamentului a CTF extrase din pudre vegetale prin MAE, în funcție de concentrațiile soluțiilor EtOH și temperaturii de extracție: a) cătină; b) măceș; c) scoruș; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri	269
Fig. A5.2.	Evoluția randamentului a CT, extrași din pudrele vegetale prin MAE, în funcție de concentrațiile soluțiilor etanolice și temperaturilor de extracție: a) cătină; b) măceș; c) scoruș; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri	270
Fig. A5.3.	Evoluția randamentului a CTA, extrași din pudre vegetale prin MAE, în funcție de concentrațiile soluțiilor EtOH și temperaturii de extracție: a) aronia; b) tescovină de struguri	270
Fig. A6.1.	Schema-bloc de fabricare a pastelor făinoase cu adaos de pudre de vegetale	271
Fig. A6.2.	Schema-bloc de fabricare a siropului cu extracte din fructe de pădure pentru glazurarea turtelor	271
Fig. A6.3.	Schema-bloc de fabricare a turtelor dulci glazurate cu pudre și extracte din fructe de pădure	272
Fig. A7.1.	Schema-bloc de fabricare a jeleurilor cu extracte din fructe de pădure și tescovina de struguri	273
Fig. A7.2.	Schema-bloc de fabricare a maselor de cofetărie cu extracte și pudre din fructe de aronia și de cătină	273
Fig. A8.1.	Schema-bloc de fabricare a iaurtului cu extracte din fructe de pădure	274
Fig. A8.2.	Schema-bloc de fabricare a cremei de brânză cu extracte din fructe de pădure	274

LISTA ABREVIERELOR

ΔH_{vap}	entalpia de vaporizare, J.
Ac	aciditate, grade.
a*	componenta roșu/verde.
AA	activitate antioxidantă.
AAE	echivalenți de acid ascorbic.
AAM	activitate antimicrobiană.
AASH	activitate antioxidantă a substanțelor hidrosolubile.
ABTS	2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonic).
Al	alcalinitate, %.
a _w	activitate apei, u.c.
b*	componenta galben/albastru.
C	concentrație, %.
C*	cromaticitate.
CBA	compuși biologic activi.
CIELab	spațiu tridimensional de reprezentare a culorilor.
CMB	concentrație minimă bactericidă.
CMi	concentrație minimă inhibitoare.
CSE	concentrația soluției etanolice.
CSU	conținut de substanță uscată în apă de fierbere, %.
CSUH	conținut de substanță uscată hidrosolubilă, %.
CT	conținut de taninuri, mg TAEg ⁻¹ s.u.
CTA	conținut total de antocieni, mg MEg ⁻¹ s.u.
CTC	conținut total de carotenoide, mg100 ⁻¹ g ⁻¹ s.u.
CTF	conținut total de flavonoide, mg GAEg ⁻¹ s.u.
CTP	conținut total de polifenoli, mg GAEg ⁻¹ s.u.
CU	conținut de umiditate, %.
CV	creștere în volum la fierbere, %.
DC	dione conjugate, μmolg ⁻¹ .
DF	durata de fierbere, min.
DPPH	2,2-diphenil-1-picrilhidrazil.
DPPHAC	activitate antioxidantă DPPH în mediu acid.
DPPHAL	activitate antioxidantă DPPH în mediu alcalin.
ECG	epicatehină galat.
E _{coh}	energie de coeziune, J.
EGC	epigallocatechină.
EGCG	epigallocatechină galat.
E _h	aport de legătura de hidrogen, Jmol ⁻¹
EtOH	alcool etilic
f.m.f.	față de masa făinii de frâu.
f.m.p.	față de masa produsului.
f.m.s.	față de masa siropului.
F _d	atracție grupului molar de dispersie, J ^{1/2} cm ^{3/2} mol ⁻¹ .

FMPS	fracție masică de produse sparte, %.
FMSR	fracție masică a substanțelor reducătoare, %.
FMSU	fracție masică a substanțelor uscate, %.
FMU	fracție masică de umiditate, %.
F_p	atracție molară a grupului polar, $J^{1/2}cm^{3/2}mol^{-1}$
G	grad de extracție, %.
GAE	echivalenți de acid galic (eng. <i>gallic acids equivalents</i>).
H	hidromodul.
H°	unghiul de nuanță.
HPLC	cromatografie de lichide de înaltă performanță (eng. <i>High performance liquid chromatography</i>).
HPLC-PAD	Cromatografie lichidă de înaltă performanță cu detector amperometric pulsat (eng. <i>High-performance Liquid Chromatography with Pulsed Amperometric Detector</i>)
HPSA	capacitate de inhibare a peroxidului de hidrogen (eng. <i>Hydrogen Peroxide Scavenging Activity</i>).
HPSAAC	activitate antioxidantă HPSA în mediu acid.
HPSAAL	activitate antioxidantă HPSA în mediu alcalin.
I	indice de îmbibare, %.
IA	indice de aciditate, $mg\ KOHg^{-1}$
IG	indice de umflare, $cm^{3/2}$.
IP	indice de peroxid, $mmol\ O_2kg^{-1}$.
IpA	indice de <i>p</i> -anisidina, u.c.
IR	infraroșie.
L	extensibilitate, mm.
L*	luminozitate.
LDL	lipoproteină cu densitate joasă (eng. <i>low-density lipoprotein</i>).
MAE	extracția asistată de microunde (eng. <i>Microwave assisted extraction</i>).
ME	echivalenți de glicozidă de malvidol (eng. <i>Malvidol glycoside equivalents</i>).
N	număr de impulsuri.
NTG	număr total de germene.
$O_2^{\bullet -}$	anion-superoxid radical.
OMS	Organizația Mondială a Sănătății.
ONU	Organizația Națiunilor Unite.
P	presiune maximă, mm.
PAC B1	procianidină B1.
PCL	test fotochimiluminiscent (eng. <i>Photochemiluminescence test</i>).
PEF	câmp electric pulsatoriu (eng. <i>Pulsed Electric Field</i>).
pH	aciditate activă.
PM	proba-martor.
PMA	proba-martor cu azorubină.
PMT	proba-martor cu tartrazină.
PT	punctaj totalizat organoleptic.

R	constanta universală a gazului ideal, $\text{Jmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
R^2	coeficient de determinare.
RM	Republica Moldova.
RMSE	eroarea rădăcinii medii pătrată.
RP-HPLC	cromatografie de lichide de înaltă performanță cu fază inversă (eng. <i>Reversed-phase high-performance liquid chromatography</i>).
SPH	solubilitatea parametrilor Hansen.
T	temperatura absolută, K.
T	temperatură, °C
TAE	echivalenți de acid tanic (eng. <i>Tannic acid equivalents</i>).
TC	triene conjugate, μmolg^{-1} .
TE	echivalenți trolox (eng. <i>Trolox equivalents</i>).
U	tensiune curentului electric, V.
U	umiditate, %.
UAE	extracția asistată de ultrasunete (eng. <i>Ultrasonication assisted extraction</i>).
UV/Vis	ultraviolet-vizibil.
V_m	volum molar, $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$.
W	energie de deformare, 10^{-4} J.
Δ	deformație.
δ_d	forță de dispersie atomică $\text{MPa}^{1/2}$.
ΔE^*	diferență globală de culoare.
δ_h	forță de rupere a legăturilor de hidrogen, $\text{MPa}^{1/2}$.
δ_p	forță de interacțiune polară, $\text{MPa}^{1/2}$.
δ_t	parametru de solubilitate totală, $\text{MPa}^{1/2}$.
λ_{max}	lungime maximă de undă, nm.
N	vibrație.
T	timp, min.

INTRODUCERE

Motivația alegerii subiectului. Problema asigurării cu alimentele a fost una dintre problemele globale la toate etapele dezvoltării societății umane. Nu și-a pierdut relevanța și în prezent, deoarece alimentația este un factor important care determină sănătatea populației. Potrivit experților OMS, starea sănătății umane este determinată în proporție de 50% de stilul individual de viață; 20% - de condițiile de mediu; alte 20% - de ereditate și doar 10% de serviciile medicale, rolul principal revenind modului individual de viață și în special alimentației (Zabodalova, 2015).

În prezent, alimentele sunt fabricate prin tehnologii și procedee avansate, care asigură o conservabilitate pe o perioadă îndelungată, cu proprietăți senzoriale atractive, conținând cantități sporite de vitamine obținute pe cale artificială. Problema utilizării aditivilor alimentari de sinteză prezintă una dintre efectele nefavorabile ale progresului în industria chimică, deoarece, practic nu există produse alimentare industriale fără coloranți, antioxidanți, conservanți, amelioratori, etc. Legislația în vigoare stabilește doza admisă de aditiv alimentar pe unitate de produs și alimentele în care poate fi utilizat, dar polivalența componentelor de bază și auxiliare sporesc posibilitatea folosirii unui sortiment mai mare de aditivi, fără a lua în considerare efectul sinergetic al acestora în asocieri multiple.

Modificarea compoziției produselor alimentare prin introducerea unui număr mare de aditivi alimentari poate avea un impact profund asupra echilibrului biochimic unic al organismului consumatorului (Inetianbor și alții, 2015). În acest context, apare o mare necesitate de elaborare a produselor alimentare funcționale. *”Un aliment se consideră funcțional dacă în mod satisfăcător influențează benefic una sau mai multe funcții-țintă în organism, dincolo de efectele nutriționale adecvate astfel, încât să fie relevant fie pentru o stare îmbunătățită de sănătate, bunăstare sau reducerea riscului de îmbolnăvire”* (Diplock și alții, 2019). Alimentele funcționale se clasifică în funcție de grupul alimentar din care fac parte (produse cerealiere, cofetărie, lactate etc.); de bolile pe care pot să le prevină sau să le atenueze (cancerul, diabetul etc.); de efectele fiziologice (activitate antitumorală, digestie, imunologie etc.), de categoria compușilor biologic activi (CBA) (antioxidanți, vitamine, probiotice, lipide etc.), de proprietățile fizico-chimice, senzoriale sau de procesele utilizate la producerea lor (uscare, înghețare etc.) (Juvan și alții, 2005).

Actualitatea și importanța temei abordate. Conceptul de alimente funcționale a fost inițial promovat în 1984 de către oamenii de știință din Japonia care au studiat relațiile dintre nutriție, satisfacția senzorială, fortificarea și modularea sistemelor fiziologice (Siro și alții, 2008). Specialiștii din Europa și Statele Unite au observat că alimentele funcționale, pe lângă faptul că pot reduce costurile de fortificare a sănătății populației în curs de îmbătrânire, prezintă și un potențial comercial

pentru industria alimentară (Tufarelli și Laudadio, 2016). Japonia deține 39,2% din piața mondială de fabricare a alimentelor funcționale, Statele Unite – 31,1%, cinci țări europene (Spania, Italia, Germania, Franța și Marea Britanie) – 29,7% (Lisitsyn și alții, 2018). De asemenea, în aceste țări sunt realizate programe naționale orientate spre îmbunătățirea sănătății populației prin elaborarea și fabricarea ingredientelor alimentare, care corectează compoziția biochimică a alimentelor pentru consumul curent (Bobreneva, 2012). În prezent, piața mondială de consum a alimentelor funcționale este formată din produse lactate 50 – 65%, făinoase 9 – 10%, băuturi funcționale 3 – 5% și altor produse alimentare 20 – 25%. Se atestă o creștere anuală de 5 – 40% pentru consumul anumitor tipuri de alimente funcționale (Donchenko, 2018). Astfel, există o creștere constantă a interesului pentru utilizarea ingredientelor vegetale în realizarea alimentelor funcționale.

Problema alimentelor funcționale cu CBA de origine naturală, utilizați pe post de coloranți naturali, antioxidanți și conservanți, este foarte actuală în industria alimentară. În prezent, se cunoaște că anumiți aditivi alimentari sintetici pot provoca probleme de sănătate imediate sau pe termen lung, atunci când sunt consumați pentru perioade lungi de timp: diferite alergii și stări cum ar fi hiperactivitate și tulburare cu deficit de atenție unor persoane care sunt sensibile la substanțele chimice specifice (McCann și alții, 2007). Alimentele care conțin aditivi pot cauza astm, febra fânului și anumite reacții cum ar fi erupțiile cutanate, vărsături, dureri de cap, piept strâns, urticarie și agravarea eczemei (Borzelleca și Hallagan, 1988; Ghendov-Moșanu, 2018).

Substituirea aditivilor sintetici cu compuși de origine naturală obținuți din fructe de cătină, măceș, scoruș, păducel, aronia și tescovina de struguri în produse alimentare este actuală. Cercetările efectuate *in vivo* și *in vitro* au demonstrat că CBA din aceasta materie vegetală au diferite efecte pozitive asupra sănătății consumatorilor și se caracterizează printr-un spectru larg de efecte farmacologice: imunomodulatoare, antiinflamatorie, antidiabetice, antiaterogenă etc. (Ghendov-Moșanu, 2018). Spre deosebire de coloranții sintetici, pigmentii naturali sunt sensibili la factori chimici și fizici, necesită să fie stabiliți, astfel, prezentând o problemă strategică. Procedurile neconvenționale de extracție a CBA de origine vegetală, cu păstrarea funcționalității și îmbunătățirea biodisponibilității, vor permite obținerea unei game largi de coloranți naturali pentru industria alimentară și constituie o bază pentru creșterea economică durabilă. Activitatea antioxidantă și microbiostatică ai extractelor vegetale, bogate în polifenoli și carotenoide, reprezintă o sursă promițătoare de soluții alternative pentru utilizarea lor în scopul substituirii anumitor antioxidanți și conservanți alimentari de origine sintetică.

Elaborarea și implementarea unor tehnologii de fabricare a alimentelor funcționale cu CBA din resursele naturale răspândite în Republica Moldova, dar și a unor subproduse ale industriei alimentare pe post de coloranți, antioxidanți și conservanți este foarte actuală, deoarece

contribuie la diminuarea stresului oxidativ și a alergiilor nutriționale prin integrarea conceptului de alimentație optimizată și sporirea competitivității întreprinderilor locale.

Scopul și obiectivele cercetării. Lucrarea se înscrie în conceptul de bază al bioeconomiei circulare, în strategia FAO/OMS de reducere a pierderilor de materie primă și în programul de nutriție umană al ONU privind elaborarea și implementarea alimentelor funcționale cu componenți bioactivi naturali, care constituie o cale de sporire a siguranței și calității alimentelor, punct de reper în alimentația optimizată.

Obiectivul general al lucrării de față constă în stabilirea principiilor teoretice și practice de obținere și stabilizare a unor coloranți, antioxidanți și conservanți de origine naturală prin elucidarea transformărilor chimice, fizico-chimice și biochimice care au loc în condiții de extracție, păstrare și la adăugarea materiei vegetale în produse alimentare, cu formularea tehnologiei unor alimente funcționale.

Pentru realizarea scopului au fost preconizate următoarele **obiective operaționale**:

1. Cercetări teoretice și experimentale privind determinarea hidromodulului optim pentru extragerea complexului hidrosolubil, care permite obținerea extractelor vegetale cu un conținut majorat de CBA și consum optim de solvent. Aplicarea modelelor matematice empirice pentru descrierea cineticii procesului de extracție a complexului hidrosolubil din pudre vegetale.

2. Elucidarea influenței condițiilor de extracție (compoziției solventului și a temperaturii) asupra randamentului CBA din fructe de pădure și tescovina de struguri, activității antioxidante determinate prin teste PCL, DPPH și HPSA și parametrilor cromatici CIELab, în scopul elaborării tehnologiilor de fabricare a unor alimente funcționale autohtone. Identificarea și cuantificarea polifenolilor, antocianilor și acizilor organici în extractele hidroalcoolice. Aplicarea analizei informației mutuale, de corelație canonică și funcții spline pentru determinarea influenței condițiilor de extracție asupra parametrilor analizați și dependența dintre CBA și AA.

3. Cercetări teoretice și experimentale privind influența condițiilor de extracție a complexului liposolubil din fructe de cătină și măceș și a duratei de păstrare asupra dinamicii acumulării produșilor primari și secundari ai oxidării lipidice, conținutului de pigmenții carotenoidici, indicilor fizico-chimici de calitate, activității antioxidante și parametrilor cromatici CIELab ai extractelor liposolubile. Aplicarea analizei informației mutuale și mulțimilor fuzzy pentru stabilirea influenței duratei de păstrare asupra indicilor fizico-chimici de calitate și AA a extractelor liposolubile.

4. Aprecierea influenței diferitor tehnici de „*extracții verzi*”, în special a câmpului electric pulsatoriu (PEF), extracție asistată de microunde (MAE) și extracție asistată de ultrasunete (UAE) asupra randamentului de recuperare a CBA, activității antioxidante și

parametrilor cromatici CIELab în extractele vegetale. Apelarea la analiza de sensibilitate (indicele Sobol de ordinul I) pentru a determina nivelul de influență a diferitor condiții de extracție (PEF, MAE, UAE, C și t) asupra randamentului CBA și AA în extractele vegetale.

5. Evaluarea influenței tratărilor termice (congelării și diferitor condiții de uscare) a fructelor de cătină, măceș și scoruș asupra randamentului CBA și AA în extractele obținute prin UAE. Identificarea și cuantificarea carotenoidelor în extractele nesaponificate și saponificate din pulpele congelate de fructe de cătină, măceș și scoruș prin RP-HPLC.

6. Cercetări teoretice și experimentale privind influența pH asupra stabilității culorii pigmentilor, evaluarea parametrilor cromatici CIELab și AA în extractele hidroalcoolice din cătină, măceș, aronia și tescovină de struguri cu scopul determinării interacțiunilor CBA – matrice în timpul procesării alimentelor.

6. Aprecierea efectului ionilor metalici prezenți în medii alimentare asupra stabilității culorii și AA ai extractelor de antocieni din fructe de aronia și tescovină de struguri în vederea aplicării lor în formularea alimentelor funcționale pentru substituirea coloranților sintetici.

7. Cercetarea activității antimicrobiene (AAM) și determinarea concentrației minime inhibitorii (CMI), a concentrației minime bactericide (CMB) și a efectului bactericid a pudrelor vegetale din fructe de cătină, măceș, păducel, aronia și tescovina de struguri asupra microorganismelor patogene Gram-pozitive - *Staphylococcus aureus* și Gram-negative: *Escherichia coli* și *Klebsiella pneumoniae* cu scopul substituirii conservanților de sinteză în formularea unor alimente funcționale.

8. Aprecierea *in vitro* a bioaccesibilității carotenoidelor și profilului lor individual în extracte de cătină, măceș și scoruș în vederea identificării matricelor alimentare promițătoare pentru eliberarea carotenoidelor, a condițiilor de procesare și păstrare a produselor alimentare.

9. Determinarea parametrilor tehnologici și optimizarea procedeelelor de adăugare a extractelor și pudrelor vegetale în formularea unor alimente funcționale.

10. Aprecierea influenței adăugării extractelor și pudrelor vegetale asupra indicatorilor de calitate, parametrilor cromatici și activității antioxidante *in vitro* în alimentele elaborate și evoluția lor în timpul pastrării.

Ipoteza de cercetare. *Plantele și derivații acestora conțin o mare varietate de metaboliți secundari care pot fi extrași cu menținerea funcționalității și ameliorarea bioaccesibilității lor. Aceștia se caracterizează prin capacitate importantă de colorare, prin activitate antioxidantă sporită, fiind capabili de a inhiba radicalii liberi în procese oxidative, dar și prin activitate antimicrobiană, manifestată prin stagnarea dezvoltării microorganismelor patogene care cauzează*

alterarea alimentelor. Respectiv, unii dintre acești CBA pot fi recomandați în formularea alimentelor funcționale pentru substituirea aditivilor sintetici (coloranți, antioxidanți și conservanți).

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese. Pentru realizarea lucrării au fost aplicate metode fizico-chimice tradiționale și netriviale, precum extracția în PEF, MAE și UAE. Pentru caracterizarea componenței extractelor au fost aplicate: spectroscopia UV/Vis, IR, HPLC (separarea polifenolilor, antocienelor), RP-HPLC (identificarea carotenoidelor) și metoda de electroforeză capilară (cuantificarea acizilor organici). Capacitatea antioxidantă a fost determinată atât pentru extractele obținute (metode DPPH, HPSA, PCL, ABTS, cu stabilizarea nanoparticulelor de Ag), cât și pentru produsele alimentare elaborate (*in situ*). Au fost aplicate metode de analiză microbiologică, conform protocoalelor experimentale adecvate cercetărilor cu implicarea microorganismelor patogene (*Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*). Pentru cercetări *in situ*, pe matrice alimentare au fost utilizate metode senzoriale, fizico-chimice, reologice, microbiologice, spectroscopia UV/Vis și HPLC.

Importanța teoretică și inovația științifică a lucrării: pentru prima dată au fost examinate toate etapele de obținere și stabilizare a CBA din fructe de pădure autohtone și tescovină de struguri cu utilizarea metaboliților secundari din materia vegetală cu proprietăți de colorare, antioxidante și antimicrobiene pentru substituirea coloranților, antioxidanților și conservanților de origine sintetică în formularea unor alimente funcționale (produse făinoase, zaharoase și din lapte). Aceasta problemă a fost soluționată prin realizarea următoarelor cercetări:

- pentru prima dată a fost determinat hidromodulul optim pentru extracția CBA hidrosolubili din fructe de cătină, măceș, păducel, scoruș, aronia și tescovina de struguri de origine autohtonă și au fost aplicate modelele empirice Peleg, Page și de putere pentru optimizarea procesului de extracție în sistem solid-lichid;
- pentru prima dată s-a determinat bioaccesibilitatea carotenoidelor (*in vitro*) și s-au identificat carotenoizii individuali din pudre de fructe autohtone de cătină, măceș și scoruș;
- originalitatea lucrării constă în argumentarea teoretică și experimentală, în analiza informației mutuale și în elaborarea modelelor matematice de corelația canonică și funcții spline privind influența condițiilor de extragere asupra randamentului CBA hidrosolubili și liposolubili, AA și parametrilor cromatici CIELab în extracte din fructe de pădure și tescovină de struguri;
- originalitatea lucrării constă în utilizarea diferitor tehnici de „*extracții verzi*”, PEF, MAE și UAE pentru recuperarea CBA, determinarea AA și parametrilor cromatici ai extractelor; stabilirea influenței condițiilor de extracție a CBA prin aplicarea analizei de sensibilitate;

- au fost obținute informații științifice noi despre influența pH și a ionilor metalici din medii alimentare asupra stabilizării culorii pigmentilor prin analiza CIELab și AA ai extractelor vegetale din fructe de pădure și tescovina de struguri cu aplicarea analizei informaționale;

- s-a argumentat teoretic și experimental activitatea antimicrobiană (AAM) a pudrelor vegetale față de microorganismele care cauzează alterarea alimentelor, Gram-pozitive și Gram-negative;

- au fost elaborate tehnologii de fabricare a unor alimente funcționale cu extracte și pudrele din fructe de pădure și tescovină de struguri pentru substituirea coloranților, antioxidanților și conservanților de sinteză;

- au fost argumentate științific beneficiile produselor funcționale obținute din punct de vedere a calității și stabilității microbiologice la păstrare, a calității senzoriale și AA determinante *in situ* și *in vitro*.

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

19.00208.1908.05 Obținerea și stabilizarea unor coloranți, antioxidanți și conservanți de origine vegetală pentru alimente funcționale (2019-2020).

19.80015.5007.232T Implementarea tehnologiei de prelucrare avansată a fructelor de măceș și altor fructe uscate pentru obținerea pudrelor cu valoarea biologică sporită în scopul utilizării lor în industria alimentară (2019-2020).

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

18.51.07.01A/PS Diminuarea contaminării materiei prime și produselor alimentare cu microorganisme patogene (2018-2020).

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

16.80013.5107.22/Ro Substituirea aditivilor alimentari sintetici cu componenți bioactivi extrași din resurse naturale regenerabile, 2016-2018

Bursa postdoctorat "Eugen Ionescu". Proiect "Eco procédés pour la récupération des antioxydants à partir de déchets et produits horticoles", Universitatea de Științe Agricole și Medicina Veterinară "Ion Ionescu de la Brad", AUF (01.03.-31.05.2015).

BECO- 2012-53-U-56135FT205. Formation de préparation et de perfectionnement à l'analyse moderne des composés chimiques bioactifs dans les produits agro-alimentaires d'origine végétale. AUF (2013 – 2014).

Valoarea aplicativă a lucrării:

- în baza rezultatelor experimentale obținute au fost elaborate procedee de obținere și de stabilizare a culorii extractelor hidroalcoolice din tescovina de struguri;
- au fost obținute procedee de obținere a extractelor hidroalcoolice și liposolubile din fructe de cătină, măceș, păducel și aronia.
- au fost elaborate și brevetate tehnologiile de fabricare a următoarelor alimentelor funcționale:
 - produse făinoase cu extracte uleioase din fructe de cătină, măceș și scoruș;
 - cremă de brânză cu extracte liposolubile din fructe de cătină, măceș și păducel;
 - desert de brânză cu extracte hidroalcoolice din fructe de cătină, măceș, păducel și aronia;
 - iaurt cu extracte hidroalcoolice din fructe de cătină, măceș, păducel și aronia;
 - înghețată cu pudre și extracte din fructe de cătină, măceș, păducel și aronia;
- au fost elaborate tehnologii de fabricare a produselor zaharoase (jeleuri și masele de cofetărie) cu extracte hidroalcoolice din fructe de pădure și tescovina de struguri;
- a fost elaborată, aprobată și transmisă întreprinderilor documentația tehnologică și normativă pentru obținerea pudrei, extractelor vegetale și fabricarea unor alimente funcționale;
- au fost elaborate și plasate pe site-ul SRL „Rose Line., <https://roseline.org/ru/blog/>, care este producător de pudre și extracte vegetale, recomandări practice de utilizare acestora pentru formularea alimentelor funcționale;
- a fost elucidat impactul pudrelor, extractelor hidroalcoolice și liposolubile din fructe de pădure și tescovină de struguri asupra indicatorilor de calitate, a parametrilor senzoriali, a stabilității microbiologice, duratei de păstrare și activității antioxidante (*in vitro*) a unor alimente funcționale elaborate.

Aprobarea lucrării la foruri științifice naționale și internaționale. Rezultatele obținute pe parcursul realizării lucrării au fost prezentate și discutate la 37 conferințe naționale și internaționale: Conferința Internațională ”Modern Technologies in the Food Industry”, Chișinău (2012, 2014, 2016, 2018); XX International Scientific and Technical Conference “Engineering and Technosphere of the XXI century”, 2013, Sevastopol; Simpozionul Științific ”Horticultura - Știință, Calitate, Diversitat și Armonie”, 24-26 mai 2013; Simpozion Internațional “EuroAliment”, Galati, Romania (2013, 2015, 2019); Work-shop “L’*extraction des composés phénoliques à partir de produits horticoles*” USAMV, Iași, 8 mai 2015; The 9th edition of International Conference of Applied Sciences, CISA-2015, 04-06 June 2015, Bacau, Romania;

International Scientific Congress "Soil and food resources for a healthy life", 22-24 October 2015, Iasi, Romania; 8th International Congress "Pigments in Food. Colored Food for Health Benefits", 28 June-01- July 2016, Cluj-Napoca, Romania; CISA-2016, Conference Proceedings. Abstracts, Vasile Alecsandri University of Bacau, Romania, June 02-04 2016; International Conference "Processes in Isotopes and Molecules", Cluj-Napoca, Romania, 27-29 septembrie 2017; International Conference Biotechnologies, Present and Perspectives, 24th - 25th November 2017, Suceava, Romania; Conferința științifică internațională „Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”, Universitatea de Stat „B.P. Hașdeu” din Cahul, 7 iunie 2017; Colloque franco-roumain de chimie appliquee, CoFrRoCA-2018, 27-29 Jun 2018; Conference on Applied and Industrial Mathematics, CAIM-2018, 20-23 September 2018; Simpozion francofon AUF/UDJG. „Y-a-t-il besoin d'une nouvelle education nutritionnelle?”, Galați, România, 13-14 decembrie, 2018; Conferința „Zilele Academiei de Științe Tehnice din România”, 17-19 octombrie 2019; VI International Scientific and Technical Conference TC-2020 "Progressive Directions of Technological Complexes Development", Lutsk, Ukraine, June 2-4 2020; Conferința Științifico-Practică Națională „Inovația: factor al dezvoltării social-economice” ediția a V-a 17 decembrie 2020; International scientific conference "Yesterday's heritage – implications for the development of tomorrow's sustainable society", February, 2021; International conference "Intelligent valorisation of agro-food industrial wastes (INTELWASTES)" 7-8 October 2021; International Exhibition of Research, Innovations and Inventions "PROINVENT", Cluj-Napoca, Romania (2018 - 2020); International Exhibition of Inventics "INVENTICA", Iași, Romania (2018, 2019); European Exhibition of Creativity and Innovation „EUROINVENT”, Iași, Romania (2018 – 2021); International Specialized Exhibition "InfoInvent-2019", Chișinău, Moldova; Târgul de Invenții și Inovații Alimentare "INOVALIMENT 2020", București, România.

Publicații la tema tezei. Rezultatele cercetării și problemele abordate în teză au fost publicate în 72 lucrări științifice, inclusiv o monografie, un capitol în monografie, 20 articole științifice, 8 brevete de invenție, 11 articole în culegeri și rezumate la manifestări științifice naționale și internaționale.

Sumarul capitolelor tezei. Lucrarea este expusă pe 212 pageni dactilografiate și include următoarele capitole: adnotare în limbile română și engleză, introducere, 7 capitole, concluzii și recomandări, propuneri de utilizare a rezultatelor obținute în domeniile economice, bibliografie cu 488 surse și 9 anexe. Lucrarea este ilustrată cu 69 tabele și 99 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, **Utilizarea CBA din surse horticole pentru alimente funcționale – tendințe actuale**, cuprinde descrierea componentelor de bază a alimentelor funcționale, sunt expuse tendințele moderne aplicate în elaborarea alimentelor funcționale (făinoase, zaharoase și produse lactate), caracteristica CBA din surse horticole și impactul lor asupra sănătății, sunt descrise tehnologii pentru optimizarea extracției CBA (PEF, MAE și UAE) și posibilități de substituire a unor aditivi alimentari sintetici (coloranți, antioxidanți și conservanți) prin CBA extrași din surse vegetale în vederea obținerii unor alimente funcționale.

În **Capitolul 2, Materiale și metode de cercetare**, sunt descrise tipurile de materie primă vegetală și date privind conținutul de CBA în acestea, caracteristica altor tipuri de materii prime utilizate și a reactivilor, sunt descrise metodele de obținere ai extractelor vegetale din surse horticole, metodele de analize chimice, fizico-chimice și microbiologice ale extractelor hidroalcoolice și liposolubile. Este descrisă metodologia de determinare a indicilor de calitate a alimentelor funcționale elaborate, precum și metodologia prelucrării statistice și a modelării matematice a rezultatelor experimentale.

În **Capitolul 3, Optimizarea condițiilor de extracție a CBA din materia vegetală**, sunt determinate hidromodulele optime pentru extracția complexului hidrosolubil din materia vegetală și modele matematice empirice care descriu procesul de extracție în sisteme solid-lichid. Este cercetată influența compoziției solventului și temperaturii asupra randamentului de extracție a CBA. Sunt determinate condițiile de extracție a complexului liposolubil, indicii fizico-chimici de calitate și parametrii cromatici CIELab ai extractelor liposolubile din fructe de cătină și măceș. S-a analizat dinamica acumulării produșilor primari și secundari ai oxidării lipidice, evoluția modificării conținutului de carotenoide, a AA și parametrilor cromatici CIELab în extractele liposolubile din fructe de cătină și măceș pe parcursul stocării.

În **Capitolul 4, Influența pretratării asupra randamentului de extracție a CBA**, este cercetată influența PEF asupra randamentului de extracție a compușilor fenolici din deșeuri viti-vinicole. S-a investigat influența MAE, compoziția solventului și temperaturii asupra randamentului de extracție a complexului hidrosolubil, AA și parametrii cromatici CIELab a extractelor hidroalcoolice vegetale. Au fost determinate condițiile de UAE și influența tratărilor termice asupra randamentului CBA, AA și parametrilor CIELab pentru extractele din fructe de pădure și tescovina de struguri.

În **Capitolul 5, Tehnologii de stabilizare, activitatea antimicrobiană și bioaccesibilitatea CBA** sunt cercetate influența pH și ionilor metalici, prezenți în medii

alimentare - Na^+ , K^+ și Ca^{2+} asupra stabilizării culorii și AA ai extractelor din fructe de pădure și tescovina de struguri. S-a investigat activitatea microbiostatică a materiei vegetale asupra microorganismelor patogene. S-a determinat bioaccesibilitatea carotenoidelor din fructe de cătină, măceș și scoruș.

În **Capitolul 6, Tehnologii de fabricare a produselor funcționale făinoase și zaharoase** sunt descrise tehnologiile de fabricare a pastelor făinoase, a turtelor dulci glazurate, a bomboanelor de tip jeleu și a maselor de cofetărie cu adăugarea materiei vegetale. Au fost determinați parametrii tehnologici optimi, indicatorii de calitate, stabilitatea microbiologică, termenul de valabilitate, parametrii cromatici CIELab și a AA *in vitro*.

În **Capitolul 7, Tehnologii de fabricare a produselor lactate cu CBA** sunt descrise tehnologiile de fabricare a iaurtului și cremei de brânză cu adăugarea extractelor hidroalcoolice și liposolubile din fructe de pădure cu determinarea parametrilor tehnologici optimi, indicatorilor de calitate, stabilității microbiologice, termenului de valabilitate, parametrilor cromatici CIELab și a AA *in vitro*.

Cuvinte-cheie: extracte, pudre vegetale, compuși biologic activi, coloranți, antioxidanți, conservanți, alimente funcționale, calitate.

1. UTILIZAREA CBA DIN SURSE HORTICOLE PENTRU ALIMENTE FUNCȚIONALE – TENDINȚE ACTUALE

1.1. Caracteristici și componentele ale alimentelor funcționale

Modificările stilului de viață și demografice, creșterea veniturilor consumatorilor și schimbarea preferințelor datorită cunoștințelor avansate despre relațiile dintre alimente și sănătate contribuie la formularea alimentelor noi (FAO, 2016). În prezent, rolul alimentelor nu este destinat doar satisfacției foamei și aportului de nutrienți, ci prezintă și o oportunitate de a preveni bolile legate de nutriție și de a îmbunătăți bunăstarea fizică și mentală (Donno și Turrini, 2020). Din acest motiv, există un interes tot mai mare pentru alimentele funcționale, care oferă oportunitatea de a menține sănătatea consumatorilor (Roberfroid, 2002; Banu, 2009; Popescu și alții, 2020a).

Fabricația produselor funcționale este un obiectiv actual al industriei alimentare moderne. Produsele noi funcționale sunt elaborate la nivel global, având un spectru larg de aplicații și fiind direcționate spre un organ concret, biotip, sistem, boală. Elaborarea și implementarea alimentelor funcționale în producere este una dintre direcțiile programului umanist de nutriție anunțat de ONU. În țările dezvoltate cum ar fi Japonia, Marea Britanie, SUA, Germania, Franța etc. se realizează programe naționale orientate spre îmbunătățirea sănătății populației prin elaborarea și fabricarea ingredientelor alimentare, care corectează compoziția biochimică a produselor alimentare pentru consumul curent (Ghenov-Moșanu și alții, 2018d). În unele țări, fabricația alimentelor funcționale a devenit o direcție strategică (Ghenov-Moșanu, 2018a).

Interesul pentru alimentele funcționale cu CBA prin exploatarea agrobiodiversității prezintă un potențial eficient și promițător. Produsele horticole prezintă o sursă importantă de compuși și ingrediente alimentare funcționale cu proprietăți benefice. Determinarea calității și caracteristicilor fizico-chimice a materiei vegetale, identificarea și cuantificarea CBA și evaluarea activităților biologice ale acestora sunt importante pentru evaluarea eficacității lor în formularea alimentelor funcționale (Ghenov-Moșanu și alții, 2012, 2020b; Cristea și alții, 2019).

Metaboliții secundari vegetali (polifenoli, flavonoide, taninuri, carotenoide, antocieni, acizi organici etc.), nu sunt implicați direct în creșterea și dezvoltarea normală a organismului, dar acționează ca compuși de apărare împotriva bolilor, paraziților, radiațiilor ultraviolete și radicalilor liberi, pentru a facilita procesele de reproducere (Kaur și Das, 2011; Lung și alții, 2017). Aceleași molecule prezintă beneficii și efecte specifice care promovează sănătatea. Studiile clinice, realizate *in vitro* și *in vivo* au demonstrat, că o dietă bogată în alimente vegetale poate reduce riscul unor boli degenerative. Acești metaboliți ai plantelor secundare cu masa moleculară mică prezintă proprietăți

antioxidante și antiinflamatorii excelente chiar dacă mecanismele lor de acțiune variază foarte mult în funcție de structura lor chimică și de mediu (Spinei și alții, 2017; Donno și Turrini, 2020).

CBA extrași din produse horticoale pot fi aplicați în industria alimentară pentru substituirea aditivilor sintetici (coloranți, antioxidanți, conservanți), pentru creșterea duratei de valabilitate și lărgirea sortimentului de produse alimentare (Ghendov-Moșanu, 2017a; Macari și alții, 2019; Cojocari și alții, 2019). Aplicarea extractelor în formularea alimentelor funcționale necesită cunoașterea caracteristicilor toxicologice ale extractelor bioactive, metabolismului CBA (prin bioaccesibilitatea și biodisponibilitatea acestora) și proprietăților senzoriale și nutriționale (Ayala-Zavala și alții, 2011; Railean și alții, 2014). De asemenea, la obținerea și comercializarea extractelor, trebuie să se ia în considerare faptul, ca acestea să fie sigure pentru mediul ambiant și economice (Cristea și alții, 2017; Donno și Turrini, 2020; Cristea și Ghendov-Moșanu și alții, 2014a).

În formularea alimentelor funcționale pot fi utilizați CBA în calitate de micronutrienți importanți care au beneficii la utilizarea lor în cantități mai mari decât doza zilnică recomandată; macronutrienți esențiali și nutrienți neesențiali care au efecte fiziologice speciale (Roberfroid, 2002; Banu, 2009).

1.2. Tendințe moderne utilizate în elaborarea alimentelor funcționale

1.2.1. Produse făinoase

Tehnologiile de fabricare a produselor făinoase funcționale trebuie să asigure calitatea acestora și proprietățile de consum (caracteristicile senzoriale, structura, consistența etc.), să reducă impactul negativ al ingredientelor alimentare, care nu sunt compatibile cu proprietățile funcționale ale complexului de proteine-carbohidrați al făinii și să majoreze siguranța microbiologică (Ghendov-Moșanu și alții, 2016b; 2017b; Sturza și alții, 2016b).

Principalele direcții de dezvoltare și de formulare a produselor făinoase sunt:

- fortificarea produselor făinoase cu CBA: minerale, vitamine etc.;
- îmbogățirea cu fibre alimentare;
- mărirea biodisponibilității CBA sau reducerea pierderilor acestora;
- reducerea valorii energetice (Koryachkina și alții, 2012; Ghendov-Moșanu și alții, 2020a; 2020b).

În prezent, un rol important în lărgirea sortimentului de paste făinoase este utilizarea materii prime nontradiționale. Pentru a satisface nevoile consumatorilor, pastele făinoase sunt fortificate cu proteine, fibre alimentare, oligoelemente etc. (Osipova, 2012). În prezent la S.A. "Franzețuța", cel mai mare producător autohton, produce pastele făinoase din făina de panificație cu gluten puternic.

Calitatea glutenului poate fi îmbunătățită pe cale chimică, utilizând agenți de oxidare, substanțe cu caracter acid sau enzime (Ghendov-Moșanu, 2018a). Pentru întărirea glutenului în calitate de agent de oxidare se recomandă utilizarea acidului ascorbic de sinteză sau acizi organici precum acidul lactic, acetic etc. (Bordei, 1998).

Koryachkina și colab. (2012) au studiat influența extractelor și pudrelor din fructe de păducel și de măceș asupra calității pastelor făinoase. Pentru studiu s-a utilizat pudră și extract uscat de păducel și măceș. Adăugarea pudrei de păducel a influențat indicii senzoriali ai pastelor făinoase uscate și fierte. Pastele obținute au avut culoare maro, iar cu mărirea concentrației pudrei de la 15 până la 20% culoarea a fost mai intensă și la masticare se simțea prezența particulelor de fructe de păducel. De asemenea, s-a constatat modificarea indicatorilor fizico-chimici, în special mărirea acidității cu 0,5 - 1,4% în pastele făinoase fortificate cu pudrele vegetale. Adăugarea extractului din păducel nu a influențat aciditatea pastelor făinoase. În plus, pudra din materie vegetală a contribuit la mărirea rezistenței la rupere a pastelor făinoase uscate cu 3,6 - 4,6%. La fabricația pastelor făinoase, autorii recomandă doza optimă de pudră sau de extract de păducel fiind de 5% și de măceș - 10% raportată la masa făinii.

În fabricarea pastelor făinoase “Здоровье” s-a adăugat șrot degresat uscat din fructe de cătină în concentrații 3 - 10% raportat la masa făinii. Adaosul vegetal a îmbunătățit indicatorii fizico-chimici, caracteristicile structural-mecanice și indicii senzoriali ai pastelor făinoase. Pastele fierte au avut valoarea biologică ridicată, un conținut mărit a aminoacizilor esențiali, micro- și macroelementelor și fibrelor alimentare (Nikulina și alții, 2015).

Matseychik și colab. (2014) au studiat influența pudrei de cătină în concentrație de 10% asupra calității checurilor. S-au raportat caracteristici senzoriale superioare ale checurilor, în special culoarea și aroma acestora au fost superioare în raport cu proba-martor (PM). În plus, s-a majorat conținutul de carotene, astfel produsele fortificate au obținut proprietățile funcționale, deoarece conțin mai mult de 15% din rata zilnică de β -caroten.

Tipsina și colab. (2016) au demonstrat un efect pozitiv al pudrei de măceș adăugate asupra calității cornișoarelor „Алтайские”. Adăugarea pudrei vegetale a îmbunătățit volumul, structura miezului a devenit mai uniformă și porozitatea mai bine dezvoltată. S-a constatat, că există dependență dintre creșterea acidității și mărirea dozei pudrei de măceș. În același timp umiditatea cornișoarelor s-a modificat nesemnificativ.

Astfel, utilizarea materiei vegetale horticoale ca materie nontradițională în industria produselor făinoase determină necesitatea de a concretiza interacțiunea acestora cu componentele aluatului, în scopul de a dezvolta o tehnologie eficientă de fabricație a tipurilor noi de produse cu proprietăți specifice.

1.2.2. Produse zaharoase

Produsele de cofetărie zaharoase prezintă un grup de alimente cu valoare energetică înaltă, fabricate în principal din zahăr rafinat (Ghendov-Moșanu, 2018b; Opreș și alții, 2020). Acestea sunt caracterizate printr-o valoare energetică ridicată, cu gust, aromă plăcută și aspect atractiv datorită aditivilor sintetici, în special a coloranților și substanțelor de aromă. În Republica Moldova, în perioada 2015 - 2019 s-au produs anual în medie 13,6 mii tone de produse zaharoase (Anuarul statistic, 2019, p. 259).

Produsele zaharoase fac parte din categoria celor mai populare produse din alimentația copiilor și a adolescenților. În același timp, acestea sunt caracterizate printr-un conținut scăzut de vitamine, minerale, fibre alimentare, dar insuficiența acestor substanțe în alimentația copiilor constituie o problemă esențială în RM (Opopol și alții, 2006).

În prezent, industria produselor zaharoase se ocupă de elaborarea și fabricarea alimentelor funcționale în compoziția cărora sunt CBA sau ingrediente naturale, care pot spori valoarea biologică a acestora (extracte și pudre vegetale, nectaruri, sucuri etc.), de a reduce valoarea energetică, a spori termenul de valabilitate și de a lărgi gama de produse zaharoase destinate regimului alimentar sănătos (Matveeva, 2012; Muratova și Smolikhina, 2014; Sturza și alții, 2015; Ghendov-Moșanu și alții, 2016c).

Introducerea adaosurilor vegetale la etapa temperării semifabricatelor permite minimizarea acțiunii termice, fapt care asigură păstrarea CBA din materia vegetală (Ghendov-Moșanu și alții, 2020c). Adaosurile vegetale se pot introduce sub formă de prafuri cu granulozitatea particulelor max. 10 μ , extracte apoase cu un conținut de substanțe uscate 1,8 - 3,2% sau extracte hidroalcoolice cu un conținut de substanțe uscate 16 - 20% (Muratova și alții, 2012; Ghendov-Moșanu, 2018b). Adăugarea materiei vegetale în procesul fabricării produselor zaharoase, pe lângă mărirea valorii biologice a produselor finite, permite îmbunătățirea proprietăților nutritive și senzoriale, evitând utilizarea aditivilor sintetici (Railean și alții, 2015). Utilizarea extractului hidroalcoolic de cătină în fabricarea marmeladei a contribuit la reducerea duratei procesului de gelificare și îmbunătățește valoarea biologică cu CBA: flavonoide, carotenoide, acid ascorbic, tocoferoli, lipide și substanțe minerale. De asemenea, nu se recomandă utilizarea pudrelor vegetale cu granulozitate redusă în fabricarea marmeladei, deoarece se obține o structură neomogenă a produsului finit (Matveeva și Koryachkina, 2011). Koliman (2013) a studiat evoluția indicatorilor de calitate ai marmeladei pe bază de fructe din genul *Vaccinium* în timpul procesului tehnologic și la păstrare. S-a constatat, că marmelada obținută prezintă o sursă importantă de pectină, acid ascorbic și substanțe minerale. De asemenea, au fost observate

modificările ce au loc în timpul păstrării produsului și s-a recomandat termenul de valabilitate până la 3 luni.

Introducerea extractelor și/sau a pudrelor din materii vegetale în rețeta de fabricare a produselor zaharoase permite renunțarea la utilizarea aditivilor alimentari sintetici, în mare parte costisitori, în special aromatizatori, coloranți și mixuri de vitamine și minerale, fapt care ar reduce costul producției, ar îmbunătăți caracteristicile senzoriale și valoarea biologică a produselor finite.

1.2.3. Produse lactate

Produsele lactate sunt surse excelente pentru dezvoltarea unei game largi de alimente care, intrând în viața consumatorilor, au efecte benefice pentru sănătate (Popescu și alții, 2019, 2020b). Industria produselor lactate a răspuns preferințelor consumatorilor prin promovarea unor alimente cu conținut scăzut sau lipsit de grăsimi. Strategiile de modificare a unui produs includ eliminarea sau reducerea/diminuarea grăsimilor, colesterolului, caloriilor și fortifierea cu CBA, minerale, fibre, caracteristici percepute ca sănătoase de consumatori (Gavrilova și alții, 2015; Kurnakova, 2015; Khramova și alții, 2015; Ghendov-Moșanu și alții, 2020e).

A fost elaborat un produs funcțional acido-lactic cu adaos de extract apos de măceș și fibre alimentare. Acest extract apos de culoare portocalie, cu gust și miros plăcut, a fost adăugat în calitate de ingredient funcțional, în proporție de 9% față de masa produsului acido-lactic. Datorită adaosului de extract vegetal, valoarea biologică a produsului s-a mărit de câteva ori. Astfel, consumul a 100 g de produs funcțional acido-lactic poate suplini 17% din norma zilnică recomandată de acid ascorbic (Zakharova și Lozmanova, 2015).

Tehnologia de producție a iaurtului poate implica utilizarea ingredientelor nelactate. În prezent, pentru fortificarea iaurtului se utilizează astfel de componente non-lactate, precum șrot de amarant, boabe de năut, pulberi uscate de sfeclă și morcovi, suc de morcov, hidrolizate de soia, piure de cartofi, fructe confiate și altele (Gavrilova și alții, 2015; Kurnakova, 2015).

S-a propus un procedeu de obținere a iaurtului cu adaos vegetal pe bază de șroturi vegetale fermentate uscate: rădăcină de ginseng, fructe de măceș, frunze de urzică la un raport de 35:50:15. Adaosul dat prezintă o sursă valoroasă de ingrediente funcționale, cum ar fi fibre alimentare, substanțe pectice, vitaminele C, B₂, K, β-caroten, flavonoide, macro- și microelemente. De asemenea, s-a stabilit, că adaosul vegetal respectiv manifestă proprietăți antioxidante, antitoxice, imunomodelatoare și radioprotective pronunțate. S-a constatat, că la fabricarea iaurtului cel mai potrivit este de a introduce adaosul vegetal în proporție de 1% față de masa produsului (Kurnakova, 2015).

Cremă de brânză este un produs indispensabil pentru alimentația omului, deoarece conține cantități considerabile de proteine de calitate, substanțe minerale (calciu, fosfor, magneziu, fier), aminoacizi cu sulf (metionină, lizină) și alți nutrienți, fapt care confirmă valoarea biologică și nutritivă înaltă a acestui produs. Pentru diversificarea sortimentului de cremă de brânză sunt utilizați diferiți coloranți și substanțe de aromă de origine sintetică. Reducerea riscului de apariție a problemelor de sănătate din cauza aditivilor de sinteză poate fi realizată prin substituirea coloranților și substanțelor de aromă sintetice cu CBA din fructe de pădure.

Pentru a mări durata de valabilitate a masei de brânză, precum și pentru a spori valoarea biologică, s-a propus de a utiliza în calitate de umplutură fructe uscate de cătină (Koltyugina, 2005). Pentru a îmbunătăți gustul și aroma masei de brânză, s-a adăugat pudră din fructe de cătină uscată fără sâmburi în proporție de 3% față de masa brânzei. S-a ținut cont de valoarea biologică a compozițiilor obținute și necesitățile zilnice în uleiuri vegetale și vitamine liposolubile, pentru a satisface de la 10 la 25% din necesitatea zilnică. S-a demonstrat, că adaosul de cătină a avut un efect favorabil asupra calității produsului și a permis prelungirea duratei de valabilitate cu respectarea regulilor și normelor igienice (Koltyugina, 2005).

Pentru a îmbunătăți valoarea nutritivă și biologică, precum și pentru a spori durata de valabilitate a desertului de brânză s-a utilizat în calitate de umplutură piure de aronia cu zahăr (8 - 10%) și fibre sintetice (0,2 - 0,5% față de masa laptelui și zahăr). S-a demonstrat că produsul obținut se caracterizează prin indici organoleptici superiori, cu valoare biologică sporită și cu un termen de valabilitate mai ridicat (Batishcheva și alții, 2012).

În prezent, consumatorii preferă alimentele care promovează sănătatea, se potrivesc stilului curent de viață și previn diverse maladii specifice. Astfel de alimente sunt în prezent, dar vor fi și în viitor preferate într-o politică curentă de dezvoltare/promovare a unui produs (Popescu alții, 2019; Turculeț și alții 2018).

1.3. Caracterizarea CBA din surse horticoale și impactul lor asupra sănătății

Produse horticoale conțin mai mulți CBA față de cele care sunt considerate în mod tradițional ca micronutrienți, cum ar fi vitaminele și mineralele. Acești CBA, denumiți fitonutrienți, sunt produse secundare ale metabolismului plantelor, eliberate în cantități relativ mici. Numărul fitonutrienților identificați a crescut semnificativ în ultimul deceniu. Pentru studiul prezentat au fost alese cinci fructe de pădure (cătină, măceș, scoruș, păducel, aronia) și tescovina obținută după procesarea strugurilor, care conțin fitonutrienți cu beneficii semnificative asupra sănătății (Ghendov-Moșanu, 2018a; Cristea, Ghendov-Moșanu, 2020).

1.3.1. Fructele de cătină (*Hippophae rhamnoides* L.)

Cătină (*Hippophae rhamnoides* L.) este o plantă valoroasă pentru potențialul său medicinal și nutrițional (Balan și Dodica, 2017; Ghendov-Moșanu, 2018). Toate părțile acestei plante sunt considerate o bună sursă de CBA cum ar fi vitaminele (A, C, E, K, riboflavina, acidul folic), carotenoidele (α -, β -, δ -caroten, licopen), fitosterolii, acizii organici (acid malic, acid oxalic, citric), acizii grași polinesaturați și câțiva aminoacizi esențiali (Pop și alții, 2014; Criste și alții, 2020; Ghendov-Moșanu și alții, 2020a; Corcionivoschi, 2020). Fructele de cătină conțin elemente minerale cum ar fi Ca, P, Fe și în special K, fiind cel mai abundent printre toate celelalte elemente (Christaki, 2012). Mai mult decât atât, ele conțin cantități mari de zaharuri – mai ales glucoză și fructoză care variază pe scară largă în suc de fructe (0,6 - 24,2 g/100 mL) (Criste și alții, 2020). Coaja de tulpină și fructele mai conțin 5-hidroxitriptamină, care este rar întâlnită printre plante. În plus, fructele de cătină conțin cantități mari de antioxidanți naturali, având una dintre cele mai înalte activități antioxidante (AA) printre plantele medicinale (Kumar și alții, 2011; Oprea și alții, 2017). CBA din cătină variază în funcție de maturitate, dimensiune, specii, locații geografice, climă și metodele de extracție (Ma și alții, 2016). Se cunoaște un spectru larg de efecte farmacologice ale cătinii, inclusiv acțiune antioxidantă, imunomodulatoare, antiaterogenă, antistres, hepatoprotectoare, radioprotectoare și reparatoare a țesuturilor (Suryakumar și Gupta, 2011). Fructele de cătină au manifestat efecte de inhibare împotriva microorganismelor patogene *Bacillus cereus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* (Criste, 2020).

1.3.2. Fructele de măceș (*Rosa canina* L.)

Fructele de măceș (*Rosa canina* L.) au fost folosite de mult timp ca materie primă pentru medicamente, vitamine și alimente. Fructele sunt bogate în polifenoli, acizii triterpenici, acizi grași esențiali, galactolipide, folate, vitaminele A, C și E, mineralele (Ca, Mg, K, S, Si, Se, Mn și Fe) etc. (Skrypnik și alții, 2019). S-a raportat că măceșele pot fi utilizate nu numai pentru consumul direct, ci și pentru extracția CBA, care pot fi utilizați drept aditivi alimentari (Jiménez și alții, 2017). Demir și colab. (2014) au studiat compoziția chimică a fructelor din 5 specii de trandafiri roșii (*Rosa* L.) cultivate în Turcia. Conținutul total de polifenoli (CTP) din speciile studiate s-a modificat semnificativ în funcție de variațiile genetice, de genotipul de plante, zona de cultivare și tehnica de extracție, precum și diferențele de maturare a fructelor (Railean și alții, 2020). Asupra gustului și aromei măceșelor influențează prezența acizilor organici și zaharurilor (Ghendov-Moșanu, 2018a). Conținutul sporit de compuși polifenolici și flavonoide în fructele de măceș corelează cu AA, deoarece extractul de măceș care a fost lipsit de vitamina C, a

manifestat o AA considerabilă (Demir și alții, 2014). De asemenea, s-a raportat că acizii organici și flavanolii în fructele de măceș inhibă oxidarea vitaminei C (Demir și alții, 2014).

Mármol și colab. (2017) au studiat efectul antibacterian a speciei de măceș *R. canina L.* asupra tulpinilor de bacterii Gram-pozitive și Gram-negative. S-a constatat, că compușii antimicrobieni se află în diferite părți ale plantei, în flori, semințe și fructe de măceș.

S-a demonstrat că acțiunea antiinflamatorie a măceșului este similară cu cea a indometacinei, deși modul de acțiune este diferit. O mare parte din acțiunea antiinflamatoare a măceșului a fost atribuită conținutului mare de galactolipide, rezultatele fiind testate atât *in vitro*, cât și *in vivo* (Lattanzio și alții, 2011). Măceșul este folosit ca tratament tradițional pentru diabetul zaharat, reduce semnificativ nivelul de glucoză și scade modest colesterolul total la oameni (Rein și alții, 2004). S-a demonstrat că ceaiurile de măceș au efect diuretic și ușor laxativ. În general, proprietățile medicinale se găsesc în toate părțile plantei (Skrypnik și alții, 2019).

1.3.3. Fructele de scoruș (*Sorbus aucuparia L.*)

Sorbus spp. sunt plante valoroase, folosite în scopuri ornamentale, în medicamente tradiționale și mai rar în alimente. Studiile recente au relevat că diferite părți anatomice ale *Sorbus* spp. conțin fitocomponentele valoroase cu diferite bioactivități (Mrkonjić și alții, 2017; Zymone și alții, 2018; Sergunova și Bokov, 2019). Studiile științifice au demonstrat efectele antiinflamatoare, antioxidante și antidiabetice care sunt determinate de compoziția CBA din fructe de scoruș, cum ar fi vitaminele (E, C), carotenoidele (β -caroten, criptoxantin), acizii fenolici (clorogenic, protocatehic, cinamic, vanillic, *p*-cumaric, benzoic, cafeic), flavonoide (quercetină, epicatehină, rutină) și substanțe minerale, în special K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn și Mn (Mrkonjić și alții, 2017).

Fructele de scoruș nu se consumă în stare proaspătă datorită gustului lor astringent specific, conferit în principal de taninuri. De asemenea, s-a identificat acidul parasorbic, fiind inhibitor al germinării, care poate irita mucoasa gastrică și provoacă indigestie la om, dacă scorușul a fost consumat în cantități mari. Cu toate acestea, în fructele procesate (încălzite sau înghețate), acidul parasorbic se modifică în acidul sorbic netoxic (Mlcek și alții, 2014). Astfel, datorită valorii nutritive și a beneficiilor pentru sănătate, scorușul *S. aucuparia* se utilizează în mod tradițional în băuturi alcoolice, piureuri, gemuri și jeleuri (Mrkonjić și alții, 2017).

1.3.4. Fructele de păducel (*Crataegus monogyna*)

Păducel este numele comun al plantelor din genul *Crataegus* familia *Rosaceae*. Sunt descrise mai mult de 1000 specii ale genului (Alirezalu și alții, 2020). Compușii fenolici, în

special procianidinele și flavonoidele, constituie un grup important de CBA din fructele de păducel (Trușca și alții, 2017). Fructele, frunzele și florile de păducel conțin diverși CBA cum ar fi flavonoidele (0,1 - 1% în fructe, 1 - 2% în frunze și flori), proantocianidinele oligomerice (1 - 3% în fructe sau frunze și flori), acizii triterpenici (0,5 - 1,4% în fructe), acizii organici (2 - 6%), sterolii și urme de amine cardioactive. Dintre acestea, flavonoidele și proantocianidinele oligomerice sunt cele două grupuri majore de CBA (Yang și Li, 2012). Rutina, acizii clorogenic și cafeic, hiperozida și vitexina sunt principalii compuși biochimici găsiți în speciile *Crataegus* (Zhang și alții, 2020).

S-a demonstrat, că extractele din fructe de păducel *C. monogyna* au efecte benefice asupra sistemului cardiovascular, inclusiv protecția cardiovasculară, vasorelaxarea dependentă de endotelium, îmbunătățirea circulației coronariene și efecte hipolipidemice (Yang și Li, 2012; Alirezalu și alții, 2020). Păducelul poate fi folosit ca un antiinflamator, gastroprotectiv, și agent hepatoprotector (Pengzhan și alții, 2010). Zhang și colab. (2020) au demonstrat, că extractele din fructe de păducel au prezentat cel mai puternic potențial antibacterian împotriva bacteriilor *S. aureus*. Extractele de fructe de păducel sunt sigure și benefice pentru consumul uman (Alirezalu și alții, 2020).

1.3.5. Fructele de aronia (*Aronia melanocarpa*)

Aronia (*Aronia melanocarpa*) este larg distribuită în estul, sudul și în părțile centrale ale Europei, fiind cultivată la scară industrială (Balan și Dodica, 2017; Wathon și alții, 2019). Fructele de aronia sunt utilizate în fabricarea sucurilor, piureurilor, gemurilor, jeleurilor și a vinului. Fructele se deosebesc printr-un conținut ridicat de polifenoli, manifestând cea mai mare AA între speciile de plante (Kulling și Rawel, 2008; Cristea și alții, 2016). Printre polifenolii prezenți în aronie quercetina este antioxidantul cel mai puternic dintre compuși fenolici monomeri, urmată de cianidol-glucozidul și acidul clorogenic (Tolic și alții, 2015). S-a estimat că antocienii, flavonolii și acizii hidroxicinamici contribuie circa 59,4% din totalul AA a aroniei fără să-și asume posibilul sinergism/antagonism între antioxidanții individuali. Aceasta înseamnă că 40% a AA a aroniei ar putea fi atribuită proantocianidinelor, principalii antioxidanți ai aroniei (Denev și alții, 2012). Baerle și Guțanu (2005) au demonstrat că antocienii din fructe de aronie manifestă activitate reducătoare și antiradicalică pronunțată, care depășește indicii corespunzători ai altor polifenoli și ai vitaminei C.

Fructele de *A. melanocarpa*, datorită conținutului sporit de CBA, prezintă un spectru larg de efecte farmacologice, cum ar fi AA pronunțată și beneficii medicamentoase și terapeutice (gastroprotector, hepatoprotector, antiproliferativ și antiinflamator). Aronia poate contribui la prevenirea bolilor cronice, tulburărilor metabolice, a diabetului și a bolilor cardiovasculare (Jurikova și alții, 2017).

Fructele de aronia manifestă AAM împotriva bacteriilor *Bacillus cereus*, *Pseudomonas aeruginosa* și *Staphylococcus aureus* (Liepiņa și alții, 2013).

1.3.6. Tescovina de struguri (*Vitis vinifera* L.)

Vița-de-vie (*Vitis vinifera* L.) este o specie de plante din genul *Vitis*, familia *Vitaceae*. La prelucrarea strugurilor este generat un volum semnificativ de reziduuri, în special tescovina de struguri care constă în principal din pieliță, semințe și tulpini, reprezentând 20 - 25% din masa strugurilor procesați (Duca, 2011; Nayak și alții, 2018; Muhlack și alții, 2018). Tescovina de struguri este bogată în antioxidanți fenolici extractibili (10 - 11%) (Rodríguez Montealegre și alții, 2006). Antocienii, catehinele, procianidinele, glicozidele flavonolice, acizii fenolici și stilbenii sunt componenții principali fenolici din tescovină (Shi și alții, 2003; Rockenbach și alții, 2011, Cristea și alții, 2018). Semințele de struguri din tescovină sunt, de asemenea, extrem de valoroase, fiind bogate în antioxidanți fenolici extractibili cum ar fi acidul fenolic, flavonoidele, procianidinele și resveratrolul (Spranger și alții, 2008; Waterhouse, 2010).

Compușii polifenolici din tescovină pot preveni oxidarea radicalică a acizilor grași polinesaturați ai lipoproteinelor cu densitate scăzută (Moreno și alții, 2003). Antocienii au capacitate antioxidantă mai pronunțată (90%) decât flavonolii, flavan-3-olii și acizii fenolici (10%) (Tang și alții, 2018). S-a demonstrat că semințele de struguri manifestă proprietăți antioxidante atât *in vivo*, cât și *in vitro*, în special datorită prezenței flavonoidelor (Anastasiadi și alții, 2012). Extractul de semințe de struguri ca sursă de polifenoli este capabil să reducă riscul bolilor cardiace prin inhibarea oxidării LDL și inflamației, să reducă hipertensiunea arterială, să îmbunătățească funcția endotelială și să contribuie la activarea proteinelor care împiedică senescența celulelor (Dohadwala și Vita, 2009; Spinei și alții, 2013).

Extractele din tescovină și semințele de struguri au manifestat AAM împotriva bacteriilor Gram-pozitive *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis* și *Bacillus coagulans* și Gram-negative *Escherichia coli* și *Pseudomonas aeruginosa* (Jayaprakasha și alții, 2003). Prin utilizarea în dietă a produselor obținute din struguri s-a demonstrat îmbunătățirea memoriei, reducerea producției de specii reactive de oxigen, scăderea nivelului de proteine carbonilate, creșterea nivelului de tiol și reducerea leziunilor cerebrale hipoxic-ischemice în sistemele nervoase centrale (Markus și Morris, 2008).

1.4. Tehnologii utilizate pentru optimizarea extracției CBA

În ultimii ani, a crescut atenția asupra problemelor legate de valorificarea CBA din materia vegetală, aceștia fiind o soluție promițătoare pentru industria alimentară, farmaceutică și

cosmetică. Elaborarea procedeele noi și moderne de extragere și de concentrare a CBA rămâne până în ziua de azi o problemă tehnologică actuală. Una dintre astfel de metode este extracția solid - lichid, care găsește aplicații în diferite domenii ale industriei. Etapa de extracție este esențială în procesul de obținere a extractelor de CBA. Un procedeu selectat, la temperatura (t) și solventul corespunzător vor asigura extragerea completă a CBA din materia vegetală, iar timpul de extracție (τ) și hidromodulul optim (H_{optim}) pot economisi energie și solvenți costisitori, fără pierderea CBA.

Extracția în sisteme solid-lichid constă în trecerea solventului peste un strat de material solid (pudră vegetală) care conține substanțe hidrosolubile în stare solidă sub forma unui amestec în care restul pudrei este un material inert. În realitate între apă și pudră apar forțe de absorbție modificând condițiile de echilibru, iar pudra joacă un rol important în repartiția solventului între materia solidă și solventul liber. Procesul de extracție a conținutului de substanță uscată hidrosolubilă (CSUH) din pudră vegetală în apă poate fi divizat în următoarele faze (Rășenescu, 1972):

1) pătrunderea apei în masa de pudră vegetală, îmbibarea acesteia și eventual dizolvarea în apă a substanțelor uscate hidrosolubile care urmează să fie extrași, numit solvat;

2) trecerea solvatului din interiorul masei de pudră în apă liberă până la atingerea concentrației de echilibru între conținutul de solvat în apă care a reușit să îmbibe materia solidă (pudră) și solventul liber.

Materia vegetală utilizată pentru extracție are structură poroasă. Caracteristica morfologică a țesutului vegetal mărunțit ne permite să considerăm ca pudrele sunt izotrope. Prezența porilor, dimensiunile și geometria acestora, precum și compoziția chimică a particulelor din pudre determină viteza proceselor de transfer de substanță în sisteme solid-lichid.

Viteza de pătrundere a apei într-o particulă poroasă din pudră este influențată de mai mulți factori. Cauza care determină umplerea porilor cu apă sunt forțele de tensiune superficială.

Ținând cont de izotropia pudrelor vegetale și de proprietățile apei, gradul de completare și viteza de umplere a capilarelor depind de temperatura și pH-ul mediului, de durata de contact între pudră și apă, de dimensiunile particulelor și porilor (Tyulkova, și alții, 2016).

La alegerea solventului se iau în considerare următoarele caracteristici (Takeuchi și alții, 2009):

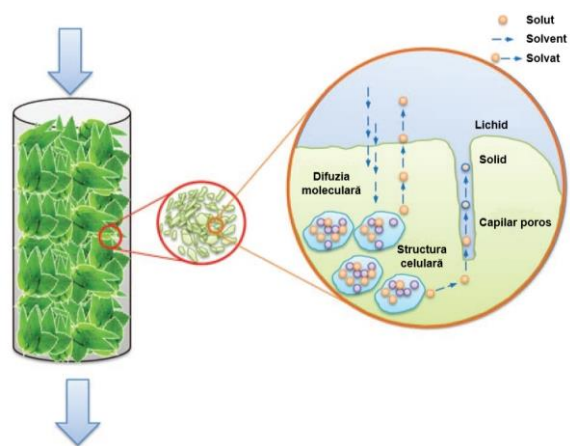


Fig. 1.1. Reprezentarea schematică a mecanismului de extracție (Pingret, 2013)

1. Selectivitatea, garantând solubilitatea compușilor-țintă și puritatea acestora.
2. Reactivitatea, nu trebuie să interacționeze chimic cu compușii-țintă.
3. Stabilitatea chimică și termică în condiții de extracție.
4. Vâscozitatea scăzută, care contribuie la creșterea transferului de substanță prin mărirea coeficientului de difuzie.
5. Punctul de fierbere scăzut, care necesită consum redus de energie pentru înlăturarea solventului din extract.
6. Inflamabilitatea, care trebuie să fie evitată.
7. Toxicitatea și problemele de mediu și de sănătate, trebuie luate în considerare atât pentru consumatorii extractelor vegetale, cât și pentru operatorii sistemului de extracție.
8. Prețul solventului, care influențează costurile de fabricație la scară industrială.

Având în vedere toate aceste aspecte, devine evident că nu există un solvent universal pentru extragerea CBA din materia vegetală, deoarece sunt necesari solvenți specifici pentru fiecare compus-țintă individual.

Metanolul, acetona, etanolul și apa ca solvenți sunt des utilizați pentru extracția compușilor polifenolici din diferite materii vegetale. Din literatura de specialitate se cunoaște că metanolul și acetona au o eficiență bună în extracția polifenolilor (Escribano-Bailon și Santos Buelga, 2003; Naczk și Shahidi, 2006), dar nu sunt preferabili având în vedere aplicațiile alimentare ale extractelor vegetale, din cauza toxicității lor.

Următorul solvent - apa, care se utilizează în extracția compușilor polifenolici, prezintă un mediu destul de agresiv față de substanțele organice complexe, catalizând o varietate de reacții de hidroliză și de oxidare în prezența oxigenului atmosferic. Pentru compuși polifenolici, reacțiile oxidante de policondensare sunt cele mai caracteristice, deoarece conduc la formarea flobafenului, fiind un produs-polimer de culoarea brun-roșietică cu compoziția variabilă, care reduce aspectul și calitatea extractului. În plus, în timpul hidrolizei antocienilor sunt formate agliconele – antocianidine, care au o stabilitate redusă. Un alt dezavantaj sunt cheltuielile semnificative de energie pentru înlăturarea excesului de solvent după extracție, din cauza căldurii mari de vaporizare a apei, constituind 539,84 kcal/kg, în condiții de 100°C și la presiunea de 1 atm. Mai mult, datorită adsorbției puternice a moleculelor de apă pe biomoleculele materiei vegetale, îndepartarea completă a solventului este extrem de dificilă și necesită crearea condițiilor speciale, precum temperaturi ridicate sau depresiuni suficiente (Escribano-Bailon și Santos Buelga, 2003; Naczk și Shahidi, 2006).

Acestea dezavantaje pot fi înlăturate, într-o oarecare măsură, prin utilizarea etanolului ca solvent, având următoarele avantaje în comparație cu apa:

1. Etanolul este mai inert, astfel procesele de solvoliză și oxidare în el se desfășoară cu o viteză mai mică și, în unele cazuri, influența lor poate fi neglijată.

2. Utilizarea etanolului permite reducerea temperaturii de extracție datorită inactivării polifenoxidazelor și a altor enzime din mediul alcoolic.

3. Evaporarea etanolului în procesul de concentrare a extractului necesită cheltuieli de energie semnificativ mai mici (200,43 kcal/kg în condiții de 78°C și la presiunea de 1 atm), contribuind la reducerea consumului de căldură pentru obținerea extractului concentrat (Takeuchi și alții, 2009).

Costul relativ ridicat al alcoolului etilic alimentar limitează utilizarea lui în calitate de solvent în extracție. Dar aceasta problema poate fi soluționată prin regenerarea etanolului și direcționarea simultană către extracția altor porțiuni de materii vegetale, reducând la minimum pierderea solventului.

Extragerea CBA din materia vegetală prin utilizarea unor tehnici neconvenționale de extracție, precum „*extracțiile verzi*”, permit utilizarea solvenților ecologici, reducerea consumului de energie și obținerea extractelor de calitate (Lavelli și alții, 2016, Cristea și Ghendov-Moșanu, 2020). La ”*extracții verzi*” transferul de masă și de căldură sunt sporite, consumul de energie, dimensiunile echipamentului și durata procesului de extracție sunt reduse (Brianceau și alții, 2015).

1.4.1. Extracția asistată de câmpul electric pulsatoriu

Pentru a mări randamentul CBA prin creșterea permeabilității membranelor celulare din materia vegetală, din cauza fenomenului de electroporare, se utilizează extracția asistată de câmpul electric pulsatoriu (*Pulsed Electric Field* - PEF) (Mercadante, 2019). Aceasta metoda non-termică implică aplicarea impulsurilor repetate de înaltă tensiune pentru câteva milisecunde pe o probă vegetală plasată între doi electrozi (Ghendov-Moșanu și alții, 2015a). Permeabilitatea poate fi tranzitorie (electroporație reversibilă) sau permanentă (electroporație ireversibilă), în funcție de puterea aplicată a câmpului electric pulsatoriu (Saini și Keum, 2018).

Câmpurile electrice aplicate în procesul de extracție la temperaturi 20°C - 50°C contribuie la ruperea membranelor celulare din pielea strugurilor, ușurând extracția componentelor intracelulare solubile datorită difuziei sporite (Muhlack, 2018). Mai mulți autori au raportat eficiența utilizării PEF pentru îmbunătățirea extragerii polifenolilor din subprodusele de struguri (Brianceau și alții, 2015; Cristea și Ghendov-Moșanu, 2020).

Brianceau și colab. (2015) au demonstrat că îmbinarea operației de presare a strugurilor cu tratare PEF a condus la mărirea randamentului de polifenoli în extractele fermentate de tescovină de struguri roșii din cauza conductibilității electrice mai bune. De asemenea, acești

autori menționează utilizarea selectivă a tehnicilor PEF în extracția anumitor antocieni, oferind o oportunitate de a produce extracte cu diferite compoziții biochimice. În comparație cu tratamentele convenționale de măcinare și deshidratare, metoda PEF include la ieșire un curent electric și o energie specifică mai mică, o cantitate redusă de solvent și timp scurt de extracție.

Extracția asistată de PEF este eficientă pentru extragerea carotenoidelor din materia vegetală, cu consum redus de energie. Cu toate acestea, durata pulsului și intensitatea câmpului electric necesită optimizare pentru fiecare tip de matrice-probă, deoarece acești parametri se pot modifica în funcție de conductivitatea electrică și textura țesutului (Vito și alții, 2008).

1.4.2. Extracția asistată de microunde

Extracția asistată de microunde (*Microwave-assisted extraction* - MAE) prezintă o tehnică avansată de extragere a CBA din surse vegetale (Cristea și Ghendov-Moșanu, 2020). Aceasta tehnică asigură un randament înalt de extracție, în comparație cu cele clasice, având dimensiuni reduse ale echipamentului. MAE se deosebește de metoda convențională prin faptul, ca extracția are loc în urma modificărilor structurii celulare cauzate de undele electromagnetice. Principalele avantaje ale MAE sunt consumul redus de solvenți, manipularea minimă a probelor, o selectivitate mai bună, îmbunătățește eficacitatea de extracție și timpi operaționali mai mici (Veggi și alții, 2013; Popescu și alții, 2020a).

Procesul de încălzire cu ajutorul microundelor se datorează rotirii dipolilor și migrării ionilor datorită acționării unui câmp electromagnetic. Structura moleculară a probei opune rezistența la trecerea ionilor și, datorită forțelor de frecare, energia electromagnetică se transformă în căldură. Accelerarea extracției este atribuită acțiunii sinergice a gradientilor de temperatură și de concentrație (Routray și Orsat, 2011).

Alegerea solventului pentru extracție este influențată de proprietățile lui dielectrice. Apa se caracterizează prin constantă dielectrică ($\epsilon' = 78,3$) sporită și poate să absoarbă o cantitate mai mare de energie, dar nu are capacitatea de a disipa aceasta energie în căldură. EtOH absoarbe mai puțină energie ($\epsilon' = 24,3$) în comparație cu apa, dar are o rată de transfer de energie mai mare (Veggi și alții, 2013). De aceea în procesul de extracție sunt folosite combinații de acești solvenți pentru a obține un randament mai mare de CBA. În plus, apa influențează o difuziune mai ușoară a moleculelor în interiorul probei, astfel, se obține un transfer termic mai eficient (Bouras și alții, 2015).

MAE se realizează la frecvențe apropiate de 2450 MHz, deoarece moleculele solventului încearcă să se alinieze cu liniile câmpului electromagnetic, pentru a menține aceeași fază, dar nu reușesc și încep să vibreze, generând căldură datorită frecărilor (Routray și Orsat, 2011).

MAE s-a utilizat pentru extragerea polifenolilor din pieiță și din suc de struguri (Yu și alții, 2013; Bittar și alții, 2013). Liapid și colab. (2011) au raportat despre reducerea timpului de extracție de la 5 h la 5 min la utilizarea MAE în locul tehnicilor convenționale de extracție solid-lichid pentru extragerea antocianilor din pieița strugurilor de soiul *Tintilla de Rota*. S-a demonstrat că radiațiile intermitente din tehnica MAE sunt eficiente pentru mărirea randamentului de extracție a carotenoidelor și îmbunătățirea AA, minimizând degradarea termică a lor prin reducerea timpului de aplicare. De asemenea, nu pot fi excluse degradarea termică și izomerizarea *cis*- și *trans*- a carotenoidelor. Astfel, pentru MAE este necesar de optimizat nivelul de putere a magnetronului, volumul solventului și raportul de intermitență (Saini și Keum, 2018). Faptul că diferiți CBA absorb energia cu microunde în diferite măsuri implică faptul că încălzirea solventului va varia în funcție de compoziția chimică lui. Prin urmare, pentru probele cu caracteristici structurale neomogene sau care conțin diferite substanțe chimice cu proprietăți dielectrice diferite dispersate într-un mediu omogen, este posibil să se producă încălzirea selectivă a unor zone sau componentelor în probă (Destandau și alții, 2013).

1.4.3. Extracția asistată de ultrasunete

Ultrasunetele prezintă o tehnică eficientă de prelucrare a alimentelor și pot fi aplicate în extracția CBA intracelulari din matricea vegetală (*Ultrasonication assisted extraction – UAE*). Efectul ultrasunetelor într-un solvent se atribuie fenomenului de cavitație, care conduce la crearea microbulelor de gaze dizolvate în lichid. Rețeaua moleculară a lichidului este menținută datorită forțelor de atracție intermoleculare și pe măsură ce o undă ultrasonică trece printr-un mediu elastic, ea induce o deplasare longitudinală a acestor molecule, acționând ca un piston pe suprafața rețelei moleculare, rezultând mișcări oscilatorii de comprimare și de rarefiere (Pingret D, 2013). Moleculele care formează lichidul sunt dislocate temporar din poziția lor inițială și în timpul ciclului de comprimare se pot ciocni cu alte molecule din jur. În faza de rarefiere, se va exercita o presiune negativă, îndepărtând moleculele. Valoarea presiunii negative depinde de natura și puritatea solventului. La o putere suficient de mare, forțele de atracție dintre molecule ar putea fi depășite, generând un gol în lichid. Golurile create în mediu sunt bulele de cavitație care sunt formate din gaze dizolvate. De fapt, aceste bule de cavitație sunt capabile să crească prin difuzie rectificată, deoarece vaporii (sau gazul dizolvat în mediu) vor intra în bulă în faza de rarefiere și nu vor fi expulzați complet în timpul ciclului de comprimare. Când dimensiunile acestor bule ating un punct critic, acestea explodează în timpul unui ciclu de comprimare și, deoarece încălzirea este mai rapidă decât transferul termic, se creează puncte tranzitorii fierbinți care sunt capabile să accelereze reactivitatea chimică a mediului (Pingret D, 2013).

Atunci când aceste bule explodează pe suprafața unui material solid, presiunea ridicată și căldura eliberată generează microjeturi și undele de șoc direcționate către suprafața solidă. Acestea microjeturi sunt utilizați în extracția CBA din matricea vegetală, fig. 1.2. Bulă de cavitație generată aproape de suprafața materialului vegetal (a) se explodează în timpul unui ciclu de comprimare (b) și se creează un microjet îndreptat către suprafață (b și c). Presiunea și temperatura ridicată implicate în acest proces vor distruge pereții celulari ai matricei vegetale și CBA vor fi eliberați în solvent (d) (Pingret D, 2013).

Compușii fenolici din matricea vegetală sunt distribuiți în celule în funcție de solubilitatea, care este cauzată de polaritatea lor. Polifenolii hidrofilii se găsesc, în principal, în vacuolele celulare, în timp ce polifenolii insolubili, datorită legăturilor hidrofobe cu proteine și polizaharide, sunt depozitați pe pereții celulari. EtOH, având o polaritate semnificativ mai mică în raport cu apa, favorizează solubilizarea și difuzivitatea compușilor fenolici prin reducerea constantei dielectrice a solventului. Cu toate acestea, surse bibliografice atestă că utilizarea solvenților organici puri conduce la deshidratarea și la colapsul celulelor vegetale, la denaturarea proteinelor din pereții celulari, ceea ce face extracția compușilor fenolici mai dificilă (Garcia-Castello și alții, 2015). Din acest motiv, amestecurile hidroetanolice sunt potrivite pentru extracția asistată de ultrasunete, din cauza polarităților diferite ale compușilor fenolici și acceptabilității acestui sistem pentru consumul uman. De asemenea, există un efect sinergic între solvenți, deoarece apa acționează ca un agent de gonflare a matricei vegetale, majorând suprafața de contact, în timp ce EtOH induce ruperea legăturilor dintre solut și matricea vegetală (Medina-Torres și alții, 2017).

Utilizarea ultrasunetelor în extracția CBA din materia vegetală evidențiază o mare aplicabilitate, minimizând dezavantajele metodei de extracție convenționale, precum durata înaltă de procesare, solvenți costisitori și energie consumată. Ultrasunetele asigură o eficiență sporită în transferul de masă și căldură. Această metodă de extracție asigură o reproductibilitate ridicată, reduce numărul de manipulări și conduce la obținerea unor extracte de calitate (Pingret și alții, 2013; Popovici și alții, 2020).

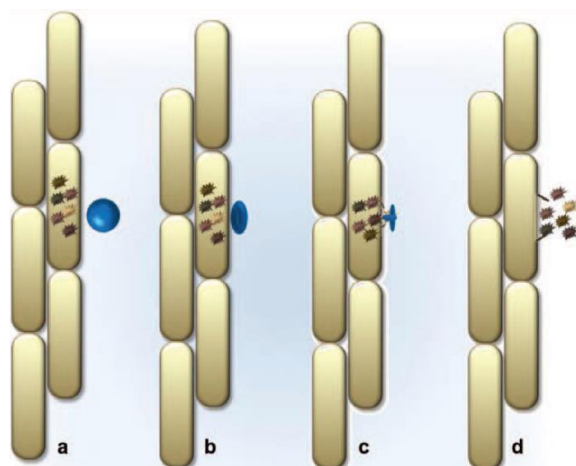


Fig. 1.2. Explodarea bulei de cavitație și eliberarea CBA din matricea vegetală în solvent (Pingret, 2013)

1.5. Substituire a unor aditivi alimentari prin CBA în vederea obținerii alimentelor funcționale

1.5.1. Aditivi alimentari utilizați în industria alimentară

Industria alimentară a exercitat un impact mare și fascinant asupra evoluției științei, dar și asupra asigurării sănătății și nutriției, împreună cu gustul și satisfacția aspectului alimentelor. O livrare din ce în ce mai mare de produse alimentare din ce în ce mai specifice cu diferite culori, gusturi, mirosuri, texturi etc., sunt create pentru a asigura așteptările consumatorilor.

Dintre constituenții alimentari, responsabili de o îmbunătățire considerabilă a caracteristicilor senzoriale, aditivii s-au dovedit a fi esențiali. De fapt, acestea exercită beneficii cu adevărat importante asupra duratei de valabilitate, stabilității microbiologice și siguranței numeroaselor produse alimentare (Tatarov, 2017). Nu în ultimul rând, este important de evidențiat atractivitatea lor senzorială, și anume percepția vizuală, culoarea și mirosul și, în special, coloranții alimentari sunt de cea mai mare importanță în acest domeniu.

Aditivii alimentari sunt *”substanțe, care nu se utilizează ca alimente sau nu sunt ingrediente ale produsului alimentar, adăugate intenționat în produsele alimentare pe parcursul procesului de fabricare, prelucrare, preparare, tratare, ambalare, transport sau depozitare cu scopul de a îmbunătăți calitatea senzorială a alimentelor, devenind parte componentă a alimentului”* (HG 229, 2013; Tatarov, 2017; Ghendov-Moșanu, 2018a). Aditivii alimentari au valoare nutritivă neînsemnată sau chiar nulă. În prezent, în industria alimentară sunt utilizați peste 3000 de aditivi alimentari, fiind folosiți inclusiv ca antioxidanți și conservanți (Abdulmumeen și alții, 2012). Pentru reglementarea și identificarea aditivilor autorizați în Europa, fiecărui aditiv se atribuie un număr unic denumit „E”.

Cel mai des sunt utilizați antioxidanții de sinteză (galatul de propil E310, butilhidroxianisolul E320, butilhidroxitoluenul E321 etc.); unii coloranți artificiali pentru a oferi alimentelor un aspect atrăgător (tartrazina E102, carmoizina E122, amarantul E123 etc.) și conservanții, pentru a împiedica alterarea produselor alimentare în timpul păstrării din cauza bacteriilor și a fungilor (propionat de sodiu E281). Astfel, în cazul păstrării îndelungate a produselor alimentare utilizarea aditivilor este importantă pentru a menține calitatea lor (Tatarov, 2017). Anual, pe plan mondial, în industria alimentară se utilizează peste 200000 tone de aditivi alimentari (Ghendov-Moșanu, 2018a).

1.5.2. Caracteristica coloranților sintetici și impactul lor asupra sănătății

Primul lucru observat de către consumator este culoarea alimentului, deoarece aceasta îi conferă anumită informație despre calitatea produsului. Coloranții de origine sintetică sunt utilizați în fabricarea alimentelor în cazul diminuării efectului de colorare la procesare,

depozitare, ambalare și distribuție. Stabilitatea coloranților alimentari sintetici, în funcție de condițiile care predomină în procesarea produselor alimentare, depinde de o serie de factori: mediul în care se folosește colorantul; concentrația colorantului; aditivii utilizați; temperatura și expunerea în timp. Modificările care apar ca urmare a acestor factori variază pentru fiecare colorant utilizat, iar nuanța rezultată poate să fie cu totul diferită de cea a amestecului inițial (Coulson, 1980).

Coloranții sintetici se obțin prin sinteză chimică, care au un nucleu aromatic sau legături conjugate în care electronii sunt susceptibili a fi excitați de anumite radiații ale spectrului vizibil. Solubilitatea lor în apă se datorează prezenței unei grupări acide ($-\text{SO}_3\text{H}$ sau $-\text{COOH}$), în cazul când coloranții sunt anionici, sau unei grupări amine ($-\text{NH}_2$ sau $\text{NH}-\text{CH}_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), în cazul coloranților cationici. Puritatea coloranților sintetici este esențială, deoarece impuritățile pot proveni din substanțele utilizate la diferite etape de fabricație; solvenții utilizați la extracție și cristalizare; produșii secundari formați pe parcursul fabricării și depozitării produsului finit datorită oxidării, hidrolizei și polimerizării (Banu, 2010). Fiecare colorant are un criteriu de puritate specific coloranților autorizați în industria alimentară (Hui, 2005). Coloranții artificiali utilizați în industria alimentară aparțin următoarelor cinci grupe (Banu, 2010):

- coloranții azoici condiționați de tartrazină (E102); galben oranj S (galben FCF) (E110); azorubină (carmoizină) (E122); amarant (E123); ponceau 4R (E124); roșu azonaftol G (E128); roșu allura AC (E129); negru brilliant BN (E151) și brun HT (E155);

- coloranții triarilmetanului condiționați de albastrul patent V (E131), verdele acid brilliant BS și albastrul brilliant FCF (E133);

- coloranții xantenici, din această grupă face parte eritrozina (E127);

- coloranții din grupa chinolină, din această grupă face parte galbenul de chinolină (E104);

- coloranții din grupa indigoului, în care se încadrează indigotina (E132).

În legislația UE și RM sunt stabilite condițiile de utilizare a coloranților sintetici alimentari, care includ următoarele:

- lista alimentelor la care coloranții nu pot fi adăugați sau la care pot fi adăugați numai în cantitate limitată;

- coloranți cu aplicare restrânsă în industria alimentară;

- lista coloranților aprobată pentru a fi utilizată în UE;

- nivelul de coloranți permis pentru diferite categorii de produse (Banu, 2010; HG 229, 2013).

În prezent, pentru autorizarea coloranților în industria alimentară sunt necesare o serie de studii toxicologice, și anume studii de toxicitate acută, biochimice, toxicitate pe termen scurt, toxicitate pe termen lung, efectul asupra reproducerii, cancerigenitate și mutagenitate și, în final observații asupra sănătății umane. În vederea protejării sănătății consumatorilor, FAO/OMS au introdus noțiunea de doză zilnică acceptabilă (DZA), care reprezintă cantitatea de colorant ce poate fi ingerată zilnic, prin alimente, de-a lungul întregii vieți fără riscuri (Ghendov-Moșanu, 2018a).

Coloranți sintetici sunt utilizați în fabricarea produselor lactate, băuturilor carbogazoase, dulciurilor etc. pentru a reda un aspect atractiv și apetisant alimentului. Consumul îndelungat al acestor alimente conduce la diverse efecte nocive asupra sănătății consumatorilor. Studiile arată că ingestia de coloranți sintetici, cum ar fi tartrazina și carmoizina, asociate cu o dietă bogată în grăsimi trans, nitriți, nitrați și aport redus de fibre sunt legate de tumori maligne în special în esofag, sân, rect, stomac, ovare și poate provoca multiple alergii (Polônio și Peres, 2009). Se estimează că reacții alergice apar din cauza alimentelor cu coloranți sintetici la 6% până la 8% dintre copiii cu vârsta sub trei ani și de 2% până la 3% la adulți (Host și alții, 2008). Alt efect nociv remarcat este hiperactivitatea cu deficit de concentrare a atenției la copii (McCann și alții, 2007). Astfel, substituirea coloranților sintetici cu CBA naturali pe post de coloranți naturali pentru formularea produselor alimentare este actuală.

1.5.3. Caracteristica antioxidanților sintetici și impactul lor asupra sănătății

Antioxidanții sintetici sunt utilizați în tehnologia de fabricare a produselor alimentare cu scopul de a menține prospețimea, pentru a preveni schimbarea culorii sau râncezirea și sunt deosebit de importanți pentru alimentele ce conțin cantități mari de grăsimi, acestea fiind cele mai vulnerabile la râncezire (Dziezak, 1986). Procesul de râncezire implică modificări de miros, culoare și gust și generează produse, care pot fi nocive pentru organismul uman. Oxidarea nu modifică doar structura acizilor grași, ci alterează structura vitaminelor și aminoacizilor, în urma cărora valoarea nutritivă a alimentelor scade (Adegoke și alții, 1998).

Antioxidantul reprezintă un compus care reduce sau previne oxidarea altor substanțe chimice. Oxidarea face parte dintr-un cuplu redox și constă în transferul de electroni de la o substanță la un agent oxidant. Acest proces poate produce radicali liberi, care provoacă reacții distructive în lanț. Antioxidanții sunt capabili să oprească aceste reacții în lanț prin blocarea sau oxidarea radicalilor liberi (Shahidi, 1997). Radicalii liberi atacă inițial resturile de acizi grași din componența grăsimilor, deoarece legăturile duble prezente în acestea sunt foarte sensibile la efectele negative oxidative. Această reacție în lanț, prin mecanismul radicalilor, se numește

peroxidarea lipidelor. Având în vedere caracteristicile reacțiilor în lanț, un număr de numai câțiva radicali liberi pot provoca daune extreme (Tatarov, 2017).

Caracteristicile esențiale ale procesului de oxidare prin intermediul reacției în lanț mediată de radicalii liberi sunt **inițierea, propagarea și terminarea lanțului de reacții** (Hamilton și alții, 1997). **Reacțiile de inițiere** sunt declanșate de un agent extern sau intern (lumină UV, enzime care funcționează în procesele fiziologice, ioni metalici de tranziție etc.) cu formarea radicalilor liberi cu compoziție relativ simplă, ca hidroxil sau radical de superoxid. **Reacțiile de propagare** conțin procese mult mai intense decât în reacțiile de inițiere, deoarece radicalii liberi generați în prima fază (superoxid, hidroxil) reacționează cu legăturile duble ale acizilor grași nesaturați, al căror rezultat constă în generarea noilor radicali liberi (lipid hidroperoxid) într-un număr mai mare. În final, **reacțiile de terminare** se încheie cu obținerea produselor nonradicale (aldehide). În rezultatul reacțiilor se formează astfel de produse ca cetone, aldehide, hidrocarburi și multe alte molecule. Eliberate în timpul reacțiilor, acestea pot intra direct în reacție cu compușii biochimici cei mai semnificativi, precum grăsimile, vitaminele, proteinele, ADN (Adegoke și alții, 1998).

Adăugarea antioxidanților în calitate de agenți de conservare este eficientă în cazul în care acestea sunt adăugați la etapele inițiale de fabricație, deoarece antioxidanții nu pot inversa oxidarea produselor alimentare (Van Esch, 1986). Aplicarea practică a antioxidanților în calitate de conservanți alimentari constă în adăugarea lor la grăsimile utilizate în fabricarea alimentelor și la fabricarea altor produse alimentare din legume și fructe; produse de panificație și lactate etc. (Williams și alții, 1999).

Antioxidanți sintetici sunt divizați în funcție de modul lor de acțiune în primari și secundari. Antioxidanții primari previn formarea radicalilor liberi în timpul oxidării și includ trei mari categorii: **inhibitori de radicali liberi, captatori de oxigen și agenți de chelare** (Williams și alții, 1999). Inhibitorii de radicali, prezentați de butilhidroxianisol (E320), butilhidroxitoluen (E321) și galații (E310-312), sunt utilizați în industria alimentară pentru a împiedica oxidarea lipidelor prin terminarea lanțurilor de radicali liberi. Captatorii de oxigen, ca palmitatul de ascorbil E304, funcționează ca agenți de reducere, iar agenții chelatori (acid etilendiaminotetra-acetic E385) previn oxidarea lipidelor prin legarea catalizatorilor de oxidare a lipidelor cu metalele grele (fier, cupru etc.). Antioxidanții secundari descompun hidroperoxidii formați în timpul oxidării lipidelor în produse finite stabile (Rangan și Barceloux, 2009).

În prezent, antioxidanții sintetici (BHA, BHT și galații) sunt autorizați pentru fabricarea alimentelor în calitate de conservanți, dar aceștea trebuie să fie menționați pe etichetele produselor alimentare, împreună cu o explicație a destinației utilizării lor (Shahidi, 2000).

Surse bibliografice atestă, că ingestia cronică a antioxidanților sintetici poate condiționa modificarea toxicității acute a mai multor substanțe chimice cancerigene și mutagene și să conducă la efecte secundare cronice. În plus, efectele exercitate de antioxidanți depind și de modelul lor de metabolism și excreția produselor metabolice. Antioxidanții BHA și BHT sunt excretați în principal ca glucuronoconjuzați în urină, în mici cantități fiind excretat sub formă de sulfați sau fenoli eter și restul prin fecale. Dar pentru BHT s-a observat eliminarea într-un ritm mult mai scăzut decât BHA, crescând astfel riscul acumulării sale în organism. Surse bibliografice atestă că BHA și BHT pot fi carcinogenici pentru oameni, iar BHA interacționând cu nitriții, formează compuși ce cauzează schimbările ADN-ul celulelor (Pandey, Upadhyay, 2012). Astfel, este necesar ca cercetătorii să continue investigațiile legate de apariția efectelor toxice ale antioxidanților sintetici din produse alimentare asupra sănătății umane.

1.5.4. Caracteristica conservanților sintetici și impactul lor asupra sănătății

Conservanți sintetici sau agenți antimicrobieni sunt aditivi alimentari care protejează de acțiunea microorganismelor (ciupercilor și/sau bacteriilor) și, prin urmare, extind durata de valabilitate a produselor alimentare.

În tabelul 1.1 sunt descriși unii conservanți, funcțiile și aplicațiile lor în industria alimentară și impactul asupra sănătății consumatorilor (Orănescu, 2008; Pandey și Upadhyay, 2012, Ghendov-Moșanu, 2018a).

Tabelul 1.1. Conservanți alimentari utilizați în industria alimentară și impactul lor asupra sănătății*

Denumirea conservantului	Funcții și aplicații	Impact negativ asupra sănătății
1	2	3
Acid sorbic (E200) Sorbit de potasiu (E202) Sorbit de calciu (E203)	Manifestă acțiune antimicrobiană asupra drojdiilor și mucegaiurilor care produc micotoxine. Acțiunea bacteriostatică și bactericidă este mai scăzută. Sunt utilizați în brânzeturi, la gemuri, jeleuri și produse din carne.	Pot provoca fenomene alergice, cauzează iritații ale pielii. Pot suprima ciancobalamina din organismul uman. Sorbatul de calciu are acțiune mutagenă.
Acid benzoic (E210) Benzoat de sodiu (E211) Benzoat de potasiu (E212) Benzoat de calciu (E213)	Datorită acțiunii bacteriostatice și fungistatice împiedică alterarea alimentelor și apariția toxinfecțiilor alimentare. Sunt utilizați în băuturi nealcoolice, în alimente cu un conținut redus de zahăr, în produse din carne și din pește.	Pot inhiba funcția digestivă enzimatică și poate epuiza nivelurile de aminoacid glicină, provoacă fenomene alergice (astm, eczeme, dermatite atopice etc.). Sunt suspecți că ar fi neurotoxici și cancerigeni. Înrautățește hiperactivitatea.

1	2	3
Dioxid de sulf (E220) Sulfid de sodiu (E221) Bisulfid de sodiu (E222) Metabisulfid de sodiu (E223)	Se caracterizează prin acțiunea antiseptică și antimicrobiană față de mai multe tipuri de bacterii și mai puțin față de mușcăiuri și drojdii. Sunt utilizați în sucuri, în produse din pește, produse făinoase, băuturi, fructe uscate, produse din cartofi.	Pot provoca fenomene alergice sub forma de rinite, urticarii, agrava astmul bronșic, induce inflamații gastrice și intestinale, distruge tiamina alimentară. Se recomandă ca persoanele astmatice sau alergice să evite consumul produselor alimentare cu acești aditivi.
Metabisulfid de potasiu (E224) Bisulfid de potasiu (E228)	Se caracterizează prin acțiune bacteriostatică, inhibând dezvoltarea și acțiunea unor bacterii patogene și în măsură redusă asupra drojdiilor și mușcăiurilor. Sunt adăugați în băuturi alcoolice și nealcoolice, în produse de cofetărie, în produse din crustacee și din cartofi.	Pot provoca fenomene alergice (astm, urticarie, rinite etc.)
Sulfid de calciu (E226) Bisulfid de calciu (E227)	Manifestă activitatea bacteriostatică asupra bacteriilor și mai puțin asupra drojdiilor și mușcăiurilor. Sunt utilizați la prelucrarea fructelor și legumelor, pentru conservarea înlocuitorilor de pește, carne și crustacee, în băuturi și produse zaharoase.	Pot cauza probleme bronhiale, înroșirea feței, furnicături și șoc anafilactic. A se evita în cazul astmului bronșic, problemelor respiratorii și cardiovasculare.
Acid propionic (E280) Propionat de sodiu (E281) Propionat de calciu (E282) Propionat de potasiu (E283)	Previn contaminarea alimentelor cu mușcăiuri (produse de patiserie, lactate etc). Manifestă acțiunea antimicrobiană slabă împotriva unor bacterii (<i>Escherichia coli</i> , <i>Salmonella</i> , <i>Listeria monocytogenes</i> și asupra unor drojdii).	La doze mari pot produce diminuarea simțului olfactiv și gustativ.

*Alcătuțit de autor conform: Orănescu, 2008; Pandey și Upadhyay, 2012; Ghendov-Moșanu, 2018a.

Acizii organici, cum ar fi acidul benzoic (E210), acidul propionic (E280) și acidul sorbic (E200), sunt utilizați pe scară largă în alimentele cu pH scăzut. Nitrații (E251, E252) și nitriții (E249, E250) sunt aplicați în produse din carne, pentru a păstra culoarea lor. Dioxidul de sulf (E220) și sulfiții (E221 – E224 și E226 – E228) sunt utilizați pentru a controla creșterea microorganismelor din fructele uscate, sucurile și vinurile. Deși conservanții alimentari sunt importanți în protejarea alimentelor de acțiunea microorganismelor în timpul păstrării, ei pot provoca unele probleme de sănătate la consumatori (Orănescu, 2008).

Astfel, substituirea conservanților chimici cu CBA din extractele vegetale și pudrele din fructe de pădure și tescovina de struguri pe post de conservanți naturali care manifestă activitatea antimicrobiană împotriva microorganismelor patogene pentru realizarea alimentelor funcționale este relevantă.

1.6. Sinteza problematicei tratate

Cercetările științifice realizate în prezent atestă că alimentele au rolul nu numai de a satisface senzația de foame și de a asigura un aport nutrițional consumatorului, dar au oportunitatea de a preveni bolile legate de nutriție și pot aduce bunăstare fizică și mentală. Consumul alimentelor funcționale asigură această oportunitate de a menține sănătatea consumatorilor.

Fabricarea alimentelor funcționale este un obiectiv actual al industriei alimentare moderne. În țările dezvoltate sunt realizate programe orientate spre îmbunătățirea sănătății populației prin elaborarea și fabricarea ingredientelor alimentare. CBA de origine vegetală pot fi aplicați în formularea produselor alimentare funcționale pentru substituirea aditivilor sintetici (coloranți, antioxidanți, conservanți) pentru creșterea duratei de valabilitate și lărgirea sortimentului de produse alimentare.

Au fost elucidate principale direcții de dezvoltare și de formulare a produselor alimentare funcționale (făinoase, zaharoase și din lapte), care sunt orientate spre fortificarea produselor cu CBA de origine vegetală; îmbogățirea cu fibre alimentare; mărirea biodisponibilității CBA sau reducerea pierderilor acestora și reducerea valorii energetice.

Pentru lucrarea de față au fost alese fructe de cătină, măceș, scoruș, păducel, aronia și tescovina obținută după procesarea strugurilor, care conțin fitonutrienți cu beneficii semnificative asupra sănătății. Fructele de pădure și tescovina conțin CBA cu diferită compoziția chimică, se caracterizează printr-un spectru larg de efecte farmacologice, manifestă activitate antioxidantă și antimicrobiană împotriva microorganismelor patogene.

Pentru optimizarea extracției CBA din materia vegetală au fost analizate particularitățile diferitor tehnici de extracție (PEF, MAE și UAE), care se caracterizează prin manipularea minimă a probelor, îmbunătățirea eficacității de extracție, timpi operaționali mai mici și prin obținerea extractelor de calitate.

Au fost analizate caracteristicile unor aditivi sintetici și impactul lor asupra sănătății consumatorilor și posibilitățile de substituire a unor aditivi alimentari sintetici prin CBA în vederea obținerii alimentelor funcționale.

2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

2.1. Materiale utilizate pentru cercetare

2.1.1. Materii prime vegetale

Pentru obținerea extractelor vegetale a fost utilizată materia vegetală autohtonă din Republica Moldova (RM) din fructe de cătină (*Hippophae rhamnoides* L.), măceș (*Roza canina* L.), scoruș (*Sorbus aucuparia* L.), păducel (*Crataegus monogyna*), aronia (*Aronia melanocarpa*) și tescovina de struguri (*Vitis vinifera* L.) din soiuri roșii. Datele privind conținut de CBA în materia vegetală este redată în tab. 2.1.

Tabelul 2.1. Date privind conținutul de CBA în materia vegetală utilizată pentru obținerea extractelor

CBA Materia vegetală	Conținut total de polifenoli, mg GAE/g	Conținut total de flavonoide, mg/g	Conținut de taninuri, mg/g	Conținut total de carotenoide, mg/100g	Conținut total de antociani, mg/g	Acid ascorbic, mg/100g	Referințe
Cătină	2,13 – 38,70	2,10 – 8,93	1,99 – 5,74	47,0 – 509,0	–	150 – 2500	Mendelová și alții, 2016; Predescu și alții, 2016; Sturza și alții, 2016a; Guo și alții, 2017; Kuhkheil și alții, 2017; Tkacz și alții, 2019; Criste și alții, 2020; Ghendov-Mosanu și alții, 2020a.
Măceșe	1,80 – 96,2	2,0 – 98,0	1,46 – 3,86	9,37 – 64,03	–	68 – 2404	Ropciuc, 2011; Adamczak și alții, 2012; Cunja și alții, 2015; Taneva și alții, 2015; Koczka și alții, 2019; Ghendov-Moșanu și alții, 2020b.
Scorușe	1,90 – 15,91	2,54 – 4,34	0,10 – 0,74	2,3 – 230,0	–	10,0 – 53,7	Abdullina și alții, 2010; Ovcharenko și alții, 2018; Zymone și alții, 2018; Sarv și alții, 2020. Mrkonjić și alții, 2017.
Păducel	2,66 – 64,46	1,47 – 147,3	0,19 – 13,67	0,26 – 2,85	0,15 – 1,52	1,55 – 15,6	Edwards și alții, 2012; Ivanova și alții, 2012; Trușca și alții, 2017; Ghendov-Mosanu și alții, 2018a; Zhang și alții, 2020; Alirezalu și alții, 2020.
Aronia	6,01 – 78,49	8,67 – 13,94	0,45 – 1,96	–	1,41 – 1480	1,3 – 27,0	Kulling și Rawel, 2008; Calalb, 2010; Arancibia-Avila și alții, 2012; Tolic și alții, 2015; Ghendov-Moșanu și alții, 2012, 2020c.
Tescovina de struguri	0,24 – 26,70	0,78 – 3,94	0,10 – 1,37	–	0,003 – 0,97	5,4–22,8	Negro și alții, 2003; Garau și alții, 2015; Cristea și alții, 2018; Nayak și alții, 2018; Cristea și Ghendov-Moșanu, 2020.

Fructele de cătină se caracterizează prin conținut sporit de acid ascorbic (150 – 2500 mg/100g s.u.), de carotenoide (CTC) (47 – 509,0 mg/100g s.u.) și de polifenoli (CTP) (2,13- 38,17 mg GAE/g s.u.). Măceșul conține cantități semnificative de CTP (1,80 – 96,2 mg GAE/g s.u. și conținut total de flavonoide (CTF) (2,0 – 98,0 mg/g s.u.). De asemenea, măceșul conține pigmenții carotenoidici CTC (9,37- 64,03 mg/100g s.u.) și cantități importante de vitamina C (68-2404 mg/100g s.u.). Fructele de scoruș se caracterizează prin CTC (2,3-230,0 mg/100 g s.u.) și CTP (1,90 - 15,91 mg/g s.u.) ridicat. Păducelul conține cantități esențiale de polifenoli (2,66 – 64,46 mg GAE/g s.u.) și flavonide (1,47 – 147,3 mg/g s.u.). Fructele de aronia sunt bogate în antocieni (CTA) (1,41 – 1480,0 mg/g s.u.) și în CTP (6,01- 78,49 mgGAE/ g s.u.), iar tescovina de struguri, fiind un produs secundar obținut după procesarea strugurilor roșii, conține cantități importante de CTP (0,24-26,7 mg GAE/g s.u.) și de CTA (0,003-0,97 mg/g s.u.).

Pentru extracția CBA hidrosolubili din fructe de pădure și tescovina de struguri s-a utilizat etanol rectificat, destinat consumului alimentar (EtOH, C₂H₅OH) cu concentrația alcoolică, 96 % vol. (HG 317, 2012) și apa distilată (HG 934, 2007). Pentru extracția compușilor liposolubili din fructe de cătină și de măceș s-a folosit uleiul vegetal de floare-soarelui rafinat dezodorizat (HG 434, 2010).

2.1.2. *Materia pulverulentă vegetală*

Pentru elaborarea tehnologiei de fabricare a pastelor făinoase a fost utilizată făina de grâu de calitate superioară de panificație și pudre vegetale de aronia și de măceșe. Calitatea și compoziția chimică a făinii de grâu și a pudrelor este prezentată în tab. 2.2.

Tabelul 2.2. Calitatea și compoziția chimică a făinii de grâu și a pudrelor vegetale

Caracteristici	Făină de grâu de c/s*	Pudră de măceșe**	Pudră de aronia
1	2	3	4
Indicii organoleptici			
Culoare	Albă cu nuanțe de crem	Gălbui cu nuanța - portocalie	Purpuriu cu nuanță de roșu închis
Miros	Miros plăcut, specific făinii, fără miros de mucegai sau alt miros străin	Miros plăcut de măceș, fără miros de mucegai sau alt miros străin	Miros plăcut de aronia, fără miros de mucegai sau alt miros străin
Gust	Specific făinii de grâu, fără gust străin, acru sau amar	Caracteristic pudrei de măceș, fără gust acru sau amar	Caracteristic pudrei de aronia, fără gust acru sau amar
Infestare cu dăunători	Nu este infestată	Nu este infestată	Nu este infestată
Indicatorii fizico-chimici			
Umiditatea, %	11,2±0,2	7,1±0,1	7,3±0,1
Aciditatea, grad.	2,3±0,01	-	-
Aciditatea titrabilă, g acid citric/100g s.u.	-	1,60±0,01	0,51±0,01

1	2	3	4
Conținut de cenușă, % s.u.	0,43±0,01	3,56±0,02	2,67±0,01
Conținut total de zahăr, g/100g s.u.	1,3±0,1	13,7±0,1	18,1±0,1
Conținut de amidon, g/100g s.u.	69,1±0,2	2,15±0,11	0,08±0,01
Conținut de fibre alimentare, g/100g s.u.	3,3±0,1	9,34±0,14	5,12±0,21
Conținut de grăsime, g/100g s.u.	0,78±0,01	0,53±0,01	0,17±0,01
Grad de alb, u.c.	58,3±0,15	-	-
Indice de cădere, s	225±5	-	-
Conținut de gluten umed, %	32,4±0,1	-	-
Conținut de gluten uscat, %	11,1±0,1	-	-
Calitate la aparatul IDK, u.c.	84±1	-	-

*Făină de grâu de panificație (HG nr.68 din 2009). **Pudră de măceșe și de aronia (HG 1523 din 2007).
Notă: sunt rezultate autorului.

2.1.3. Lapte integral

Pentru elaborarea tehnologiei de fabricare a iaurtului cu extracte vegetale s-a utilizat laptele integral. Valorile indicatorilor de calitate sunt redată în tab. 2.3.

Tabelul 2.3. Indicatorii de calitate a laptelui integral-materia primă

Indicatori fizico-chimici	Valoare*
Conținut de grăsime,%	2,30±0,01
Conținut de proteină,%	3,11±0,02
Conținut de lactoză, %	4,66±0,02
Conținut de săruri minerale,%	0,70±0,01
Substanță uscată degresată, %	8,48±0,01
Densitate	30,0±0,01
Aciditatea titrabilă, °T	16,60±0,01
pH	6,65±0,01
Punct crioscopic, °C	-0,53±0,01

*Lapte integral (HG 158 din 2019). Notă: sunt rezultate autorului.

2.1.4. Alte tipuri de materie primă

Pentru elaborarea tehnologiilor de fabricare a produselor alimentare funcționale (produse făinoase, zaharoase și din lapte) cu adaos vegetal s-a utilizat materia primă de bază și auxiliară procurată în rețea comercială din RM, iar caracteristicile lor sunt redată în tab. 2.4.

Tabelul 2.4. Caracteristica materiei prime utilizate în cercetare

Nr. crt.	Materia primă	Document normativ tehnic
1	2	3
1.	Ulei de floare floare-soarelui rafinat și dezodorizat	HG 434, 2010
2.	Pudre vegetale	HG 1523 din 2007
3.	Zahăr cristal	HG 774 din 2007

Continuarea tabelului 2.4.

1	2	3
4.	Sirop de glucoză	GOST R 52060-2003
5.	Melasă de amidon	
6.	Ouă de găină	HG 1208 din 2008
7.	Gelatină alimentară	GOST 11293-89
8.	Alcool etilic	HG 317, 2012
9.	Amidon de porumb	GOST 32159-2013
10.	Unt de cacao	HG 434 din 2010
11.	Lapte praf degresat	HG 158 din 2019
12.	Brânză proaspătă 9% grăsime	
13.	Smântână dulce 20 % grăsime	
14.	Culturi starter	
15.	Carbonat de amoniu	HGC 229 din 2013
16.	Sorbitol praf	
17.	Acid citric alimentar monohidrat	
18.	Stabilizator GRINSTED EggXit 502	
19.	Colorant "Tartrazină" E102	
20.	Colorant "Azorubină" E122	

2.1.5. Reactivi chimici și materiale de laborator

Cercetările realizate au necesitat un șir de metode specifice: analitice, fizico-chimice de analiză, microbiologice, *in vitro* (simularea condițiilor de digestie gastro-intestinală) și o serie de reactivi chimici și materiale de laborator, tab.2.5.

Tabelul 2.5. Reactivi chimici și materiale de laborator

Nr.	Denumire	Standard	Puritate	Producător
1	2	3	4	5
1.	Metanol (CH ₃ OH)	ISO 6353-2:1983	99,8%	Sigma, Germania
2.	Cloroform (CHCl ₃)	ISO 6353-2:1983	99%	Sigma, Germania
3.	Iodură de potasiu (KI)	ISO 6353-2:1983	98%	Sigma, Germania
4.	Fenolftaleină (C ₂₀ H ₁₄ O ₄)	ISO 6353-2:1983	95%	Sigma, Germania
5.	Folin-Ciocâlțeu	ISO 6353-2:1983	98%	Merck, Germania
6.	DPPH	ISO 6353-2:1983	99%	Sigma, Germania
7.	Hidroxid de potasiu (KOH)	ISO 6353-2:1983	9 %	Sigma, Germania
8.	Hidroxid de sodiu (NaOH)	ISO 6353-2:1983	98%	Sigma, Germania
9.	Acid acetic glacial (C ₂ H ₄ O ₂)	ISO 6353-2:1983	90%	Sigma, Germania
10.	Tiosulfat de sodiu (Na ₂ S ₂ O ₃)	ISO 6353-2:1983	99,5%	Sigma, Germania
11.	Amidon (C ₆ H ₁₀ O ₆)	ISO 6353-2:1983	99,5%	Sigma, Germania
12.	<i>p</i> -anisidină	ISO 6353-2:1983	99%	Sigma, Germania
13.	Carbonat de sodiu (Na ₂ CO ₃)	ISO 6353-2:1983	99%	Sigma, Germania
14.	Hexan (C ₆ H ₁₄)	ISO 6353-2:1983	99,5%	Sigma, Germania
15.	Izoctan (C ₈ H ₁₈)	ISO 6353-2:1983	99,5%	Sigma, Germania
16.	Alcool etilic (C ₂ H ₅ OH)	ISO 6353-2:1983	96%	Sigma, Germania
17.	Acid clorhidric (HCl)	ISO 6353-2:1983	10%	Sigma, Germania
18.	ABTS	ISO 6353-2:1983	99%	Alfa Aesar, Germania
19.	(+) - catechina	ISO 6353-2:1983	98%	Sigma, Germania

1	2	3	4	5
20.	Morin hidratul	ISO 6353-2:1983	≥95%	Sigma, Germania
21.	Acid elagic	ISO 6353-2:1983	≥95%	Sigma, Germania
22.	Acid meta-hidroxibenzoic	ISO 6353-2:1983	98%	Sigma, Germania
23.	Quercetinx	ISO 6353-2:1983	98%	Sigma, Germania
24.	Acid cafeic	ISO 6353-2:1983	98%	Sigma, Germania
25.	(+) - trihidrat rutinul	ISO 6353-2:1983	98%	Sigma, Germania
26.	Acid siringic	ISO 6353-2:1983	98%	Sigma, Germania
27.	Acid ferulic	ISO 6353-2:1983	98%	Sigma, Germania
28.	Acid galic	ISO 6353-2:1983	98%	Sigma, Germania
29.	Acid protocatehic	ISO 6353-2:1983	98%	Sigma, Germania
30.	Acid gentisic	ISO 6353-2:1983	98%	Sigma, Germania
31.	Acid p-hidroxibenzoic	ISO 6353-2:1983	98%	Sigma, Germania
32.	Acid salicilic	ISO 6353-2:1983	99,9%	Sigma, Germania
33.	Acid p-cumaric	ISO 6353-2:1983	98%	Sigma, Germania
34.	Acid D (-) - chinic	ISO 6353-2:1983	98%	Alfa Aesar, Germania
35.	Acid sinapic	ISO 6353-2:1983	98%	Alfa Aesar, Germania
36.	Metil 4-hidroxi-3-Metoxicinamatul	ISO 6353-2:1983	99%	Alfa Aesar, Germania
37.	Procianidină B1	ISO 6353-2:1983	98%	Extrasynthese, Franța
38.	Procianidină B2	ISO 6353-2:1983	98%	Extrasynthese, Franța
39.	Polidatină	ISO 6353-2:1983	98%	Extrasynthese, Franța
40.	Hiperozid	ISO 6353-2:1983	98%	Extrasynthese, Franța
41.	Trans-resveratrol	ISO 6353-2:1983	98%	TCI Europa, Belgia
42.	Acetonitril	ISO 6353-2:1983	98%	Merck, Germania
43.	Quercetină	ISO 6353-2:1983	>95%	Sigma-Aldrich, India
44.	Bulion de carne cu agar (BCA)	GOST 10444-84		ICN Nutritional Biochemicals
45.	Mediu Sabouraud	GOST 10444.1-84		ICN Nutritional Biochemicals
46.	Pepsină			ICN Nutritional Biochemicals
47.	Tripsină (extract pancreatic)			ICN Nutritional Biochemicals
48.	Taurocolat de sodiu (săruri biliare)			ICN Nutritional Biochemicals

2.2. Metode de obținere ai extractelor vegetale din surse horticole

2.2.1. Pregătirea materiei vegetale pentru extracție

Pentru experimente a fost folosită pudra, obținută din fructe de pădure (aronia, cătină, măceș, scoruș, păducel) și tescovină de struguri, uscate la temperatura de $65 \pm 1^\circ\text{C}$ până la umiditatea finală (u_f) de $8,3 \pm 0,2\%$ și măcinate până la granulozitate $60 \pm 10\mu$.

În cazul cercetărilor legate de influența tratărilor termice asupra extracției CBA prin UAE, o parte din probele de fructe de cătină, măceș și scoruș au fost congelate la $t -18^\circ\text{C}$ și apoi utilizate în experiment, iar altele au fost uscate la t camerei și la 65°C până la u_f de $8,0 \pm 0,2\%$ și măcinate până la granulozitate $60 \pm 10\mu$.

2.2.2. Determinarea hidromodulului optim

Hidromodulul (H) prezintă raportul între cantitățile de faza lichidă (L) și cea solidă (S):

$$H=L/S \quad (2.1)$$

Pentru determinarea H_{optim} au fost folosite probele de pudre vegetale cu masa de $3,00 \pm 0,01$ g. În calitate de solvent s-a utilizat apă distilată în cantitate de 12 - 60 mL, ce corespunde H 4 - 20, cu excepția pudrei de păducel. În ultimul caz, la hidromodulele 4 și 6, conținutul sporit de substanțe pectice au contribuit la formarea gelului, ceea ce nu a permis studierea cineticii de extracție a CSUH în apă, astfel, s-a utilizat solventul în cantitate de 24 - 72 mL, ce corespunde H 8 - 24. CSUH din pudra vegetală în apă s-a determinat prin metoda refractometrică la temperatura de 20 ± 1 °C.

2.2.3. Extracția CBA hidrosolubili

Pentru obținerea extractelor hidrosolubile au fost utilizate H_{optime} : pentru tescovina de struguri - 8; cătina -12; măceșul, scorușul și aronia - 14 și pentru păducelul – 20.

La cercetarea influenței tipului de solvent asupra randamentului de extracție a CBA s-a utilizat soluția de EtOH în concentrații de 20%, 40%, 50%, 60%, 80% (v/v), iar pentru tescovina de struguri și 96% (v/v). Extracția statică s-a realizat la 20 ± 1 °C τ de 90 min, apoi probele au fost filtrate și păstrate la 4 ± 1 °C.

La cercetarea influenței t (30°C, 45°C și 65°C) asupra randamentului CBA, în calitate de solvent s-a utilizat apa și soluția EtOH în concentrații de 40%, 60%, 80%, 96% (v/v), sub agitare mecanică la 60 min^{-1} , τ de 90 min. Extractele obținute au fost filtrate și stocate la 4 ± 1 °C.

Pentru formularea produselor funcționale au fost utilizate extracte hidroalcoolice cu concentrația EtOH de 60% (v/v), care au fost concentrate la rotovapor la 65°C până la conținut de substanță uscată de 85 ± 1 % și păstrate la 4 ± 1 °C.

2.2.4. Extracția CBA liposolubili

Extractele liposolubile au fost obținute din pudre de cătină, măceșe și ulei de floarea soarelui rafinat și dezodorizat în raport 1:12 și 1:14 respectiv, în baia de apă la t de 30°C, 45°C și 65 °C în τ de 90 min, sub agitare mecanică 60 min^{-1} , în condiții limitate de pătrundere a luminii. Extractele liposolubile au fost filtrate și stocate la temperatura de 4 ± 1 °C.

2.2.5. Extracția CBA hidrosolubili în câmp electric pulsatoriu

Extracția CBA din semințe de struguri roșii în câmp electric pulsatoriu (PEF) s-a realizat în aparatul redat în fig. 2.1 și 2.2.

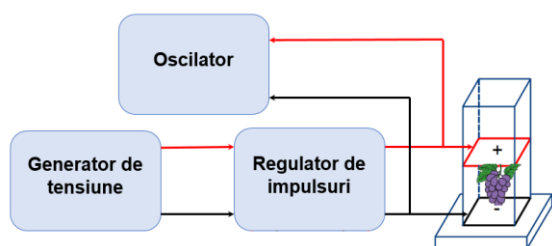


Fig. 2.1. Schema-bloc a unui sistem de realizarea extracției CBA în PEF



Fig. 2.2. Sistem de aparate pentru realizarea extracției CBA în PEF

În tabelul 2.6 este prezentată schema experimentului privind obținerea extractelor din semințe de struguri roșii în PEF.

Tabelul 2.6. Schema experimentului privind obținerea extractelor din semințe de struguri roșii în PEF

Parametru	Probe						
	1	2	3	4	5	6	7
Numărul de impulsuri	-	900	100	900	100	900	100
Tensiune electrică, V	-	260	260	165	165	90	90
Intensitatea câmpului electric, V/cm	-	866,66	866,66	500	500	300	300
Durata impulsului, μ s	-	900	900	900	900	900	900
Durata extracției, min	15	15	15	15	15	15	15

Pentru experiment au fost utilizate semințe cu masa de $3,00 \pm 0,01$ g. Extracția a fost realizată în următoarele condiții: $H_{\text{optim}} - 8$; $t - 30$ și 65°C ; $\tau - 15$ min; numărul de impulsuri (n) 100 și 900; tensiunea câmpului electric (U) 90, 165 și 260V. Intensitatea câmpului electric s-a modificat concomitent cu variația tensiunii electrice, fiind 300, 500, 866,66 V/cm. Extractele obținute au fost filtrate și stocate la temperatura de $4 \pm 1^\circ\text{C}$.

2.2.6. Extracția CBA asistată de ultrasunete

Extracția CBA hidrosolubili din fructe de cătină, măceș, păducel, aronia și tescovina de struguri prin UAE s-a realizat în următoarele condiții: concentrația solventului EtOH 60% (v/v), t de 30 și 65°C , $\tau - 10$ și 60 min, frecvența de 35 kHz și la puterea de 95 W.

Pentru cercetarea influenței tratărilor termice (congelării și uscării) asupra randamentului de extracție CBA din fructe de cătină, măceș și scoruș au fost utilizați diferiți solvenți. Pentru CBA liposolubili s-a utilizat un amestec de solvenți de metanol/acetat de etil/eter de petrol

(1:1:1, v/v/v). După filtrarea extractului, reziduul a fost re-extras de două ori folosind același amestec de solvenți. Extractele obținute au fost concentrate și congelate la -18°C . Pentru CBA hidrosolubili s-a utilizat EtOH cu concentrația de 60% (v/v). Extractele obținute au fost centrifugate la 3000 min^{-1} τ de 10 min, filtrate și păstrate la $4\pm 1^{\circ}\text{C}$. Durata extracției CBA liposolubili și hidrosolubili asistată de ultrasunete a constituit 10 min.

2.2.7. Extracția CBA asistată de microunde

Pentru extracția CBA prin MAE s-au utilizat pudre vegetale din fructe de pădure și tescovina de struguri, soluțiile EtOH cu concentrații 0% (apă), 40%, 60%, 80% și 96% (v/v), t de extracție de 30, 45 și 65°C , durata de extracție MAE a fost 5 min. Aparatul pentru realizarea extracției este prezentat în 2.3. Caracteristicile aparatului sunt următoarele: puterea magnetronului 700W, coeficientul de umplere 25%, frecvența microundelor 2400 MHz, durata pulsului de microunde 100ms - 10s. În aparat a fost prevăzut un termocuplu pentru măsurarea și menținerea t în timpul extracției (Surducan și Surducan, 2008).

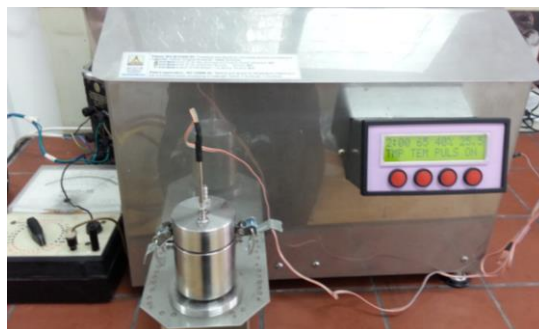


Fig. 2.3. Aparat pentru realizarea extracției prin MAE

2.3. Metode de cercetare ai extractelor vegetale din surse horticole

2.3.1. Determinări chimice și microbiologice ai extractelor hidroalcoolice și liposolubile

Pentru caracterizarea extractelor obținute în cadrul cercetării au fost utilizate un șir de metode analitice, fizico-chimice și microbiologice, care sunt rezumate în tab. 2.7.

Tabelul 2.7. Metode de analiză utilizate pentru caracterizarea extractelor

Nr.	Denumirea metodei	Caracteristica metodei	Referințe
1	2	3	4
1.	Conținut total de polifenoli (CTP).	Este metoda spectrofotometrică bazată pe utilizarea reagentului Folin-Ciocalteu. Absorbanța a fost măsurată la 750 nm. Rezultatele sunt exprimate în mg echivalenți de acid galic (mg GAE)/g s.u.	Waterman și Mole, 1994.
2.	Conținut total de flavonoide (CTF).	Se bazează pe precipitarea probei cu formaldehidă în mediul acid puternic. Se calculează prin diferența între CTP determinat inițial și CTP după precipitarea cu aldehydă formică. Rezultatele sunt exprimate în mg GAE/g s.u.	Spranger și alții, 2008.
3.	Conținut de taninuri (CT).	Este metoda spectrofotometrică bazată pe utilizarea reagentului Folin-Ciocalteu. Absorbanța se măsoară la 750 nm. Rezultatele sunt exprimate în mg TAE/g s.u.	Waterman și Mole, 1994.

1	2	3	4
4.	Conținut de antocieni prin variație de pH (CTA).	Variația intensității colorante între două valori de pH este proporțională conținutului total de antocieni. pH este 0,6 și 3,5. Absorbanța se măsoară la 520 nm. Rezultatele sunt exprimate în mg ME/g s.u.	Waterman și Mole, 1994.
5.	Conținut total de carotenoide (CTC).	S-a utilizat metoda spectrofotometrică. CTC a fost măsurat la lungimea de undă de absorbție maximă ($\lambda_{\max.} = 450$ nm). Experimentele au fost realizate în absența luminii. Rezultatele sunt exprimate în mg/100g s.u.	Pop și alții, 2015.
6.	Cuantificarea acizilor organici	S-a utilizat metoda de electroforeză capilară. Electrolitul optim a constituit 10 mmol/L acid 3,5-dinitrobenzoic (DNB) la pH 3,6 conținând 0,2 mmol/L bromură de cetiltrimetilamoniu ca inversor de curgere. Detectare indirectă a absorbției UV s-a realizat la 254 nm.	Peres și alții, 2009
7.	Cuantificarea antocienilor	S-a utilizat un sistem HPLC Shimadzu echipat cu un sistem de livrare a pompei binare LC-20 AT (proeminență), un degazator DGU-20 A3 (proeminență), detector de diode SPD-M20 A UV-vis. A fost utilizată o coloană Luna Phenomenex C-18 (5 μ m, 25 cm \times 4,6 mm). Faza mobilă a fost 4,5% acid formic în apă bidistilată (solvent A) și acetonitril (solvent B). Sistemul de eluare cu gradient a început cu 10% B în timp de 9 minute. Procentul de B a crescut liniar de la 12% în minutul 17 și a continuat până la 25% B în minutul 30. Între 30 și 50 min B a fost de 90%. Debitul a constituit 0,8 mL/min și analizele au fost efectuate la 35°C. Cromatogramele au fost înregistrate la 520 nm.	Bunea și alții, 2013
8.	Cuantificarea polifenolilor individuali	S-a utilizat HPLC Agilent 1100 Series. Gradientul a fost optimizat utilizând acid trifluoroacetic (TFA) ca acidifiant eluant de 1% CH ₃ OH (solvent A) și 50% CH ₃ OH (solvent B) acidificat la pH 2,15 cu TFA. Sistemul de coloane a fost compus dintr-o cartușă SecurityGuard ULTRA precolumnă HPLC C18 pentru cuplă ID de 4,6 mm la Kinetex 5 μ m C18 100 Å 250 \times 4,6 mm coloane fabricate de Phenomenex la 35°C. Volumul de injecție a fost de 20 μ L și timpul de detecție 90 min. Solvenți utilizați: H ₂ O:CH ₃ OH (99:1) (solvent A) și H ₂ O:CH ₃ OH (50:50) (solvent B), cu un debit de 1,5 mL/min. Detecție a fost efectuată la 256, 280, 324 și 365nm. Gradientul de eluare a fost de 100% (A) timp de 10 minute; 82%(A):18%(B) pentru următoarele 10 minute; 70%(A):30%(B) timp de 10 minute; 65%(A):35%(B) timp de 6 minute; 40%(A):60%(B) timp de 15 minute; 20%(A):80%(B) timp de 5 minute; 100%(B) timp de 15 min și 100%(A) timp de 10 min.	Cristea și alții, 2018.

1	2	3	4
9.	Cuantificarea carotenoidelor individuale	S-a utilizat analiza RP-HPLC Shimadzu LC 20AT cu un detector SPD-M20A cu diode (DAD) (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonia). S-a folosit o coloană YMC C30 (250×4,6mm; 5µm) și fazele mobile: solvent A - metanol/ terț-butil-metil-eter/apă (83:15:2) și solvent B-metanol/terț-butil-metil-eter/apă (8:90:2). Gradientul de eluare a fost: 0 min 0% solvent B, 20 min 0% B; 130 min –82% B; 132 min 0% B, urmat de echilibrarea coloanei timp de 10 min. Debitul a fost fixat la 0,8 mL/min și detectorul DAD a fost stabilit la 450 nm. Identificarea carotenoidelor a fost efectuată prin compararea spectrelor UV-VIS și a timpurilor de retenție a vârfurilor probei cu cele ale soluțiilor standard.	Pop și alții, 2015.
10.	Activitate antioxidantă determinată prin testul DPPH	S-a utilizat metoda spectrofotometrică. DPPH (2,2-diphenil-1-picrilhidrazil) este un radical liber stabil. Soluția DPPH își pierde culoarea caracteristică violetă, atunci când acceptă hidrogenul de la un donator corespunzător. Măsurările s-au făcut la 515 nm. Rezultatele sunt exprimate în % inhibat și în mmol TE/g s.u.	Brand-Williams și alții, 1995.
11.	Activitate antioxidantă determinată prin testul ABTS	Metoda se bazează pe substratul peroxidazei acid 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonic) (ABTS), care formează un radical-cation relativ stabil (ABTS•) prin oxidarea unui electron. Citirile s-au făcut la 734 nm. Rezultatele sunt exprimate în mmol TE/L.	Re și alții, 1999.
12.	Activitate antioxidantă determinată prin HPSA	Metoda se bazează pe capacitatea de inhibare a peroxidului de hidrogen (<i>Hydrogen Peroxide Scavenging Activity</i>).	Nagulendran și alții, 2007.
13.	Activitate antioxidantă a compușilor hidrosolubili prin testul fotochimiluminiscenței (PCL).	Metoda PCL se bazează pe generarea anion-superoxid (O ₂ ^{•-}) radicalilor sub influența luminii UV și a unui fotosensibilizator, detectați în timpul reacției cu un compus chemiluminogen (luminol). Compușii care captează radicalii atenuază intensitatea fotochemiluminiscenței proporțional cantității și activității antioxidantului testat.	Popov și Lewin, 1999.
14.	Activitate antioxidantă cu stabilizarea nanoparticulelor de Ag	Este metoda spectrofotometrică, care are la bază reducerea Ag ⁺ la Ag ⁰ cu ajutorul vitaminei C în prezența soluției de Ag însămânțat și stabilizat cu Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ . Citiri se fac la 423nm. Rezultatele sunt exprimate în mg GAE/g s.u.	Pintea și alții, 2015.
15.	Activitate antioxidantă <i>in vitro</i>	Metoda <i>in vitro</i> a fost realizată în scopul simulării digestiei din tractul gastric. S-a efectuat etapa gastrică, în prezența pepsinei (150 mg/100 g produs), la pH=1,9±0,1 (HCl 1M) timp de 2 ore la temperatura de 37,0±0,1°C. Apoi probele au fost centrifugate la 6000 min ⁻¹ timp de 10 min, filtrate și testate la spectrofotometru „HACH LANGE DR-5000” la lungimea de undă λ=515 nm.	Ghendov-Mosanu și alții, 2020a

1	2	3	4
16.	Studiul bioaccesibilității carotenoidelor	<p>Modelul static de digestie <i>in vitro</i> a fost aplicat pentru determinarea bioaccesibilității carotenoidelor din pudre vegetale, care constă din faza gastrică și intestinală. Faza gastrică: o alicotă de 1 g de pudră vegetală în 6,15 mL apă a fost combinată cu 6,25 mL lichid gastric simulat (LGS), 1 mL soluție de pepsină porcină în SGF și 31 μL de CaCl_2 (0,03 M). S-a adăugat HCl (1 M) pentru a reduce pH-ul la 3,0 și s-a adăugat apă la un volum final de 12,5 mL. Amestecul a fost omogenizat și incubat la 37°C timp de 2 ore (95 min^{-1}) într-un incubator de agitare (New Brunswick Innova 44, Eppendorf AG, Hamburg, Germania). Faza intestinală: Chimul gastric a fost amestecat cu 6 mL lichid intestinal simulat (LIS), 2 mL soluție de pancreatină porcină în LIS, 2 mL soluție de extract biliar în LIS (10 mL în amestecul de digestie finală) și 250 μL CaCl_2 (0,03 M). PH-ul a fost ajustat la 7 folosind NaOH 1 M și apă a fost adăugată la un volum final de 25 mL. Amestecul a fost omogenizat și incubat la 37°C timp de 2 ore într-un incubator de agitare 95 min^{-1}. La sfârșitul fazei intestinale, digesta a fost imediat centrifugată timp de 60 de minute la 4800 min^{-1} și 4°C (Eppendorf 5810 R, Eppendorf AG, Hamburg, Germania) pentru a minimiza activitatea enzimei și pentru a îndepărta materialul nedigerat. Supernatantul conținând carotenoidele eliberate din matricea alimentară a fost ulterior filtrat cu membrană (filtru de nylon de 0,2 μm) pentru a separa fracția micelară.</p> <p>O alicotă de 2 mL din fracția micelară mixtă a fost combinată cu 4 mL hexan:acetonă (1:2, v/v), amestecată și centrifugată timp de 2 minute la 3200 min^{-1}. Faza organică superioară a fost colectată, iar faza inferioară a fost re-extrasă de 2 ori cu 4 mL hexan. În proba organică obținută s-a determinat conținut total de carotenoide prin metoda spectrofotometrică. Bioaccesibilitatea carotenoidelor s-a determinat după următoarele formulă: $B\% = (CTC' / CTC) \cdot 100\%$, unde: CTC' - conținut total de carotenoide după digestie și CTC – înainte de digestie.</p>	Tudor și alții, 2020.
17.	Spectroscopia UV/Vis	S-au înregistrat spectrele UV/Vis (Specord 200 Plus Analytic Jena (Germania)) a extractelor uleioase în diapazonul 330-630 nm	Sturza, 2006.
18.	Spectroscopia IR	Extractele uleioase au fost investigate în diapazonul 400-4000 cm^{-1} la SPECORD M-80 (Karl Zeiss Jena).	Sturza, 2006.
19.	Indicele de aciditate	Principiul metodei constă în neutralizarea acizilor grași liberi cu soluția etilică de KOH în prezența fenoltaleinei.	Sturza, 2006.

1	2	3	4
20.	Indicele de peroxid	Metoda se bazează pe reacția de interacțiune a peroxizilor și hidroperoxizilor cu KJ în soluție de acid acetic și cloroform. De determină cantitatea de iod eliminat la titrarea cu soluție de tiosulfat de natriu prin metoda titrimetrică.	Sturza, 2006.
21.	Conținut de diene și triene conjugate	S-a utilizat metoda spectrofotometrică, care se bazează pe măsurarea modificării absorbanței la lungime de undă 236 nm și 273 nm. Creșterea absorbției denotă că produsul este oxidat.	Sturza, 2006.
22.	Indicele de <i>p</i> -anisidină	Metoda constă în determinarea alchidelor nesaturate (2,4-dienale, 2-alchenale) în extracte uleioase prin reacția cu <i>p</i> -anisidină. Densitatea optică a soluțiilor de lucru a fost măsurată, folosind drept etalon soluția de solvent – izooctan, utilizând spectrofotometrul HACH-LANGE, DR-5000 la lungimea de undă 350 nm.	Sturza, 2006.
23.	Determinarea parametrilor cromatici prin CIELab	Parametrii CIELab au fost determinați prin metoda spectrofotometrică folosind Jena Analitică Spectrofotometru Specord 200 Plus (Germania), echipat cu software WinASPECT PLUS. Printr-o cuvă de sticlă optică cu o lungime a căii de 1 mm s-a determinat transmitanța probelor la 380-780 nm. S-a utilizat iluminatorul D65 cu unghiul de observare 10°.	ISO/CIE 11664-4:2019.
24.	Metoda difuziei în godeuri pe medii agarizate	Pe placa agarizată se fac godeuri cu diametrul de 8 mm (volum de 100 μL). Placa de agar se însămânțează prealabil cu cultura microbiană, după care se introduce în godeu substanța de testat. Apoi, plăcile de agar sunt incubate în condiții optime, în dependență de microorganismul testat. În zonele unde antimicrobianul realizează concentrații mai mari decât CMI, microorganismul nu crește.	Walter și alții, 2011.
25.	Metoda diluției succesive în medii lichide	Se realizează diluții crescânde de compus testat în mediu lichid, care se pun în contact cu cantități egale de cultură microbiană. Eprubetele sunt incubate în condiții optime, în dependență de microorganismul testat, după care se determină CMI și CMB.	CLSI, 2012.
26.	Determinarea numărului total de microorganisme NTG	S-a utilizat metoda orizontală pentru enumerarea microorganismelor care formează colonii după placare și incubare. NTG de bacterii organotrofe aerobe mezofile a fost determinat după incubarea la 30 °C timp de 4–72h folosind agar nutritiv.	ISO 4833-2:2013/COR 1:2014.

2.3.2. Determinări de calitate a alimentelor funcționale elaborate

În tabelul 2.8 sunt prezentate metodele de analiză utilizate pentru caracterizarea produselor elaborate.

Tabelul 2.8. Metode de analiză utilizate pentru caracterizarea produselor alimentare elaborate

Nr.	Denumirea metodei	Caracteristica metodei	Referințe
1.	Analiza organoleptică.	S-a evaluat aspectul, culoarea, mirosul, gustul și consistența a produselor elaborate utilizând sistemul de 5 puncte de către un grup de experți. Sistemul de evaluare în 5 puncte include următoarele scoruri: 5 - foarte bine; 4 - bine; 3 - satisfăcător; 2 - nesatisfăcător; 1 - rău și 0 - foarte rău.	ISO 6658:2017.
2.	Indicatorii fizico-chimici ai pastelor făinoase.	Fracția masică de umiditate, de produse sparte, aciditate și însușirile culinare (creștere în volum la fierbere, conținut de substanță uscată în apă de fierbere și durata de fierbere) au fost determinați conform standardelor în vigoare.	ISO 7304-2:2008.
3.	Proprietățile reologice empirice	Au fost determinate caracteristicile reologice folosind aparatul Alveograf (Chopin Technologies, Franța).	ISO 27971:2015.
4.	Indicatorii fizico-chimici ai turtelor dulci.	Conținut de umiditate a fost determinat prin reducerea masei probei încălzite la 105 °C până la masa constantă. Alcalinitatea s-a determinată prin titrare cu soluția acidului clorhidric 0,1 N folosind albastru de bromtimol ca indicator. Indice de îmbibare se bazează pe stabilirea unei creșteri a masei produsului făinos scufundat în apă la temperatura de 20°C timp de 2 min.	AOAC, 2010. GOST 5898-87. GOST 10114-80.
5.	Indicatorii fizico-chimici ale produselor zaharoase.	Fracția de masă a substanței uscate a fost cuantificată prin refractometrie. Fracția de masă a substanțelor reducătoare a fost determinată prin reacția cu fericianură de potasiu. Aciditatea a fost determinată prin titrare cu hidroxid de sodiu 0,1N folosind fenolftaleină ca indicator.	AOAC, 2000. GOST 5903-89. GOST 5898-87.
6.	Cuantificarea glucidelor individuale.	S-a utilizat analiza HPLC cu coloana de separare Separon-NH ₂ a cromatografului Agilent (Agilent Technologies, SUA) înzestrat cu detectorul Agilent 1260 pentru determinarea indicelui de refracție. În calitate de faza mobilă s-a utilizat amestecul acetonitril:apă (85:15), cu debit de 1,5 mL/min.	AOAC, 2000.
7.	Aciditate activă pH.	S-a determinat cu pH meter TESTO 205.	Bulgaru și alții, 2020.
8.	Fracția masică de grăsime.	Metoda se bazează pe acțiunea acidului sulfuric concentrat și a alcoolului izoamilic asupra grăsimilor eliberați și măsurarea volumului lor în partea gradată a butirometrului.	GOST 5867-90.
9.	Vâscozitatea dinamică a iaurtului.	Vâscozitatea dinamică a produselor lactate a fost măsurată la vâscozimetru rotativ „DV III ULTRA BROOKFIELD”, la numărul de turații a spindelului de 75 min ⁻¹ .	Bulgaru și alții, 2020.
10.	Indicele de sinereză.	Metoda se bazează pe măsurarea cantității de zer din iaurt, care s-a separat la centrifugare la 1000 min ⁻¹ în timp de 5 minute.	Li și alții, 2014.
11.	Determinarea numărului total de microorganisme NTG.	S-a utilizat metoda orizontală pentru enumerarea microorganismelor care formează colonii după placare și incubare. NTG de bacterii organotrofe aerobe mezofile a fost determinat după incubarea la 30 °C timp de 4–72h folosind agar nutritiv.	ISO 4833-2:2013/COR 1:2014.

2.4. Prelucrarea matematică a rezultatelor experimentale

Metodele de analiză utilizate în cercetare au fost studiate prealabil pentru a asigura validarea metodei prin stabilirea conformității protocolului experimentului. În acest context, au fost efectuate câte 3-5 măsurări paralele, iar rezultatele au fost supuse prelucrării statistice și modelării matematice. Pentru prelucrarea statistică s-a utilizat programul Statgraphics (STATistical GRA-PHICs System) Centurion XVI 16.1.17. Modelarea matematică în scopul optimizării cercetărilor experimentale s-a realizat pe baza programului MatLab (MathWorks, Inc., Natick, MA, USA).

2.4.1. Modele matematice pentru descrierea cineticii procesului de extracție

Pentru descrierea cineticii procesului de extracție în sistem solid-lichid au fost utilizate trei modele matematice empirice Peleg, Page și modelul de putere. În tabelul 2.9 sunt prezentate modele matematice empirice utilizate pentru descrierea procesului de extracție a CSUH din pudră vegetală în faza lichidă (apă).

Tabelul 2.9 Modele matematice empirice pentru descrierea procesului de extracție a CSUH din pudră vegetală în apă

Denumire	Ecuția modelului matematic empiric	Referințe
Peleg	$C_{\tau} = \tau / (K_1 + K_2 \cdot \tau) \quad (2.1)$ <p>unde: C_{τ} este conținutul de SUH în apă în timp, g; τ – timpul extracției, min; K_1 – prima constanta lui Peleg, g/min; K_2 – a doua constanta lui Peleg, g⁻¹.</p>	Bostyna și alții, 2018.
Page	$C_{\tau} = \exp(-k \cdot \tau^n) \quad (2.2)$ <p>unde: C_{τ} este conținutul de SUH în apă în timp, g; τ – timpul extracției, min; k – constanta lui Page; n – constanta lui Page.</p>	Cvetković și alții, 2018.
Putere	$C_{\tau} = k \cdot \tau^n \quad (2.3)$ <p>unde: C_{τ} este conținutul de SUH în apă în timp, g; τ – timpul extracției, min; k – constanta de putere; n – constanta de putere.</p>	Sant'Anna și alții, 2012; Patil și Akamanchi, 2017.

Parametrii cinetici ai modelelor empirice Peleg, Page și de putere au fost estimate prin regresie neliniară, folosind programul MatLab. Gradul de corespundere a fost evaluat prin coeficientul de determinare (R^2) și eroarea rădăcinii medie pătrată (RMSE) conform formulei 2.4:

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\hat{y}_i - y_i)^2}{n}}, \quad (2.4)$$

unde: \hat{y}_i este valoare prevăzută;

y_i - valoare observată;

n - numărul de măsurători.

2.4.2. Analiza informațională a datelor experimentale

Analiza informațională a datelor experimentale obținute la încercări permite stabilirea influențelor dintre diversele mărimi măsurate pe timpul încercărilor. Analiza informațională se bazează pe două concepte principale: entropie și informație (Fellin, 2005).

Informația reprezintă conceptul fundamental în predicție și este caracterizată printr-o distribuție de probabilități p . Hartley a definit informația conținută în n evenimente $x_i \in X$ cu ajutorul relației:

$$I(x_i) = -\log_2 p(x_i) \quad (2.5)$$

După cum se constată, dacă $p(x) = 1$, atunci $I(x) = 0$; așadar, evenimentul care apare sigur nu conține nicio informație. Pentru a caracteriza incertitudinea în apariția unui eveniment se utilizează conceptul de entropie; însuși Shannon, cel care a introdus noțiunea, a folosit termenul de incertitudine (Horodnic, 2017).

Entropia reprezintă produsul dintre probabilitate și informație pe ansamblul evenimentelor $x_i \in X$:

$$H(X) = \sum_{i=1}^n p(x_i) I(x_i) \quad (2.6)$$

sau, având în vedere relația (2.5):

$$H(X) = -\sum_{i=1}^n p(x_i) \log_2 p(x_i) \quad (2.7)$$

Așa cum s-a menționat, entropia constituie măsura cantitativă a incertitudinii; se deduce de aici că cu cât entropia este mai mare, cu atât incertitudinea este mai ridicată și ca urmare predicția este mai slabă. În evoluția unui proces/sistem oarecare, entropia este maximă atunci când acesta se găsește la echilibru static; așadar, dinamica/evoluția unui proces/sistem, caracterizată de reducerea entropiei, asigură o predicție mai bună decât statica acestuia.

Un concept foarte folosit îl constituie **informația mutuală**, care se stabilește prin relația:

$$I(X;Y) = H(X) - H(X|Y) \quad (2.8)$$

și care reprezintă o măsură cantitativă a reducerii incertitudinii mărimii X dacă se cunoaște

mărimii Y . În expresia (2.8) intervine entropia condiționată (sau condentropie), stabilită cu relația:

$$H(X|Y) = -\sum_x \sum_y p(x, y) \log_2 p(x|y) \quad (2.9)$$

în care $p(x, y)$ reprezintă densitatea de probabilitate comună a variabilelor X și Y .

În teoria informației unitatea de măsură a informației și entropiei este bitul. Informația mutuală constituie un concept ce oferă măsura cantitativă a reducerii incertitudinii, deci a creșterii gradului de predicție. Cu cât informația mutuală are valori mai mari, cu atât incertitudinile sunt mai mici și deci predicțiile mai ridicate. Din acest motiv, informația mutuală constituie un concept de bază pentru studiul dinamicii sistemelor și proceselor și reprezintă o măsură a interdependenței dintre variabile.

2.4.3. Modele matematice polinomiale utilizate în cercetare

Cercetările experimentale desfășurate pentru studiul oricărui proces nu pot fi într-un număr oricât de mare din diferite considerente, inclusiv economice. Din acest motiv, în toate domeniile, pentru studiul teoretic al unui proces oarecare se stabilește modelul matematic, algoritmul ce descrie evoluția în timp sau după anumite dependențe reciproce dintre mărimi. La stabilirea modelului matematic se adoptă ipoteze simplificatoare și se fac aproximații asupra parametrilor procesului analizat. Ipotezele adoptate și aproximațiile făcute conduc la descrieri matematice incomplete și care se depărtează de realitate. Din aceste motive, în mod frecvent la ora actuală stabilirea modelului matematic (eventual) se prefigurează teoretic și apoi se definitivează pe baza datelor experimentale (Babuška, 2001).

Analiza datelor experimentale a evidențiat existența unor dependențe neliniare mai puțin sau mai mult accentuate; din acest motiv modelele matematice trebuie să fie neliniare, cele mai folosite dintre acestea fiind modelele polinomiale. Modelele polinomiale pot oferi sau nu expresii analitice explicite.

Pentru **funcția spline** de ordinul k , polinomul de interpolare pentru o mărime oarecare x cu n valori discrete are forma:

$$P_i(x) = \sum_{j=1}^{k+1} (x - \xi_j)^{i-k} c_{ji} ; i = 1 \dots n-1 \quad (2.10)$$

cu intervalul dintre două puncte ξ_i și coeficienții polinomiali locali c_{ji} . Așadar, pe fiecare interval dintre două puncte se obțin coeficienți diferiți, iar numărul coeficienților este dat de gradul polinomului ce definește funcția spline.

2.4.4. Modele matematice bazate pe mulțimi fuzzy

Raționamentul fuzzy (algoritmul/logica fuzzy) presupune executarea de reguli care leagă valorile mărimii factoriale (factorul de influență) de cele ale mărimii rezultative (parametri măsurați experimental). Aceste reguli sunt de obicei create deductiv fie de către om, fie printr-un algoritm de calcul. Indiferent de sistem, există trei etape de bază specifice de stabilire a unui model fuzzy. Acestea sunt **fuzificarea** mărimilor factoriale și rezultative, **generarea bazei de reguli** și convergența rezultatului (**defuzificarea**) (Babuška, 2001).

Primul pas al stabilirii unui model matematic utilizând logica fuzzy (logică ce are la bază teoria mulțimilor vagi) îl reprezintă fuzificarea mărimilor factoriale (variabile independente) și rezultative (variabila dependentă) ale procesului vizat. Acest lucru se realizează prin construirea unei funcții corelate fiecareia dintre mărimile factoriale/rezultative.

Pentru cazul algoritmului Takagi-Sugeno modelul matematic are forma:

$$y^i(k+1) = \sum_{j=1}^{na} A_j^i y(k-j+1) + \sum_{j=1}^{nb} B_j^i u_1(k-j+1) + \sum_{j=1}^{nc} C_j^i u_2(k-j+1), \quad (2.11)$$

în care: $y \equiv IP$, $u_1 \equiv t$, $u_2 \equiv IA$; n_a , n_b , n_c - ordinul regresorilor pentru cele trei mărimi.

În consecință, predicția cu un pas a mărimii y este:

$$y(k+1) = \sum_{i=1}^c \beta_i(u_1(k), u_2(k)) y^i(k+1), \quad (2.12)$$

unde k reprezintă numărul de reguli, iar β_i ponderea regulii i .

Relația (3.15) se mai poate scrie sub forma:

$$y(k+1)^T = \sum_{i=1}^c \beta_i(u_1(k), u_2(k)) [\Phi(k) I_{1 \times na}] \theta_i^T, \quad (2.13)$$

în care $\Phi(k)$ reprezintă matricea de regresie:

$$\Phi(k) = [y(k), \dots, y(k-na+1), u_1(k), \dots, u_1(k-nb+1), u_2(k), \dots, u_2(k-nc+1)]^T, \quad (2.14)$$

iar θ_i matricea parametrilor modelului local i (regulii i):

$$\theta_i = [A_1^i, \dots, A_{na}^i, B_1^i, \dots, B_{nb}^i] \quad (2.15)$$

Pe baza relațiilor prezentate rezultă valorile pentru parametrii modelului fuzzy, folosind de exemplu metoda celor mai mici pătrate:

$$\theta_i = [\Phi^T \Psi_i \Phi]^{-1} \Phi^T \Psi_i Y \quad (2.16)$$

În expresia (2.17) s-au notat:

$$\Phi = [\Phi(1) \quad \Phi(2) \quad \dots \quad \Phi(n)]^T; Y = [y(2) \quad y(3) \quad \dots \quad y(n+1)]^T, \quad (2.17)$$

și respectiv:

$$\Psi_i = \begin{bmatrix} \beta_i(1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta_i(2) & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \beta_i(n) \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

Conform relațiilor prezentate, rezultă că valorile mărimii Y se calculează cu o expresie scrisă în formă compactă astfel:

$$Y = \Psi \theta \quad (2.19)$$

Pentru extractele uleioase din fructe de cătină și de măceș a fost stabilit un model matematic de tipul $IP=f(t, IA)$, utilizând mulțimi fuzzy.

2.4.5. Analiza de sensibilitate a datelor experimentale

Analiza de sensibilitate, prin aplicarea indicelui Sobol de ordinul I, s-a utilizat pentru a cerceta influența a mai multor factori (condițiilor de extracție, concentrației adaosului vegetal și duratei de păstrare) asupra calității extractelor și produselor elaborate. Indicele Sobol este definit ca raportul dintre dispersia aferentă factorului vizat și dispersia totală a mărimii rezultative, iar pentru variabile independente există relația:

$$\sum_i S_i + \sum_i \sum_{j>i} S_{ij} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} S_{ijk} + \dots = 1, \quad (2.20)$$

unde pentru orice mărime factorială i , S_i constituie indicele Sobol de ordinul I și reprezintă sensibilitatea mărimii rezultative la modificările mărimii factoriale i . Indicii cu mai multe argumente, de tipul S_{ij} , sunt pentru indicele Sobol de ordinul II și reprezintă interacțiunea dintre factorii i și j ; cei de tipul S_{ijk} sunt pentru indicele Sobol de ordinul III și reprezintă interacțiunea dintre factorii i, j și k etc.

2.4.6. Prelucrarea statistică a datelor experimentale

Pe baza datelor experimentale și utilizând relațiile de calcul corespunzătoare au fost calculate caracteristicile statistice de ordinul I: media, dispersia, abaterea standard (abaterea medie pătratică), valoarea minimă, valoarea maximă, mediana etc.

Astfel, pentru o mărime oarecare x , valoarea medie (media aritmetică) se calculează prin relația:

$$m_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.21)$$

Dispersia rezultă din expresia:

$$D_x = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - m_x)^2 \quad (2.22)$$

Abaterea standard (abaterea medie pătratică) se calculează pe baza relației:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - m_x)^2} \quad (2.23)$$

în ultimele două expresii existând estimatori nedeplasați (la numitor este $n-1$).

În baza calculelor efectuate, rezultatul obținut se descrie prin relația:

$$m = m_x \pm \sigma_x \quad (2.24)$$

Toate experimentele au fost realizate în duplicate sau triplicate. Pragul semnificatiei statistice ales: $P \leq 0,05$.

2.6. Sinteza problematicii tratate

Obiectele principale de cercetare sunt fructele de pădure: cătină (*Hippophae rhamnoides* L.), măceș (*Rosa canina* L.), scoruș (*Sorbus aucuparia* L.), păducel (*Crataegus monogyna*), aronia (*Aronia melanocarpa*) și tescovina de struguri (*Vitis vinifera* L.) din soiuri roșii recoltați în perioada anilor 2011-2018, extractele hidroetanolice și liposolubile a CBA obținute prin diferite metode (convenționale (macerare), PEF, MAE și UAE), precum și produse alimentare (făinoase, zaharoase și lactate) elaborate cu adaos de extracte și /sau pudre din fructe de pădure și tescovină de struguri.

A fost determinată metodologia de obținere ai extractelor hidrosolubile și liposolubile din materie vegetală prin macerare, PEF, MAE, UAE și caracterizarea CBA prin utilizarea metodelor instrumentale noi netriviiale.

A fost stabilită metodologia de cercetare a produselor alimentare funcționale elaborate în baza materiei vegetale din punct de vedere a calității (analiza senzorială, fizico-chimică și microbiologică), determinării termenului de valabilitate a acestora și activității antioxidante *in vitro*.

A fost determinată metodologia de calcul a caracteristicilor statistice de ordinul I și de elaborare a modelelor matematice pentru descrierea cineticii procesului de extracție, modele bazate pe analiza informațională, de sensibilitate, pe modele matematice polinomiale și pe mulțimi fuzzy.

3. OPTIMIZAREA CONDIȚIILOR DE EXTRAȚIE A CBA DIN MATERIA VEGETALĂ

3.1. Determinarea condițiilor de extracție a complexului hidrosolubil din materia vegetală

Extracția este o etapă de bază pentru obținerea CBA din materia vegetală, iar conținutul de CBA extrași determină calitatea extractului obținut. Este cunoscut, că procesul de extracție a compușilor extractivi este influențat de mulți factori, în special de H , τ și t . În continuare vor fi prezentate rezultatele cercetărilor privind extracția complexului hidrosolubil din materia vegetală - fructe de aronia, cătină, măceș, scoruș, păducel și tescovină de struguri.

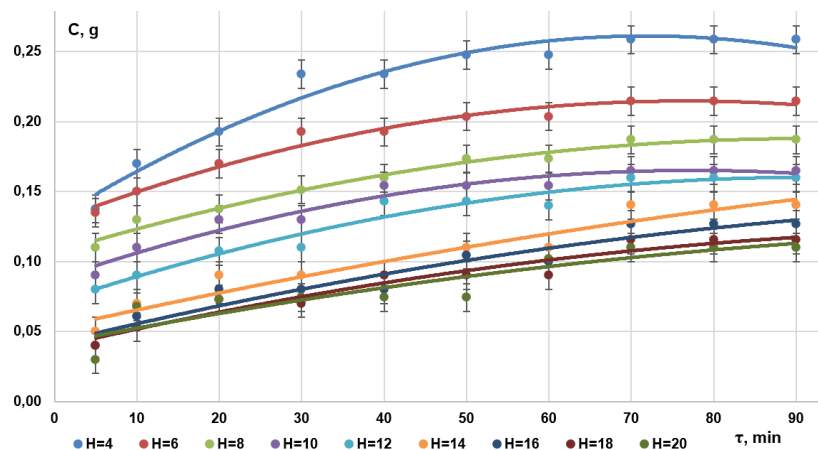
3.1.1. Determinarea hidromodulului optim pentru extracția complexului hidrosolubil din materia vegetală

Un indicator important care influențează transferul de masă a substanțelor uscate din faza solidă în faza lichidă este H . Există necesitate de a cunoaște H_{optim} , deoarece mărirea lui contribuie la reducerea transferului de substanță uscată în faza lichidă. Concomitent se cheltuie o mai mare cantitate de solvent și de energie, ceea ce influențează randamentul extracției. Astfel, scopul cercetărilor realizate a constat în determinarea H_{optim} de extracție a CSUH din materia vegetală pentru obținerea extractelor cu un conținut majorat de CBA și consum optim de solvent. În calitate de solvent s-a utilizat apa distilată, deoarece contribuie la o mai bună separare a țesuturilor și la ruperea pereților celulari ai materiilor vegetale, facilitând astfel procesul de difuzie a compușilor hidrosolubili (Kolyadich, și alții 2008).

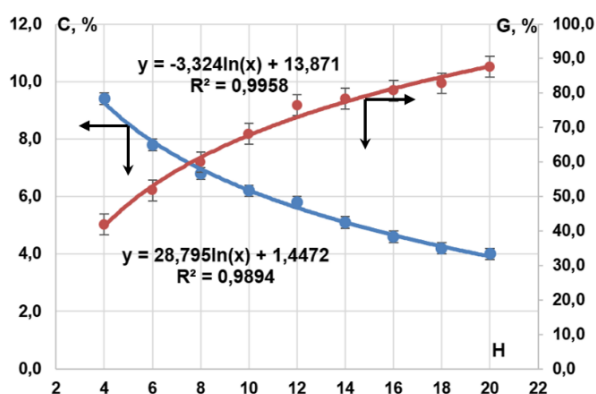
Fig. 3.1, A1.1-1.5 prezintă cinetica procesului de extragere a CSUH (a), gradul de extracție a CSUH (G%) (b) și determinarea H_{optim} (c) pentru extracția CSUH din toate pudrele cercetate.

În timpul experimentelor s-a demonstrat dependența direct proporțională dintre CSUH în extract și durata extracției. De asemenea, fracția masică a CSUH în extract crește în timp până la atingerea concentrației de echilibru, durata de extracție fiind de 90 min. Extracția peste 90 min a condus la trecerea în solvent a substanțelor de balast, aceasta datorită difuziunii apei însoțită de legarea ei cu macromoleculele polizaharidelor de pectină, amidon, celuloză și hemiceluloză. Acest lucru prezintă un factor negativ pentru obținerea extractelor de calitate (Ushanova, 2009).

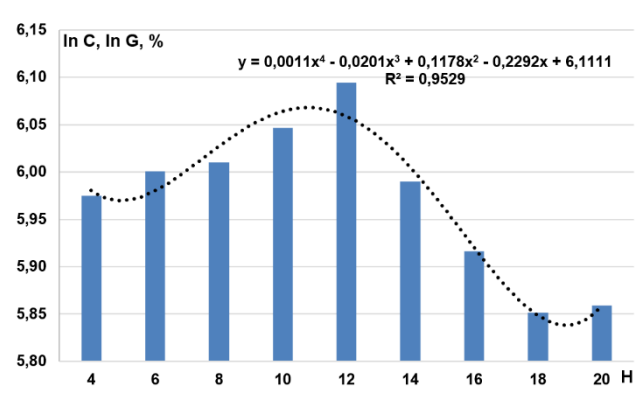
Caracterul general al curbelor cinetice de extracție a CSUH în funcție de hidromodul pentru toate probele de pudră este comun (fig. 3.1a, A1.1a-1.5a).



a)



b)



c)

Fig. 3.1. Determinarea caracteristicilor de extracție a CSUH din pudră de cătină în apă:
a) cinetica procesului de extragere a CSUH; b) dependența conținutului și gradului de extracție a CSUH de hidromodul; c) dependența logaritmului concentrației și gradului de extracție a CSUH de hidromodulul aplicat

S-a constatat, că intensitatea extracției pentru toate probele scade în timp. La H 4 și 6, pentru pudrele de cătină, măceșe, scorușe, aronia și tescovină de struguri extracția a fost intensă în primele 30 min, iar la mărirea hidromodulului de la 8 la 20, timpul extracției intense s-a deplasat către 45 ± 5 min, atingând aproximativ 90% de CSUH extras. În cazul pudrei de păducel, asupra intensității de extracție a CSUH a influențat conținutul înalt de polizaharide. Astfel, la hidromodulele 8 și 10 intensitatea de aproximativ 88% a fost atinsă după 50 min, iar mărirea hidromodulului de la 12 la 24 a necesitat creșterea cantității de solvent, contribuind la reducerea timpului de extracție intensă până la 40 min, unde intensitatea de extracție a depășit 90%. Pe parcursul extracției intense se petrece difuzia CSUH din locuri ușor accesibile, adică prin pereții celulari ruși ai țesuturilor vegetale (Ghendov-Moșanu și alții, 2013a).

În a doua etapă a procesului de extracție s-a extras restul CSUH din pudră, aceasta constituind aproximativ 10%. Acest fenomen poate fi explicat prin inițierea extracției din locuri

greu accesibile, aceasta fiind asociată cu scăderea vitezei de transfer de masă a CSUH în extract, fapt este confirmat prin dinamica transferului CSUH în apă, prezentată în fig. 3.1a, A1.1a-1.5a.

Fig. 3.1b, A1.1b-1.5b indică faptul, că pentru toate probele cercetate, odată cu creșterea H, CSUH în extract scade, datorită diluării. La modificarea H de la 4 la 20 CSUH în extractele cercetate s-a redus în felul următor: pentru scoruș de 2,4 ori, cătină, măceș și aronia de 2,3 ori, tescovina de struguri – 2,2 ori și pentru pudra de păducel de 2,1 ori în intervalul H de la 8 la 24.

La creșterea H de la 4 la 20 gradul de extracție a CSUH (G%), a crescut în felul următor: pentru tescovina de struguri de 2,2 ori, cătină, măceș și aronia de 2,1 ori și pentru scoruș de 2,0 ori; pentru păducel creșterea G% a fost de 2,4 ori la variația H de la 8 la 24. Creșterea G% se datorează, probabil, faptului că un volum mai mare de solvent reacționează cu particulele pudrelor vegetale și un mai mare CSUH ar putea să treacă în solvent (Prasad și colab., 2009). De asemenea, creșterea G% a CSUH din pudră în apă poate fi explicată prin legea transferului de substanță: diferența de concentrație a CSUH în apa care a reușit să îmbibe pudra și solventul liber contribuie la creșterea transferului de CSUH în solvent și continuă până la atingerea concentrației de echilibru între CSUH în pudră și în solvent. Evident, diferența de concentrație este forța motrice în procesele de difuzie și, respectiv, la extracția CSUH.

Unul dintre factorii esențiali pentru alegerea H_{optim} este costul etapei de concentrare a extractelor până la o anumită concentrație de substanță uscată. Prin urmare, cu cât H va fi mai mic cu atât procesul de extracție va fi mai econom. Cu toate acestea, trebuie de luat în considerare că extracția CBA din materia vegetală trebuie să fie realizată la un H care asigură condiții optime pentru extragerea lor (Konichev și alții, 2011).

Fig. 3.1c, A1.1c-1.5c prezintă determinarea H_{optim} după dependența logaritmicilor concentrației și gradului de extracție a CSUH în apă în funcție de H aplicat. S-a constatat, că H_{optim} pentru pudre vegetale constituie: pentru tescovina de struguri - 8; cătină -12; maceș, scoruș și aronia - 14 și pentru păducel – 20, acesta asigurând un randament sporit de extragere a CSUH cu costuri mici la concentrare. τ_{optim} de extragere constituie 90 min, fiind un avantaj important din punct de vedere economic (Ghendov-Moșanu și alții, 2013d).

Potrivit datelor prezentate de alți autori, pentru extracția CSUH din fructe măcinate de aronia, H_{optim} a fost 15 (Terletskaia, 2013), în cazul extracției polifenolilor din aronia H_{optim} a fost 20 (Galvan d'Alessandro L., 2012), pentru semințe de struguri H_{optim} a fost 40, luând în considerare și influența temperaturii de extracție (Bucić-Kojić și alții, 2007).

Există puține surse bibliografice privind modelarea procesului de extracție în sisteme solid-lichid a CSUH din pudre de fructe de pădure și tescovină de struguri. Modelele matematice sunt instrumente de inginerie utile, care facilitează foarte mult simularea, optimizarea,

proiectarea și controlul proceselor, utilizarea energiei, timpul, consumului de materie primă și a solventului (Jokić și alții, 2010).

Curbele de extracție ($CSUH = f(\tau)$, fig.3.1a, A.1.1a-1.5a), care au o formă similară cu curbele de absorbție ($u=f(\tau)$), au permis folosirea modelelor matematice pentru descrierea transferului de substanță. Pentru descrierea cineticii procesului de extracție, au fost utilizate trei modele matematice empirice, propuse de Peleg, Page și modelul de putere. Constantele estimate, R^2 și RMSE pentru modele empirice Peleg, Page și de putere, care descriu procesul de extracție a CSUH din pudră vegetală în apă la H_{optim} sunt prezentate în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Valorile constantelor, R^2 și RMSE determinate pentru modele empirice Peleg, Page și de putere care descriu procesul de extracție a CSUH din pudră vegetală în apă la hidromodulul optim

Caracteristici	Pudre vegetale					
	Tescovină de struguri	Cătină	Măceșe	Scorșe	Aronia	Păducel
Hidromodul optim	8	12	14	14	14	20
Model empiric Peleg						
K_1	23,3±	50,18±	54,57±	55,33±	85,57±	130,46±
	7,92	22,32	2,45	25,82	41,81	68,6
K_2	5,25±	5,97±	6,96±	6,93±	6,05±	6,76±
	0,30	0,65	0,70	0,77	0,99	1,48
R^2	0,979	0,952	0,957	0,950	0,940	0,926
RMSE	0,008	0,011	0,009	0,010	0,012	0,012
Model empiric Page						
k	2,57±	3,18±	3,29±	3,31±	3,78±	4,18±
	0,14	0,30	0,32	0,36	0,66	0,73
n	-0,10±	-0,12±	-0,11±	-0,11±	-0,15±	-0,16±
	0,01	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04
R^2	0,970	0,950	0,939	0,927	0,908	0,916
RMSE	0,005	0,007	0,007	0,008	0,011	0,009
Model empiric de putere						
k	0,08±	0,05±	0,04±	0,04±	0,03±	0,02±
	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
n	-0,18±	-0,26±	-0,26±	-0,26±	-0,35±	-0,39±
	0,03	0,05	0,06	0,07	0,10	0,11
R^2	0,970	0,957	0,942	0,930	0,907	0,928
RMSE	0,005	0,006	0,006	0,007	0,011	0,009

Conform datelor calculate pentru R^2 și RMSE, modelul Peleg a oferit cea mai potrivită descriere a datelor experimentale pentru extracția CSUH din pudră de tescovină de struguri și de măceșe, valorile fiind $R^2=0,979$, $R^2=0,957$ și $RMSE=0,008$; $RMSE=0,009$ respectiv.

Valorile R^2 și a RMSE redată în tab. 3.1 atestă, că modelul Peleg descrie adecvat extracția în sisteme solid-lichid a CSUH din pudre vegetale: cătină (a), măceșe (b), scorușe (c), păducel (d), aronia (e) și tescovina de struguri (f), fig. 3.2.

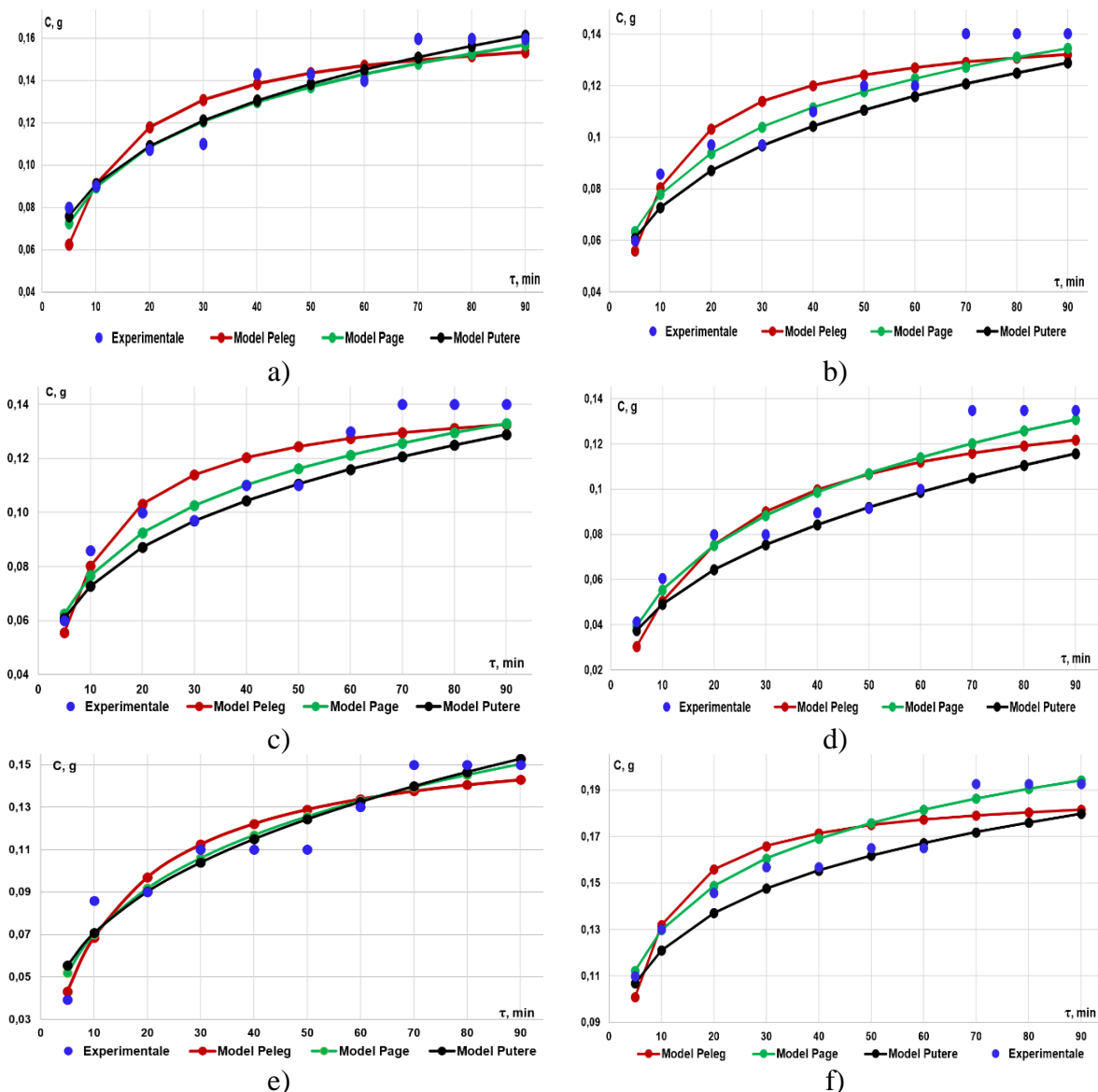


Fig. 3.2. Comparația datelor experimentale cu datele de aproximare folosind modelul Peleg, Page și de putere pentru descrierea procesului de extracție în sisteme solid-lichid a CSUH din pudre vegetale la H_{optim} : a) 12 - cătină; b) 14 - măceșe; c) 14 - scorușe; d) 20 - păducel; e) 14 - aronia; f) 8 - tescovină de struguri

Rezultate similare au fost obținute pentru extracția solid-lichid a polifenolilor totali din semințele de struguri (Bucić-Kojić și alții, 2007), din plantele genului *Asteraceae*: mușețel (*Matricaria recutita* L.), coada șoricelului (*Achillea millefolium* L.), gălbenele (*Calendula officinalis*) și păpădie (*Taraxacum officinale* Web) (Jurinjak Tušek și alții, 2016).

Fig. 3.2 reprezintă curbele de extracție construite pe baza constantelor modelului Page și de putere, în raport cu datele experimentale. S-a demonstrat o concordanță bună a datelor

experimentale cu datele de aproximare pentru pudra de tescovină de struguri și cătină. Astfel, pentru modelul Page au fost obținute valorile $R^2=0,970$; $R^2=0,950$ și $RMSE=0,005$; $RMSE=0,007$ respectiv; pentru modelul de putere, $R^2=0,970$; $R^2=0,957$ și $RMSE=0,005$; $RMSE=0,006$ respectiv. Cvetković și colab. (2018), Patil și Akamanchi (2017), de asemenea, au folosit modele Page și de putere pentru descrierea procesului de extracție în sisteme solid-lichid.

Modelele empirice Peleg, Page și de putere pot fi aplicate pentru modelarea și optimizarea procesului de extracție în sistem solid-lichid a CSUH din pudre de cătină, măceș, scoruș, păducel, aronia și tescovină de struguri, deoarece, există o concordanță înaltă între datele experimentale și cele de calcul.

3.1.2. Influența compoziției solventului asupra randamentului de extracție a CBA

Extracția CBA din matricea vegetală este un proces complex, influențat de factorii sus menționați, precum și de compoziția solventului. Acesta determină eficiența extracției, prin penetrabilitatea lui în matricea vegetală și solubilizarea CBA-țintă (Ghendov-Moșanu și alții, 2014b).

Scopul cercetărilor efectuate a constat în analiza influenței concentrației EtOH asupra randamentului de extracție a CBA și AA în pudrele vegetale din fructe de cătină, măceș, scoruș, păducel, aronia și tescovina de struguri. S-a cercetat influența concentrației EtOH asupra CTP în toate probele vegetale, CTA în pudre de aronia și tescovină de struguri, precum și CT în tescovina de struguri. S-a cercetat evoluția AA a substanțelor hidrosolubile determinate prin metoda de fotochemiluminescență în funcție de concentrația solventului. De asemenea, s-a evaluat AA, determinată prin teste DPPH și HPSA în mediu acid și alcalin în funcție de concentrația soluției EtOH.

Proprietățile fizice și chimice ale solventului joacă un rol important în procesul de extracție. Soluțiile etanol-apă sunt mai eficiente decât solvenți organici în formă pură pentru extracția compușilor fenolici (Mussatto și alții, 2011b; Prasad și alții, 2011), deoarece utilizarea amestecurilor hidroalcoolice îmbunătățește rata de extracție în raport cu sistemul de monocomponent (Yilmaz și Toledo, 2006). Superioritatea amestecurilor hidroalcoolice se explică prin prezența apei, care contribuie la rehidratarea materialului vegetal și la creșterea extractabilității compușilor, permițând solventului să pătrundă mai ușor în matricea solidă (Mustafa și Turner, 2011).

Figurile 3.3 (a-d), 3.5 (a) și 3.6 (a) prezintă influența concentrației soluției EtOH asupra CTP în extracte din fructe de pădure și tescovină de struguri. Diagramele demonstrează că CTP în extracte vegetale crește la mărirea concentrației EtOH în soluții hidroalcoolice de la 20% până la 60% (v/v) și apoi scade atunci când se îndreaptă către concentrația EtOH de 96% (v/v). Astfel,

valorile maxime ale CTP extrași cu soluția hidroalcoolică de 60% (v/v) din pudre vegetale au constituit (valorile sunt prezentate în ordine descrescătoare): aronia – 17,39 mg GAE/g s.u.; măceșe – 12,31 mg GAE/g s.u.; scorușe – 6,44 mg GAE/g s.u.; cătină – 5,80 mg GAE/g s.u.; păducel – 5,57 mg GAE/g s.u. și tescovină de struguri – 3,66 mg GAE/g s.u.

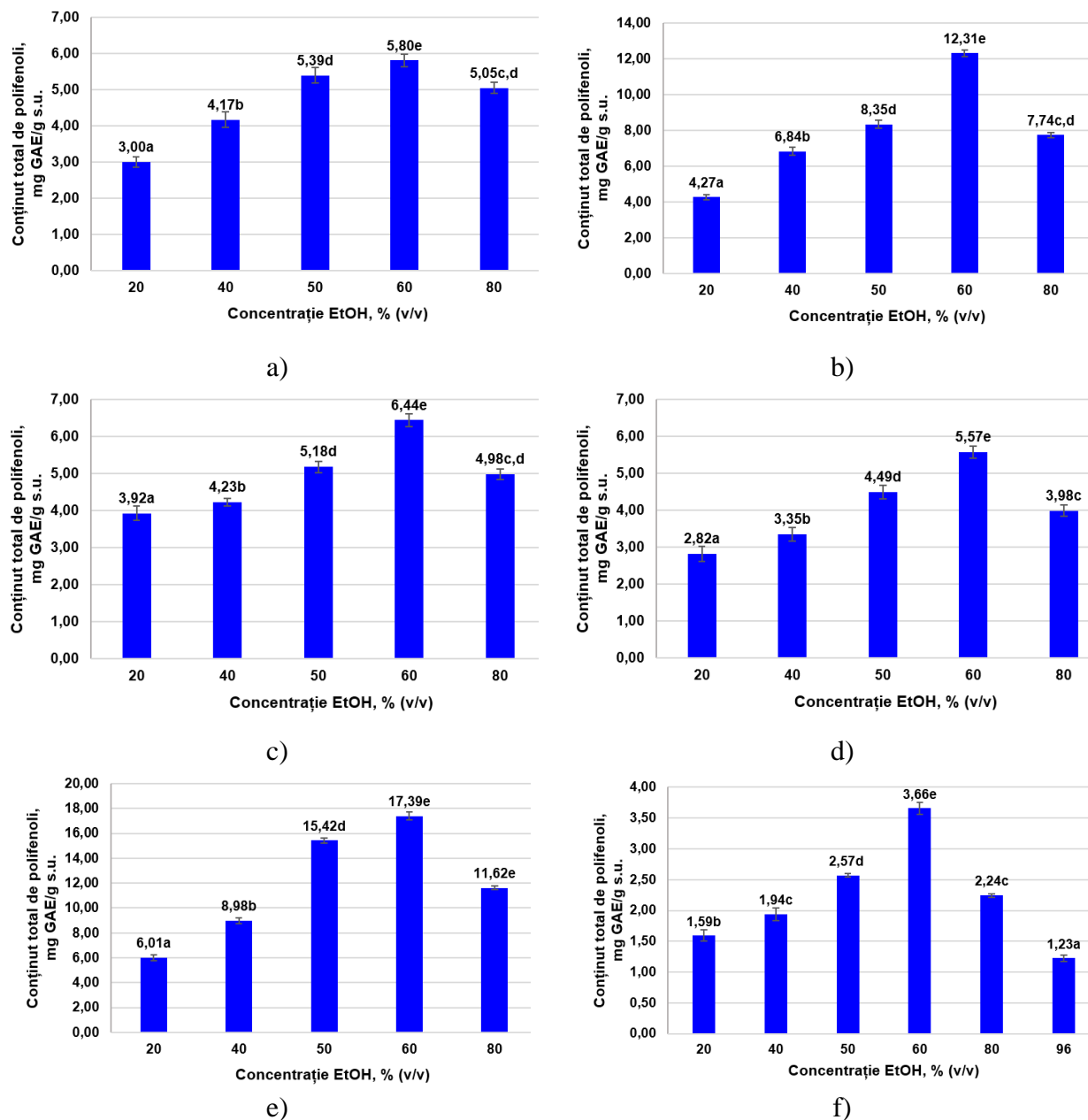


Fig. 3.3. Influența concentrației EtOH asupra CTP în extracte din fructe de pădure: a) cătină; b) măceș; c) scoruș; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri

Acestea rezultate sunt în concordanță cu rezultatele obținute de alți autori. Ballesteros și colab. (2014) au studiat solubilitatea polifenolilor în diferiți solvenți (metanol, etanol și acetonă) și amestecuri de apă și solvent, obținând cea mai mare solubilitate a acestor compuși într-o soluție EtOH de 60%. Wijngaard și Brunton (2010) au constatat ca cel mai mare randament de

extracție a polifenolilor din mere s-a realizat cu o concentrație de alcool etilic cuprinsă între 50 și 60%. Bucic-Kojić și colab. (2006) au studiat influența raportului între solvent și proba solidă asupra procesului de extracție a polifenolilor din semințe de struguri, constatând că optimă este concentrația soluției EtOH este 50%. Rajha și colab. (2014) au demonstrat prin optimizarea procesului de extracție a compușilor polifenolici din produse secundare din struguri că, concentrația optimă a soluției EtOH constituie 63% (v/v). Predescu și colab. (2016) au studiat influența diferitor metode de extracție asupra CTP în fructe uscate de măceș, cătină și păducel. Au demonstrat, că prin metoda de macerare, utilizând concentrația soluției EtOH de 60% (v/v), cel mai mare conținut de polifenoli au avut fructele de măceș – 32,20 mg GAE/g s.u., urmate de fructele de cătină – 13,08 mg GAE/g s.u. și de păducel – 10,32 mg GAE/g s.u. Lazarova și colab. (2016) au recomandat un interval de concentrații a soluției EtOH între 40% - 60% (v/v) pentru extragerea compușilor polifenolici din șrotul de aronie. Analiza diagramelor sugerează faptul, că extractibilitatea compușilor polifenolici este influențată de polaritatea și vâscozitatea soluțiilor la diferite concentrații al EtOH (Wijekoon și colab. 2011) și ar putea fi legate de faptul, că unii compușii fenolici sunt mai solubili în solvenți organici, fiind mai puțin polari decât apa (Liu și colab. 2000; Kim și Lee 2002; Pin și colab., 2009).

Eficiența procesului de extracție depinde de natura compușilor polifenolici prezenți în pudre vegetale. Solubilitatea polifenolilor poate fi explicată prin stereochemia lor (fragmentul polar și nepolar al moleculele lor) și forțele intermoleculare (în principal legături de hidrogen), care apar între aceștia și solvent. În special, grupările hidroxil ale fenolilor pot forma legături de hidrogen cu oxigenul electronegativ al EtOH. În același timp, grupele hidroxil al EtOH pot dezvolta legături de hidrogen cu atomii de oxigen care apar în moleculele de fenol (cum ar fi acidul ferulic, vanilic, seringic sau sinapic), fig 3.4 (Galanakis și alții, 2013).

Denumirea acidului	R1	R2	R3	Denumirea acidului	R1	R2
Cinamic	H	H	H	<i>p</i> -hidroxibenzoic	H	H
<i>p</i> -cumaric	H	OH	H	Protocatehic	OH	H
Cafeic	OH	OH	H	Galic	OH	OH
Ferulic	CH ₃	OH	H	Vanilic	CH ₃	H
Sinapic	CH ₃	OH	CH ₃	Siringic	CH ₃	CH ₃

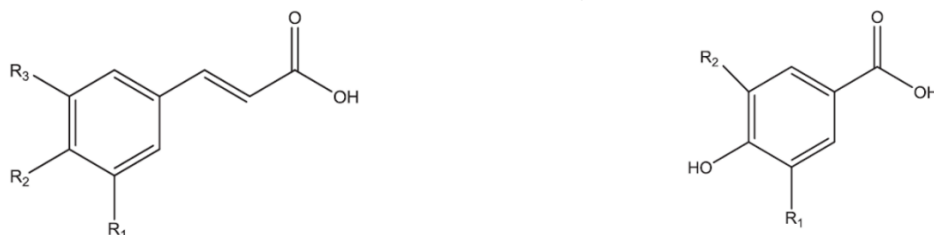


Fig. 3.4. Structurile chimice ale fenolilor

Preferința unor compuși fenolici pentru EtOH poate fi atribuită părții lui nepolare și fragmentului alifatic de alcool. Alt compus fenolic, ca acidul galic, având patru grupări hidroxil și o grupare carboxil are o solubilitate mai bună în solvenți extrem de polari, cum ar fi apa.

Concentrația soluției EtOH influențează randamentul de extracție a compușilor fenolici, se diminuează punctul de fierbere a extractului la concentrare și se reduce rata degradării compușilor bioactivi (Wijngaard și Brunton , 2010).

Deși mai multe abordări sunt disponibile pentru a evalua interacțiunile solvat-solvent, a existat o posibilitate de a utiliza parametrul Hildebrand și solubilitatea parametrilor Hansen (SPH) ca un ajutor practic valoros în selectarea solventului (Zeng și alții, 2007). Solubilitatea parametrului Hildebrand (δ_H^2) indică puterea forțelor intermoleculare (energia de coeziune E_{coh}), care, la rândul său, este calculată prin entalpia de vaporizare ΔH_{vap} și volumul molar V_m :

$$\delta_H^2 = \frac{E_{coh}}{V_m} = \frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_m}, \quad (3.1)$$

unde: E_{coh} este energia de coeziune, J;

V_m – volumul molar, m³/mol;

ΔH_{vap} - entalpia de vaporizare, J;

R - constanta universală a gazului ideal, J/mol·K;

T – temperatura absolută, K.

Parametrul Hildebrand funcționează bine pentru solvenții nepolari cu masa moleculară mică. Hansen abordează această problemă prin utilizarea a trei parametri pentru a descrie comportamentul de solubilitate. Densitatea totală a energiei de coeziune este aproximată prin suma densităților de energie necesare pentru a depăși forțele de dispersie atomică (δ_d^2), forțele dintre dipolii permanenți ai moleculelor adiacente (interacțiune polară) (δ_p^2), și de a rupe legăturile de hidrogen (schimbul de electroni, proton donator/acceptor) între molecule (δ_h^2):

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2, \quad (3.2)$$

unde: δ_t este parametrul de solubilitate totală;

δ_d – forța de dispersie atomică;

δ_p – forța de interacțiune polară;

δ_h – forța de rupere a legăturilor de hidrogen.

Solubilitatea reciprocă între un solvat i și un solvent j este cuantificată după următorul parametru:

$$\Delta\delta_{i,j} = \sqrt{4(\delta_d^i - \delta_d^j)^2 + (\delta_p^i - \delta_p^j)^2 + (\delta_h^i - \delta_h^j)^2} \quad (3.3)$$

Parametrii urmează regula: cu cât $\Delta\delta_{ij}$ este mai mic, cu atât este mai mare afinitatea între solut și lichid, de asemenea, numite ”*vrea să se dizolve ca*”. Recent, abordarea SPH a fost extinsă pentru a interpreta solubilitatea materialelor compuse, cum ar fi materialele cu un polimer înalt, medicamente și bioingrediente din plante în diverși solvenți (Goudarzi și alții, 2014).

Întrucât parametrii de solubilitate sunt disponibili doar pentru un număr limitat de solvenți, există o metodă importantă care anticipă aceste proprietăți prin structura lor chimică. Metoda de predicție utilă, propusă de Van Krevelen, a fost aplicată pentru a calcula dispersia, componenții polari și cei care dețin legătura de hidrogen (Hansen, 2007):

$$\delta_d = \frac{\sum F_d}{V_m}, \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_p^2}}{V_m}, \delta_h = \sqrt{\left(\frac{\sum E_h}{V_m}\right)} \quad (3.4)$$

Tehnica de contribuție a grupului a fost utilizată pentru calcularea F_d (atracția grupului molar de dispersie), F_p (atracția molară a grupului polar) și aportul E_h (legătura de hidrogen) pentru polifenolii importanți din extracte din semințe de struguri. Valorile numerice ale parametrilor de solubilitate au fost sintetizate în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2. Numărul grupărilor structurale ale celor mai importanți polifenoli din extractul din semințele de struguri

Grup	F_d , $J^{1/2}cm^{3/2}mol^{-1}$	F_p^2 , $J^{1/2}cm^{3/2}mol^{-1}$	E_h , $J mol^{-1}$	Catehină	ECG	EGC	EGCG	PAC B1
-CH ₂ -	270	0	0	1	1	1	1	1
>CH-	80	0	0	2	2	2	2	5
=CH-	200	0	0	5	7	4	6	9
=C<	70	0	0	7	12	8	13	15
-OH	210	250000	20000	5	7	6	8	10
-O-	100	160000	3000	1	3	1	3	2
Inelul benzenic	190	0	0	3	4	3	4	6

Notă: ECG – epicatehină galat; EGC – epigallocatechină; EGCG - epigallocatehină galat; PAC B1 – procianidină B1

Compușii fenolici diferiți se disting prin variații minore ale structurile lor și, în consecință valorile calculate ale δ_i ($24,76 \pm 0,56 MPa^{1/2}$) sunt strâns legate, considerând amestecul polifenolic ca

fracție polară. Produsele finale au confirmat rezultatele experimentului raportate anterior de către alți autori, conform cărora acetononitrilul ($\delta_t = 24,8 \text{ MPa}^{1/2}$) și amestecul aceton – apă de 75% ($\delta_t = 26,78 \text{ MPa}^{1/2}$) au fost cei mai buni solvenți de extracție atât pentru catehină, cât și pentru procianidinele oligomerice și polimerice din semințe de struguri (Bucić-Kojić și alții, 2009).

Teoria parametrilor de solubilitate utilizează media geometrică de interacțiune a două lichide pure pentru a estima interacțiunea dintre diferite molecule în amestecurile lor. Potrivit acestui principiu, valorile SPH calculate pentru amestecul etanol-apă au valori intermediare în intervalul de polarizare mare a etanolului ($\delta_t = 26,2 \text{ MPa}^{1/2}$) și apei ($\delta_t = 48,00 \text{ MPa}^{1/2}$). O analiză comparativă a indicat valorile de dispersie ($\delta_d = 13,4 \pm 0,2 \text{ MPa}^{1/2}$) a polifenolilor similari cu cele ale etanolului utilizat o singură dată ($\delta_d = 12,6 \text{ MPa}^{1/2}$) și ale apei ($\delta_d = 12,2 \text{ MPa}^{1/2}$). Cu toate acestea, apa conține valori semnificativ mai mari pentru δ_p ($22,8 \text{ MPa}^{1/2}$) și δ_h ($40,8 \text{ MPa}^{1/2}$), comparativ cu componenta polară, de la moderat spre redus δ_p ($4,0 \pm 0,7 \text{ MPa}^{1/2}$) și relativ compușilor cu legătura de hidrogen importantă δ_h ($20,5 \pm 0,6 \text{ MPa}^{1/2}$) pentru polifenoli.

Astfel, valoarea înaltă a $\Delta\delta_{i,j}$ calculată în sistemul polifenoli/apă, care a crescut odată cu numărul de unități de polimerizare (tabelul 3.3) a confirmat faptul că apa singură nu poate dizolva acești polifenoli. Teoretic, adaosul de etanol ($\delta_p = 11,2$; $\delta_h = 20,0 \text{ MPa}^{1/2}$) a diminuat valorile $\Delta\delta_{i,j}$ și a îmbunătățit solubilitatea reciprocă în sistemul polifenoli/etanol la temperatura camerei. Cu toate acestea, poziția schimbărilor minime $\Delta\delta_{i,j}$ de la etanolul pur folosit și conceptul SPH nu au anticipat recuperarea maximă la 60% EtOH, după cum s-a constatat experimental.

Tabelul 3.3. Parametrii SPH calculați pentru polifenolii importanți extrași în solventul C₂H₅OH-H₂O

Compus	V_m , $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	δ_d , $\text{MPa}^{1/2}$	δ_p , $\text{MPa}^{1/2}$	δ_h , $\text{MPa}^{1/2}$	δ_t , $\text{MPa}^{1/2}$	$\Delta\delta_{i,j}$, H₂O	$\Delta\delta_{i,j}$, C₂H₅OH	$\Delta\delta_{i,j}$, 60% C₂H₅OH
Catehină	266	13,7	4,5	19,7	24,4	27,79	7,06	16,53
ECG	385	13,8	3,8	19,7	24,4	28,27	7,78	17,09
EGC	273	13,6	4,7	21,2	25,6	26,53	6,91	15,42
EGCG	392	13,8	4,0	20,8	25,3	27,37	7,63	16,28
PCA B1	518	13,4	3,3	19,9	24,2	28,46	8,15	17,34

Notă: ECG – epicatehină galat; EGC – epigallocatechină; EGCG – epigallocatechină galat; PAC B1 – procianidină B1

Discrepanța poate avea loc din cauza unor limitări privind estimarea solubilității în cazul soluțiilor apoase. Deoarece EtOH se amestecă cu apa în orice proporții, entropia de amestecare crește și structura mixului de solvenți devine mai dezordonată, favorizând interacțiunea solvatului cu amestecul de solvenți. Entropia este, de asemenea, influențată de numărul de

elemente din sistem (cu cât mai multe elemente, cu atât mai multe dereglări) moleculele mai mici și mai liniare se răspândesc mai rapid decât cele mult mai voluminoase. Pe lângă aceasta, SPH nu au efecte cinetice asupra ratelor de difuziune. Odată cu creșterea t are loc și mărirea solubilității și difuziunii compușilor care urmează să fie extrași, scade vâscozitatea solventului și astfel, sporește eficiența extracției.

Alegerea mediului de extracție este considerat un factor esențial pentru extragerea antocienilor, care se bazează pe modul în care este capabil să dea un randament maxim de pigmenți cu o cantitate minimă de degradare (Patil și alții, 2009). Frecvent, antocienii se conțin în organele intracelulare a materiei vegetale. Prin urmare, accesibilitatea lor depinde de capacitatea solvenților de a pătrunde în acestea structuri și de integritatea lor. Antocienii, având în compoziția chimică grupări fenolice, pot fi eficient extrași cu soluții hidroetanolicе, ca și în cazul extragerii polifenolilor (Ballesteros și alții, 2014). Anumite cantități de apă pot îmbunătăți procesul de transfer de substanță prin creșterea polarității relative a EtOH, mărind astfel puterea de dizolvare a acestuia. De asemenea, se asigură rehidratarea eficientă a materialului vegetal, prin mărirea suprafeței de interacțiune dintre soluția hidroetanolică și substanțele solubile (Karabegović și alții, 2014).

Influența concentrației soluției EtOH asupra CTA în extractele de aronie și tescovină de struguri sunt prezentate în fig. 3.5.

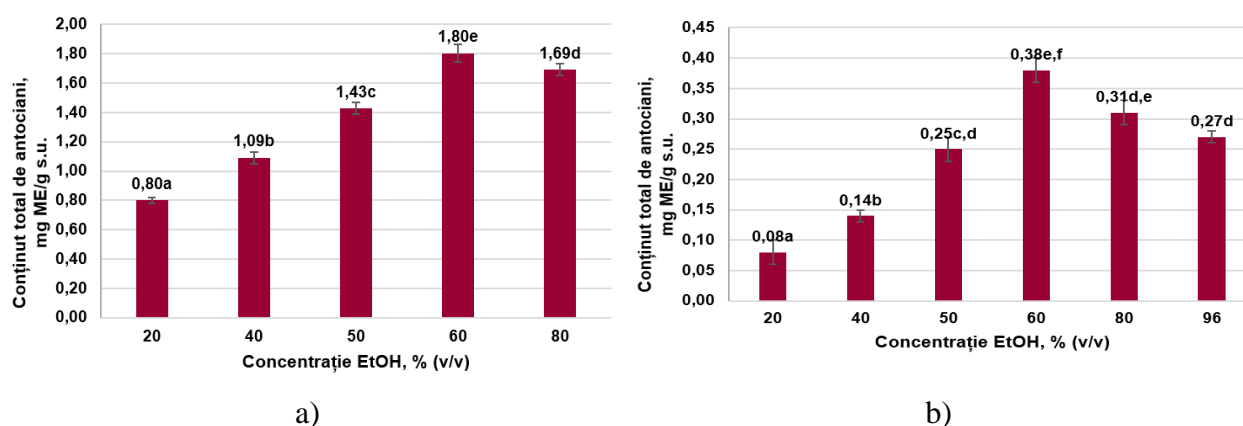


Fig. 3.5. Influența concentrației EtOH asupra CTA: a) din fructe de aronia; b) tescovină de struguri

Valorile maxime ale CTA în extracte de aronie și de tescovină au fost atinse la concentrația EtOH de 60% (v/v), constituind 1,80 mg ME/g s.u. și 0,38 mg ME/g s.u. respectiv. Surse bibliografice atestă, că EtOH pur nu este preferabil pentru extracție antocienilor hidrofilii din cauza prezenței unei cantități mici de apă, necesară pentru extragerea lor (Fuleki și Francis, 1968). EtOH pur poate să cauzeze deteriorarea structurii interne a antocienilor (Gao, 2017). Rezultatele din diagramele prezentate atestă creșterea semnificativă a CTA în extractele de aronie și tescovină de

struguri odată cu mărirea concentrației EtOH în apă la 60% (v/v), iar creșterea suplimentară a procentului de alcool a condus la reducerea conținutului total de antocieni, 1,69 mg ME/g s.u. (aronia) și 0,27 mg ME/g s.u. (tescovină de struguri). Scăderea CTA extrași din soluții de 80% (v/v) se datorează faptului, că antocienii hidrofilii nu mai sunt extrași, datorită reducerii conținutului de apă (Patil și colab., 2009) și a degradării structurii interne a antocienilor.

Mai multe studii au demonstrat eficacitatea EtOH în extracția antocienilor. Metivier și colab. (1980) au comparat rata de extracție a antocienilor din tescovina de struguri utilizând trei solvenți diferiți (metanol, etanol și apă), constatând că etanolul este mai efektiv decât apa. Rezultatele extracției antocienilor din fructe de afine, obținute de Barnes și colab. (2009), au demonstrat că EtOH neacidificat este semnificativ mai eficient decât metanolul, izopropanolul și acetonitrilul. Datele obținute de Oancea și colab. (2012) confirmă o extragere eficientă a antocienilor din fructe de afine cu soluție EtOH de 50% (v/v), fiind un solvent sigur, care a redus la minimum descompunerea pigmentului și a favorizat extracția antocienilor în forma lor nativă. De asemenea, s-a demonstrat că rata de extragere a antocienilor cu EtOH este mai mare decât cu apa. Gao (2017) a studiat influența diferitor concentrații a soluțiilor EtOH asupra extracției antocienilor din fructe de afine. S-a evidențiat creșterea conținutului de antocieni odată cu mărirea fracției volumice a EtOH în intervalul 40% - 60%, conținutul maxim fiind atins la 60%, și a scăzut în intervalul 60% - 90%. Vanini și colab. (2009) au demonstrat că soluția EtOH de 70% a fost cel mai eficient dizolvant în extragerea antocienilor din probele de struguri. Dandena A. și colab. (2014) au raportat că randamentul de extragere a antocienilor din șrotul de aronie cu soluția EtOH de 70% este mai eficientă (6517 ± 182 mg/L) decât cu 40%. Park și Hong (2014) au demonstrat, că soluția EtOH de 50% extrage o mai mare cantitate de antocieni din fructe de aronia ($318,61$ mg/100g), decât apa fierbinte ($252,82$ mg/100g).

Evoluția CT în tescovina de struguri în funcție de concentrația soluției EtOH se prezintă în fig. 3.6. S-a demonstrat creșterea CT extrași de la $0,25 \pm 0,01$ mg TAE/g s.u. până la $0,45 \pm 0,01$ mg TAE/g s.u. odată cu mărirea concentrației EtOH până la 60% (v/v). Ulterior aceasta a scăzut odată cu mărirea fracției volumice EtOH (96% v/v) până la 0,1 mg TAE/g s.u. Acest fenomen se datorează solubilității diferite a componentelor, procianidinele fiind solubile în faza apoasă, iar

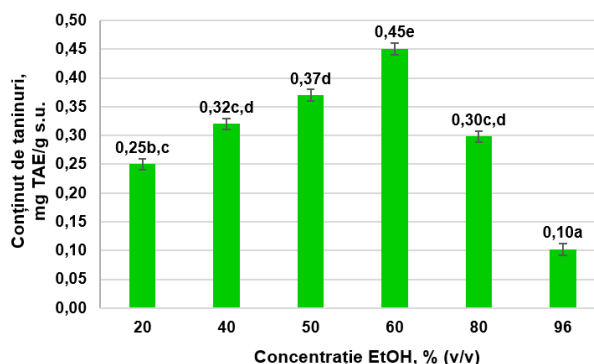


Fig. 3.6. Influența concentrației EtOH asupra CT din tescovina de struguri

catechinele - în partea organică a solventului (Shi J. și alții, 2003). O contribuție importantă o are gradul de polimerizare, din cauza creșterii numărului de grupări hidroxil (Felhi și alții, 2017).

Rajha și colab. (2014), optimizând procesul de extracție a taninurilor din produse secundare din struguri au demonstrat că randamentul de taninuri extrase crește odată cu mărirea concentrației soluției EtOH până la 64% (v/v) constituind 12,3 g/L, apoi scade pe măsură ce se apropie de EtOH pur. Downey și Hanlin (2010) au comparat extracția taninurilor din pielea strugurilor *Shiraz* folosind diferite concentrații de soluții apoase de EtOH cuprinse între 0% și 100% (v/v). S-a demonstrat creșterea CT extrase odată cu mărirea fracției volumice de EtOH, până la atingerea valorii maxime la concentrația de 50% EtOH în apă. La concentrații ale soluțiilor apoase de peste 50% conținutul de taninuri a scăzut, iar cel mai mic conținut s-a obținut în condiții de extragere la 100% EtOH și, respectiv, 100% apă. Utilizarea soluțiilor apoase de EtOH oferă un randament considerabil de extracție a CT din tescovină de struguri (Vijayalaxmi și alții, 2015). În plus, prezintă un avantaj pentru reglarea polarității solventului prin ajustarea raportului ambelor componente (apă și EtOH) (de Hoyos-Martínez, 2019).

În lucrare s-a determinat AA a substanțelor polifenolice, acestea fiind antioxidanți naturali și multifuncționali. Datorită caracterului hidrofil a polifenolilor din fructe de cătină, măceș, scoruș, păducel, aronia și tescovină de struguri, acestea pot influența activitatea antioxidantă a compușilor hidrosolubili (AASH), determinată prin testul fotochimiluminiscentei (PCL). Testul PCL se realizează în prezența unui anion-superoxid ($O_2^{\cdot -}$) radical, care este unul dintre cele mai reactive specii de oxigen prezent în corpul uman (Schlester și alții, 2002).

În tabelul 3.4 sunt prezentate datele privind influența concentrației soluției EtOH asupra evoluției AASH în extracte vegetale, determinate prin testul PCL.

Tabelul 3.4. Influența concentrației soluției EtOH asupra AASH din extracte vegetale, $\mu\text{mol AAE/g s.u.}$

Extract	Concentrația EtOH, % (v/v)					
	20	40	50	60	80	96
Cătină	18,80± 0,53 ^a	29,53± 0,44 ^b	34,85± 0,65 ^d	39,41± 0,51 ^e	33,29± 0,57 ^c	n.d.
Măceș	31,12± 0,71 ^a	58,23± 0,59 ^b	73,45± 0,81 ^d	98,67± 1,15 ^e	67,12± 0,74 ^c	n.d.
Scoruș	22,72± 0,69 ^a	30,02± 0,58 ^b	34,63± 0,65 ^c	47,92± 0,74 ^d	30,90± 0,42 ^b	n.d.
Păducel	16,32± 0,41 ^a	20,59± 0,65 ^b	31,02± 0,45 ^d	35,91± 0,37 ^e	25,74± 0,38 ^c	n.d.
Aronia	51,25± 0,68 ^a	75,12± 0,74 ^b	94,71± 0,98 ^d	119,65± 1,23 ^e	85,31± 0,68 ^c	n.d.
Tescovină de struguri	8,14± 0,25 ^a	10,36± 0,32 ^b	15,84± 0,35 ^d	19,67± 0,28 ^e	14,40± 0,31 ^{c,d}	9,45± 0,21 ^b

n.d. – nu s-a determinat

Analizând valorile CTP prezentate în fig. 3.3 și AASH din tabelul 3.4 s-a constatat, că în probele extractelor vegetale AASH se află în concordanță cu valorile CTP, adică probele cu cel mai mare CTP sunt în conformitate cu probele cu cea mai mare AASH. În extracte hidroalcoolice cu concentrația de 60% AASH constituie (ordine descrescătoare): aronia - 119,65 $\mu\text{mol AAE/g s.u.}$, măceșe – 98,67 $\mu\text{mol AAE/g s.u.}$, scorușe – 47,92 $\mu\text{mol AAE/g s.u.}$, cătină – 39,41 $\mu\text{mol AAE/g s.u.}$, păducel – 35,91 $\mu\text{mol AAE/g s.u.}$ și tescovina de struguri – 19,67 $\mu\text{mol AAE/g s.u.}$

Laczkó-Zöld și colab. (2018) au studiat influența metanolului (100%), a soluției metanolice de 50% (v/v) și apei asupra AASH determinate prin testul PCL în extracte din coacăză neagră, roșie și agrișe, demonstrând că AASH în extractul metanolic de 50 % din coacăză neagră a fost de 6 ori mai puternic decât în cel din coacăză roșie. În cazul fructelor de agriș, extractul apos a prezentat cea mai mare AA (41,87 $\mu\text{mol AAE/g fruct}$).

Besco și colab. (2007), utilizând testul PCL, au determinat AASH în extracte apoase din fructe de mure (1,95 $\mu\text{mol AAE/g}$) și căpșuni (1,72 $\mu\text{mol AAE/g}$). AASH semnificativă a fost determinată în extractele etanolice din crengile *Cinnamomum osmophloeum* care s-a situat în intervalul 91,3 - 3820,0 $\mu\text{mol AAE/g}$, în funcție de tipul probei (Chua și alții, 2008).

S-a efectuat analiza corelației între CTP, CTA și CT cu AASH în extracte vegetale, determinată prin testul PCL, tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. Corelația dintre CTP, CTA, CT și AASH în extracte vegetale, determinată prin testul PCL

Conținut de compuși	Cătină	Măceșe	Scorușe	Păducel	Aronia	Tescovină de struguri
	Coeficient de determinare, R^2					
CTP	0,97	0,98	0,94	0,97	0,94	0,90
AASH						
CTA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,81	0,67
AASH						
CT	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,71
AASH						

n.d.- nu s-a determinat

Corelația între CTP și AASH în extractele studiate este foarte bună, iar valorile R^2 variază între 0,90 - 0,98; în cazul corelației CTA-AASH și CT-AASH aceasta este bună, constituind $R^2=0,67$ - 0,81 și $R^2=0,71$ respectiv. Aceasta corelație poate fi explicată prin compoziția chimică a compușilor fenolici extrași, care având o entalpie de disociere osmotică a legăturilor -OH și potențialul de ionizare scăzut, a influențat pozitiv activitatea lor antioxidantă (Hoelz și alții, 2010; Craft și alții, 2012).

Cei mai buni antioxidanți fenolici sunt compuși, care conțin grupuri de donori de electroni atașate direct pe un inel fenolic. Mai multe surse bibliografice atestă că AA crește odată cu

prezența compușilor ce conțin un număr mai mare de grupări fenolice, ceea ce înseamnă că compuși polifenolici sunt mai eficienți decât cei monofenolici. Derivații acidului cinamic au o AA mai mare decât derivații acidului benzoic, deoarece substituția zaharurilor în flavonoide a condus la scăderea AA. Complecșii formați între taninuri și proteine cauzează reducerea AA (Arts și colab, 2002). Mărirea numărului de grupuri libere de -OH contribuie la creșterea AA a flavonoidelor (Kim și Lee, 2004). De asemenea, taninurile cu un grad înalt de polimerizare au proprietăți antioxidante mai mari decât taninurile simple, din cauza capacității crescute de a fi oxidați (Ariga și Hamano, 1990). Prin urmare, AA ai extractelor studiate este exercitată de compușii fenolici care acționează ca donori de electroni și ar putea termina reacția în lanțul radical prin transformarea radicalilor liberi în produse mai stabile.

Bioaccesibilitatea polifenolilor în organismul uman poate fi influențată de pH a mediului în sistemul digestiv. În lucrare s-a evaluat influența pH asupra stabilității CBA în extracte vegetale prin determinarea AA pe baza testelor DPPH și HPSA. Fig 3.7, A2.1-2.5 demonstrează impactul mediului acid la pH 2,0±0,1 (1M HCl) și alcalin la pH 8,0±0,1 (1M NaHCO₃), asupra AA, determinate prin teste DPPH și HPSA în extracte din pudre vegetale obținute pe baza soluțiilor EtOH, la concentrații 20-96% (v/v). Valorile pH pentru mediul acid și mediul alcalin corespund celor din sistemul digestiv din corpul uman: sistemul gastric (pH 1,5-2) și sistemul intestinal (pH 8,0).

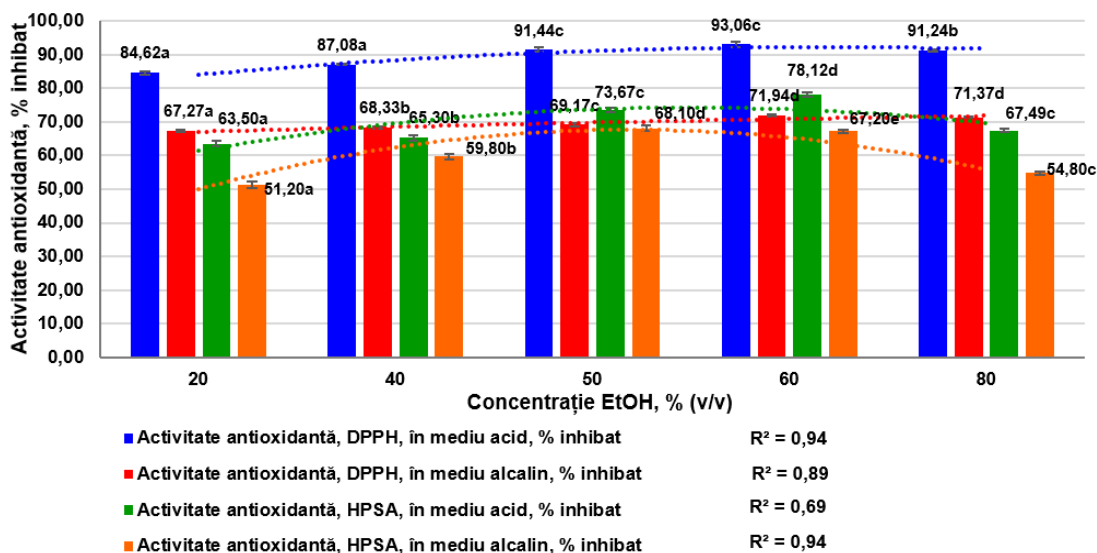


Fig. 3.7. Evoluția AA în mediu acid și alcalin, determinate după teste DPPH și HPSA în funcție de concentrația soluției EtOH în extracte din fructe de cătină

Se atestă, că toate extractele EtOH din fructe de pădure și de tescovină de struguri în concentrații 20-96% (v/v) prezintă AA importantă prin neutralizarea radicalilor liberi DPPH și H₂O₂ atât în mediu acid, cât și slab alcalin.

Efectul antioxidanților naturali în extractele studiate asupra inhibării radicalilor DPPH se datorează capacității lor de a dona hidrogen. Cel mai mare % de inhibare a radicalului DPPH în mediu acid au avut extractele cu un randament maxim de extragere a compușilor polifenolici din pudre vegetale, din soluția hidroalcoolică de 60 % (v/v): cătină – 93,06%; măceșe – 84,38%; scorușe – 83,21%; păducel – 81,1%, aronia – 87,7% și tescovină de struguri – 89,7% inhibat. Valoarea scăzută a pH-ului a contribuit la stabilitatea polifenolilor, în special a antocienilor, deoarece în acest interval de pH=1,5-2 în structura chimică a lor apare un cation flavilium, fiind foarte stabil (Castaneda-Ovando și alții, 2009). De asemenea, în aceste condiții, crește conținutul de antocieni prin eliberarea antocienilor monomerici din cei polimerici, prin perturbarea macromoleculor, și în rezultat, se mărește valoarea AA (David și alții, 2019).

În mediu alcalin, % de inhibare a radicalului DPPH a fost mai mic în comparație cu valorile obținute în mediul acid și constituie: cătină – 71,9%, măceșe – 77,8%, scorușe – 71,7%, păducel – 69,0%, aronia 71,9% și tescovina de struguri – 76,9% inhibat. Acest fenomen se explică prin scăderea stabilității polifenolilor în mediu alcalin. Iar în cazul antocienilor, reducerea stabilității se datorează modificărilor structurale ale cationului de flavilium la o calconă incoloră, care este mai puțin stabilă (Castaneda-Ovando și alții, 2009), contribuind la scăderea valorii AA.

Valorile % inhibat de H₂O₂ în mediu acid și alcalin, pentru toate probele cercetate sunt mai mici decât în cazul testului DPPH, fig. 3.7, A2.1-2.5. Aceasta se explică prin faptul că H₂O₂ este un agent de oxidare slab și poate inactiva direct unele enzime, prin oxidarea grupărilor principali de tiol (-SH) care se conțin în materia vegetală studiată. H₂O₂ pătrunzând în interiorul celulei vegetale, reacționează cu ionii de Fe²⁺ și Cu²⁺ și formează un radical hidroxil, care este toxic (Halliwell și Gutteridge, 1963). Descompunerea H₂O₂ în testul HPSA se datorează AA a CBA din extracte, în special a polifenolilor, fiind captori eficienți ai radicalilor liberi și inhibitori ai peroxidării lipidelor (Nagulendran și alții, 2007). Ca și în cazul testului DPPH, în mediu acid și alcalin, cel mai mare % de inhibare a radicalului H₂O₂ au avut extractele obținute cu soluția hidroalcoolică de 60% (v/v). Astfel, în ordine descrescătoare sunt aranjate extractele vegetale, în care s-a determinat AA după testul HPSA în mediu acid și alcalin: cătină>tescovină>aronia>măceșe>scorușe>păducel și aronia>tescovină>cătină>măceșe>scorușe>păducel respectiv.

S-a analizat corelația între AA ai extractelor vegetale în mediu acid și alcalin, determinată după testul DPPH și HPSA, tabelul 3.6. În mediul acid și alcalin, corelația între AA, determinată după teste DPPH și HPSA este bună, iar valorile R² variază în intervalul 0,62–0,78 și 0,59–0,88 respectiv.

Tabelul 3.6. Corelația dintre activitatea antioxidantă în extractele vegetale în mediu acid și alcalin, conform testelor DPPH și HPSA

Activitate antioxidantă	Cătină	Măceșe	Scoruse	Păducel	Aronia	Tescovină de struguri
	Coeficient de determinare, R ²					
Mediu acid						
DPPHAC	0,67	0,62	0,73	0,72	0,69	0,78
HPSAAC						
Mediu alcalin						
DPPHAL	0,77	0,71	0,68	0,59	0,67	0,88
HPSAAL						

A fost utilizată analiza informației mutuale pentru a stabili influența concentrației soluției etanolice (CSE) asupra CTP, CTA, CT și AA (PCL, DPPH și HPSA în mediu acid și alcalin) la cele 6 tipuri de materii vegetale (Ghendov-Moșanu și alții, 2018i). Rezultatele obținute sunt redate în grafurile din fig. 3.8-A3.1a-e.

Graful din fig. 3.8 pentru extracte de tescovină demonstrează că CSE are cea mai mare influență asupra CTA (0,235 biți). Urmează, în ordinea descrescătoare a influenței, CTP, DPPHAC, HPSAAL, HPSAAC și DPPHAL (0,083 biți), CT (0,049 biți), AASH (0,027 biți).

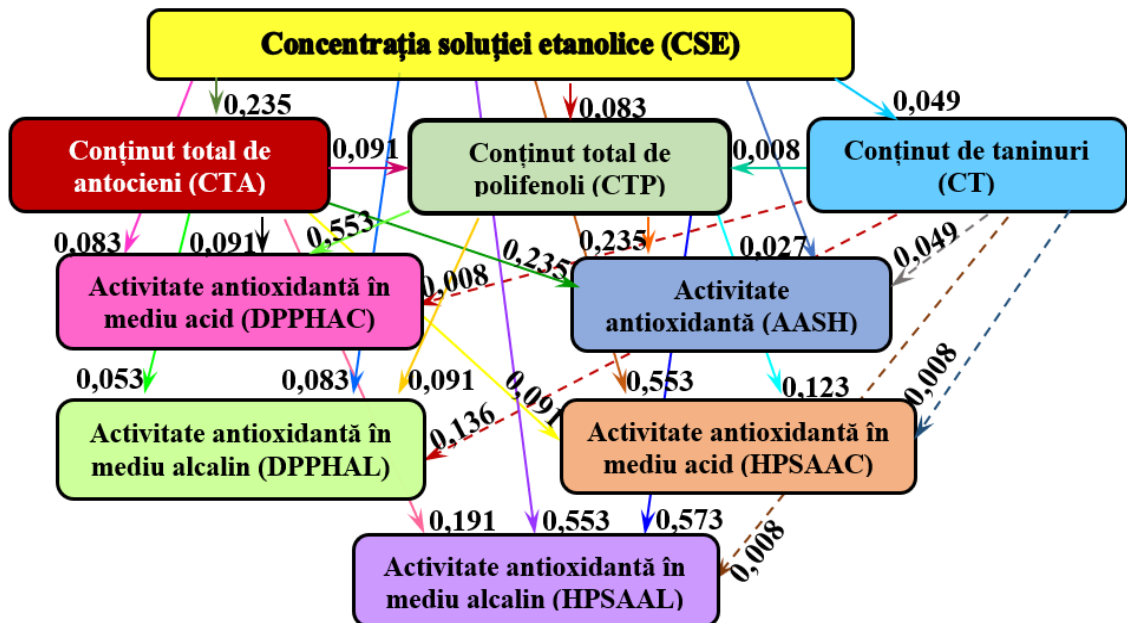


Fig. 3.8. Analiza informației mutuale privind influența CSE asupra CTP, CTA, CT și AA în extractele din tescovina de struguri

Rezultă, că cea mai accentuată interdependență (și egală) este între CTP - HPSAAL, CTP - HPSAAC, CTP - DPPHAC (0,553 biți). După cum se observă, la tescovina sunt mai accentuate interdependențele între mărimi decât dependențele dintre CSE ca factor de influență vizat și mărimi (Ghendov-Moșanu și alții, 2017c).

Din fig. A3.1a pentru extracte de cătină se constată că CSE are cea mai mare influență asupra CTP și DPPHAC (informație mutuală 0,573 biți). Urmează, în ordinea descrescătoare a influenței, HPSAAC și DPPHAL (0,191 biți), AASH (0,123 biți) și HPSAAL (0,086 biți). De asemenea, se atestă că cea mai accentuată interdependență este între CTP și DPPHAC (informație mutuală 0,573 biți). Din fig. A3.1b pentru extractele din fructe de măceș se constată că CSE are cea mai mare influență asupra AASH și DPPHAL (0,573 biți). Urmează, în ordinea descrescătoare a influenței, CTP și DPPHAC (0,191 biți), HPSAAC și HPSAAL (0,086 biți). În plus, se atestă că cea mai accentuată interdependență este între CTP și DPPHAC (0,573 biți).

Graficul din fig. A3.1c pentru extractele de scorușe arată că CSE are cea mai mare influență asupra DPPHAL (informație mutuală 0,573 biți). Urmează, în ordinea descrescătoare a influenței, HPSAAL și DPPHAC (0,191 biți), HPSAAC (0,123 biți), CTP și AASH (0,018 biți). Din fig. A3.1d pentru extracte de păducel se constată că CSE are cea mai mare influență (și egală) asupra DPPHAL și DPPHAC (informație mutuală 0,573 biți). Urmează, în ordinea descrescătoare a influenței, CTP și AASH (0,191 biți), HPSAAL (0,123 biți), HPSAAC (0,086 biți). De asemenea, se rezultă că cea mai accentuată interdependență este CTP și AASH (0,573 biți). Din fig. A3.1e pentru extracte de aronia se observă că CSE are cea mai mare influență asupra HPSAAL și CTA (informație mutuală 0,573 biți). Urmează, în ordinea descrescătoare a influenței, CTP, AASH și DPPHAC (0,191 biți), HPSAAC (0,123 biți). Există cea mai accentuată interdependență (și egală) între CTP - AASH și CTP - DPPHAC (0,573 biți).

S-a urmărit stabilirea unor modele matematice, apelând la analiza de corelație canonică pentru a determina dependența dintre CBA (cu 3 mărimi) și AA (cu 5 mărimi) în extractele de tescovina de struguri, fig. 3.9.

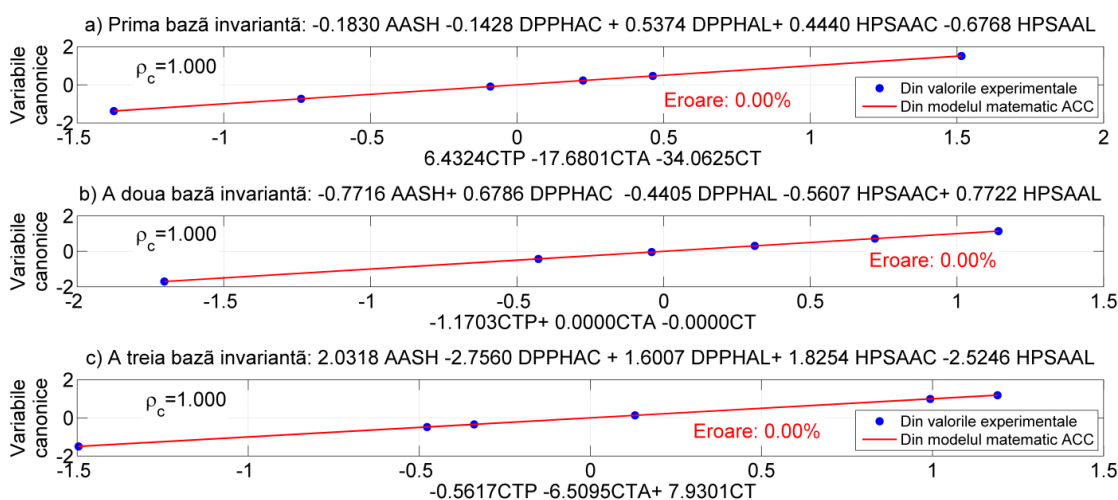


Fig. 3.9. Analiza de corelație canonică privind stabilirea modelului matematic cu relații dintre conținutul de CBA și AA în extractele de tescovina de struguri: a) prima bază invariantă; b) a doua bază invariantă; c) a treia bază invariantă

Deoarece în partea dreaptă sunt 3 mărimi (CTP, CTA și CT), există 3 baze invariante. Întrucât erorile de modelare sunt nule (implicit coeficientul de corelație canonică este egal cu unitatea $\rho_c = 1,0$), rezultă că se pot folosi oricare din cele 3 baze invariante și deci oricare model matematic. Din fig. 3.9b se constată că la a doua bază invariantă, coeficienții mărimilor CTA și CT sunt nuli, deci cele două variabile sunt redundante pentru al doilea model matematic, nu ne interesează pentru scopul concret urmărit.

Din fig. 3.9a rezultă modelul matematic care permite stabilirea dependenței dintre conținutul de CBA și AA în extractele de tescovina de struguri:

$$\begin{aligned} -0,183AASH - 0,1428DPPHAC + 0,5374DPPHAL + 0,444HPSAAC - \\ - 0,6768HPSAAL = 6,4324CTP - 17,6801CTA - 34,0625CT \end{aligned} \quad (3.5)$$

În mod similar rezultă și celelalte modele matematice din fig. 3.9, evident cel din fig.3.9b fiind cel mai simplu.

3.1.3. Influența temperaturii asupra randamentului de extracție a CBA

Temperatura (t) prezintă un factor important de influență asupra randamentului de extracție a CBA, în special a compușilor polifenolici, care poate să minimizeze costul energetic al procesului. În general, creșterea t are un efect pozitiv asupra extracției compușilor polifenolici din surse vegetale (Bucic-Kojic și alții, 2007; Spigno și alții, 2007; Harbourne și alții, 2009), fapt explicat prin mărirea solubilității polifenolilor în solvent, prin creșterea difuzivității moleculelor extrase, îmbunătățirea transferului de masă din materia vegetală și reducerea vâscozității solventului. De asemenea, t ridicate de extracție conduc la modificarea matricei vegetale, iar căldura mărește permeabilitatea pereților celulari, facilitând procesul de extracție (Prasad și alții, 2009). În unele surse bibliografice se atestă, ca t are o influență mai mare asupra randamentului de extracție a CBA decât concentrația EtOH în solvent (Tsakona și alții, 2012).

Dar t ridicate pot afecta stabilitatea anumitor compuși polifenolici, datorită reacțiilor care implică degradarea chimică, enzimatică sau descompunerea termică (Moure și alții, 2001). În plus, durata redusă (90 min) de extracție reduce efectul negativ al activității enzimatice (Liazid A. și alții, 2007). În același timp, t ridicate pot avea un efect benefic asupra AA, deoarece anumiți polifenoli, ca exemplul, acidul cafeic, poate mări capacitatea antioxidantă prin procesul de piroliză ușoară (Wang și Ho 2009; Nićiforović și Abramović, 2014). S-a constatat că t în procesul de extracție este cel mai important parametru care afectează modificarea polifenolilor (Larrauri și alții, 1997).

În acest context, în lucrare a fost cercetată influența t asupra randamentului de extracție a compușilor polifenolici și AA în extracte din fructe de cătină, măceș, scoruș, păducel, aronie și tescovină de struguri. În calitate de solvent s-a utilizat apa și soluția EtOH în concentrații de 40%-96% (v/v). Extracția s-a realizat la t de 30, 45 și 65°C timp de 90 min. Timpul de extracție este un parametru direct legat de temperatură. Deși prelungirea procesului de extracție contribuie la creșterea randamentului, expunerea prelungită a pudrelor vegetale la t ridicate poate conduce la degradarea CBA. În acest experiment s-a utilizat agitare mecanică la 200 min⁻¹, cu scopul omogenizării mediului, menținerii particulelor de pudră în stare suspendată, creșterii coeficientului de transfer de masă și reducerii rezistenței la transferul soluției la interfața solid-lichid (stratul limită) (d'Alessandro și alții, 2012). S-a studiat influența t de extracție asupra CTP (fig. 3.10), CTF (fig. A4.1) și CT (fig. A4.2) în toate probele vegetale, CTA în pudre de aronia și tescovina de struguri (fig. A4.3). AA ai extractelor a fost determinată prin testul DPPH (fig. 3.11), în funcție de concentrația soluțiilor EtOH.

Diagramele din fig. 3.10, A4.1-4.3 au evidențiat faptul, ca mărirea t de la 30 la 65°C a condus la creșterea randamentului de extracție a CTP, CTF și CT. La extracția în soluții de 60% (v/v) creșterea t a prezentat cel mai important randament de extracție a **CTP** pentru extractele din tescovină – cu 46,7% și păducel – cu 36,0%. În cazul fructelor de pădure creșterea randamentului a fost semnificativ mai mică decât pentru tescovină și păducel: scorușul cu 11,1%; aronia cu 10,8%; măceșul cu 8,7% și cătina cu 7,5%, fig. 3.10.

În cazul **CTF** cea mai mare sporire a randamentului la creșterea t au prezentat, de asemenea, extractele de tescovină cu 58,7% și de păducel cu 28,3%. În extractele din fructe de pădure, în raport cu randamentul de extracție a CTP, randamentul flavonoidelor a crescut semnificativ: pentru scoruș cu 19,1%; măceș - cu 18,5%; cătina - cu 12,4% și aronia cu 11,0%, fig. A4.1.

Pentru extracția **CT**, cel mai mare salt a randamentului la creșterea t a fost atestat pentru extractele de tescovină de struguri - 63,1%, iar cel mai mic – pentru măceș, cu 8,8%, fig. A4.2. În celelalte extracte vegetale randamentul de extracție a taninurilor a fost mai mare decât în cazul CTP și CTF: păducelul cu 36,8%; scorușele cu 29,3%; aronia cu 15,1% și cătina cu 14,3%.

Randamentul de extracție a **CTA** în funcție de evoluția t s-a determinat pentru aronia și tescovina de struguri, fig. A4.3. Ca și în cazul compușilor polifenolici analizați, cel mai mare salt al randamentului de extracție a fost atestat în cazul tescovinei de struguri – cu 44,8%, iar cel mai mic – pentru aronia, cu 9,3%.

Evoluția randamentului de extracție a compușilor polifenolici studiați s-a asociat cu creșterea vitezei globale a proceselor de extracție, ceea ce a condus la îmbunătățirea transferului de substanțe în solvent. Apa și soluțiile EtOH la 65°C au contribuit la o mai bună rupere a pereților celulari,

accelerând astfel procesul de difuzie. Mărirea t de extracție a condus la scăderea vâscozității extractelor, respectiv diminuarea legăturilor intermoleculare a componentelor vegetale, în primul rând a pectinei, zaharurilor, acizilor organici, compușilor fenolici, etc. Forma legăturii intermoleculare este determinată de compoziția chimică a extractului.

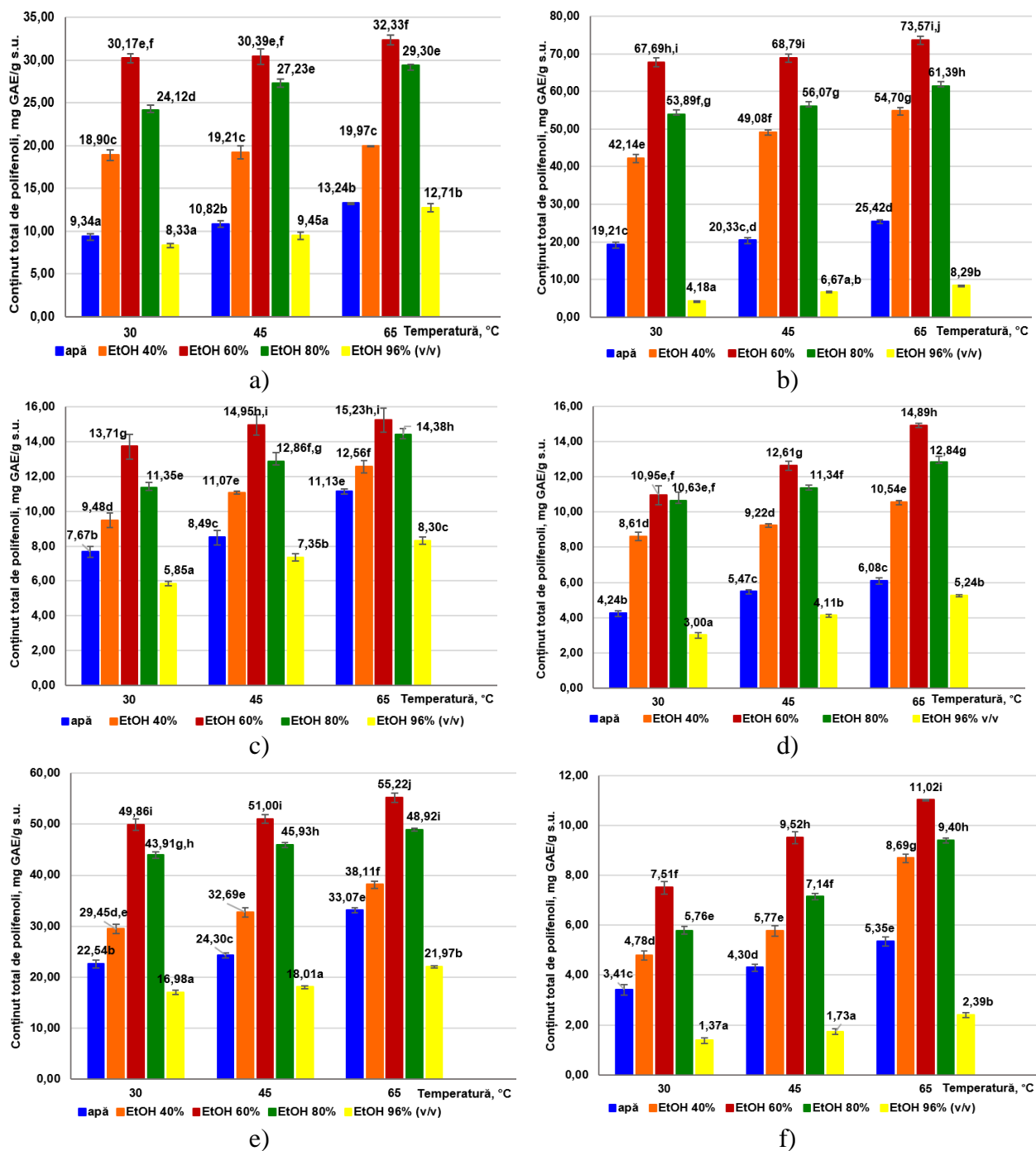


Fig. 3.10. Influența temperaturii asupra randamentului de extracție a CTP în funcție de concentrația soluțiilor EtOH: a) cătină; b) măceșe; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri

Extractele vegetale, conținând substanțe polifenolice cu grupări ionizate, au creat forțe suplimentare de interacțiune – repulsie a moleculelor, care au redus densitatea moleculelor. Odată cu creșterea t , unitățile moleculare ale compușilor cu masa moleculară mare (polifenoli) sunt capabile să oscileze mai puternic, ca rezultat s-a redus vâscozitatea extractelor vegetale. Creșterea ratei de difuzie moleculară s-a datorat, de asemenea, majorării energiei cinetice a moleculelor și scăderii vâscozității extractelor vegetale (Karacabey și Mazza, 2008; Terletskaia și alții, 2013).

S-a demonstrat, că în toate probele cercetate, la mărirea t de extracție de la 30 la 65°C, CTP crește cu variația concentrației EtOH până la 60% (v/v) și apoi se reduce către 96% (v/v). La 65°C, valorile maxime a conținutului de CBA s-au atestat pentru soluțiile hidroalcoolice de 60% (v/v). În cazul **CTP**, valorile au constituit (în ordine descrescătoare): pentru măceșe – 73,57 mg GAE/g s.u.; aronia – 55,22 mg GAE/g s.u.; cătină – 32,33 mg GAE/g s.u.; scorușe – 15,23 mg GAE/g s.u.; păducel – 14,89 mg GAE/g s.u. și tescovină de struguri – 11,02 mg GAE/g s.u., fig. 3.10. Pentru **CTF** ordinea s-a modificat puțin: prima este aronia, cu 50,71 mg GAE/g s.u., urmată de măceșe – 46,22 mg GAE/g s.u.; cătină – 29,65 mg GAE/g s.u.; scorușe – 10,79 mg GAE/g s.u.; păducel – 10,64 mg GAE/g s.u. și tescovină de struguri – 7,76 mg GAE/g s.u., fig. A4.1. Valorile **CT**, aranjate în ordine descrescătoare, sunt similare ordinii pentru polifenoli: măceșe – 7,33 mg TAE/g s.u.; aronia – 5,49 mg TAE/g s.u.; cătină – 3,20 mg TAE/g s.u.; scorușe – 1,59 mg TAE/g s.u.; păducel – 1,45 mg TAE/g s.u. și tescovină de struguri – 1,37 mg TAE/g s.u., fig. A4.2. Extractele de aronia au avut cel mai mare **CTA**, constituind 4,12 mg ME/g s.u., urmate de extractele de tescovină, cu 0,97 mg ME/g s.u., fig. A4.3.

Predescu și colab. (2016) au studiat influența t de extracție de 50°C timp de 3 ore asupra CTP și CTF în extractele din fructe uscate de măceș, cătină și păducel, obținute prin macerare. S-a demonstrat, că extractul de măceșe are cel mai mare CTP și CTF: 32,20 mg GAE/g s.u. și 21,40 mg GAE/g s.u. respectiv, urmat de extractul de cătină - 13,08 mg GAE/g s.u. și 5,02 mg GAE/g s.u. și păducel – 10,32 mg GAE/g s.u. și 7,53 mg GAE/g s.u.

În cazul fructelor de aronia, d'Alessandro și colab. (2012) au demonstrat, că la 60°C randamentul de extracție a polifenolilor a fost mai mare în comparație cu randamentul obținut la temperatura de 20°C. Aceasta s-a datorat creșterii solubilității polifenolilor, difuzivității mai mari a moleculelor extrase și transferului de masă intensificat. Lazarova și colab. (2016) au studiat influența t la extragerea CTP în extracte din deșeuri de aronia, constatând ca mărirea t de extracție până la 73,3°C în soluție hidroalcoolică de 50% (v/v) rata de extragere a polifenolilor a crescut de 4,5 ori (7700 mg GAE/L) în raport cu temperatura de 40°C (1711 mg GAE/L). Wathon și colab. (2019) au demonstrat că randamentul de extracție a antocienilor din deșeuri de aronia la t în intervalul 25 - 70°C timp de 24 ore a variat de la 3,4 până la 10,0 mg/g s.u., iar

ordinea temperaturilor de extracție se află în ordine descrescătoare a randamentului, precum urmează: $60^{\circ}\text{C} \gg 70^{\circ}\text{C} > 40^{\circ}\text{C} > 25^{\circ}\text{C}$. Astfel, t scăzute de extracție au fost mai puțin eficiente din cauza solubilității reduse a antocienilor și a energiei necesare pentru gonflarea și perturbarea pereților celulari ai matricei vegetale (Wathon și alții, 2019). Terletskaia și colab. (2013) au recomandat t de 90°C pentru extragerea polifenolilor din fructe de aronia timp de 150 – 180 min.

Rajha și colab. (2014) au optimizat procesul de extracție a CTP, CTF și CT din subproduse din struguri, demonstrând că la t optimă de 93°C , în timp de 93 min, cu soluția EtOH de 66% (v/v) s-a extras cantitatea maximă de polifenoli 5,5 g GAE/100 g s.u.; de flavonoide 5,4 g GAE/100 g s.u. și de taninuri 12,3 g/L. Bucić-Kojic și colab. (2009) au investigat influența soluțiilor EtOH de 50, 70 și 96% (v/v) și t de 25 - 80°C timp de 200 min asupra CTP în semințe de struguri din soiul *Frankovka*, constatând că cele mai bune rezultate au fost obținute folosind soluția EtOH de 50% (v/v) la t de 80°C . Spino și De Faveri (2007) au studiat influența t asupra randamentului de extracție a compușilor polifenolici din tescovina de struguri roșii *Barbera*, constatând ca t de 60°C este optimă și mai convenabilă decât t de 28°C . De asemenea, se recomandă și τ de extracție în aceste condiții să fie de până la 8 ore.

Stabilitatea compușilor polifenolici extrași din materia vegetală depinde în mare măsură de structura lor chimică, în special, de numărul substituenților de tip hidroxilic și metoxilic. Derivații acidului benzoic se caracterizează printr-un număr mare de substituenți de tip hidroxilic (acizii gentic, galic, *p*-hidroxibenzoic) și un număr mic de substituenți de tip metoxilic (acid vanilic). Aceștia sunt termostabili în intervalul de t de la 50 până la 100°C , în funcție de durata de expunere la tratări termice. În raport cu derivații acidului benzoic, catehina, epicatehina și resveratrolul sunt mai puțin stabili în acest interval de t din cauza numărului mare de substituenți de tip hidroxilic. Derivații acidului cinamic, acizii ferulic și cafeic având în structura chimică același număr de substituenți, termostabilitatea lor este diferită. Acidul ferulic este mai stabil din cauza a 2 substituenți de tip metoxilic, iar acidul cafeic, cu 2 substituenți de tip hidroxilic, este mai puțin stabil. Acidul *p*-cumaric, având un număr mic de substituenți în structura chimică, este stabil la degradare termică până la 175°C , iar acidul sinapic cu 2 substituenți de tip metoxilic și un substituent de tip hidroxilic suferă o degradare completă în aceleași condiții. Un număr mic de substituenți prezenți în inelul aromatic contribuie la mărirea stabilității compușilor fenolici în timpul procesului de extracție la t ridicate. Surse bibliografice atestă, ca polifenolii, extrași la 100°C timp de 20 min, nu sunt supuși degradării termice (Liazid și alții, 2007).

În cazul antocienilor, mecanismele exacte nu sunt pe deplin cunoscute și degradarea lor depinde de mai multe variabile, inclusiv de tipul antocienilor implicați, de t și de efectele de protecție ale altor compuși din extract. Variațiile structurii chimice a antocienilor se datorează în

principal diferențelor numărului de grupări hidroxil din moleculă, gradului de metilare a acestor grupări -OH, naturii și numărului de monozaharide. Structura și numărul acizilor alifatici sau aromatici atașați la molecula fenolică au, de asemenea, o influență determinantă asupra stabilității lor termice. Fragmentele glucidice sunt prezente în formă de 3-monoside, 3-bioside, 3-trioside, 3,5-diglicozide, 3,7-diglicozide constând mai ales din glucoză, galactoză, ramnoză și xiloză (McGhie și Walton, 2007).

În procesul de extracție la temperaturi ridicate, degradarea antocienilor este cauzată în principal de oxidarea sau de ruperea legăturilor covalente. Degradarea termică a antocienilor poate conduce la formarea unui varietăți de compuși în funcție de puterea și natura încălzirii. Prima etapă de degradare termică implică deschiderea inelului de piriliu și formarea calconei, care fiind instabilă, degradează rapid în acidul fenolic și aldehydă. În cazul antocienilor identificați în fructe de aronia și struguri roșii, cianidol-3-glucozid - produsele de degradare ar fi acidul protocatehic și floroglucinaldehydă; pelargonidol-3-glucozid - produsele ar fi acidul 4-hidroxi benzoic și floroglucinaldehydă, fig. 3.11 (Patras A. și alții, 2010; Wong, 2018).

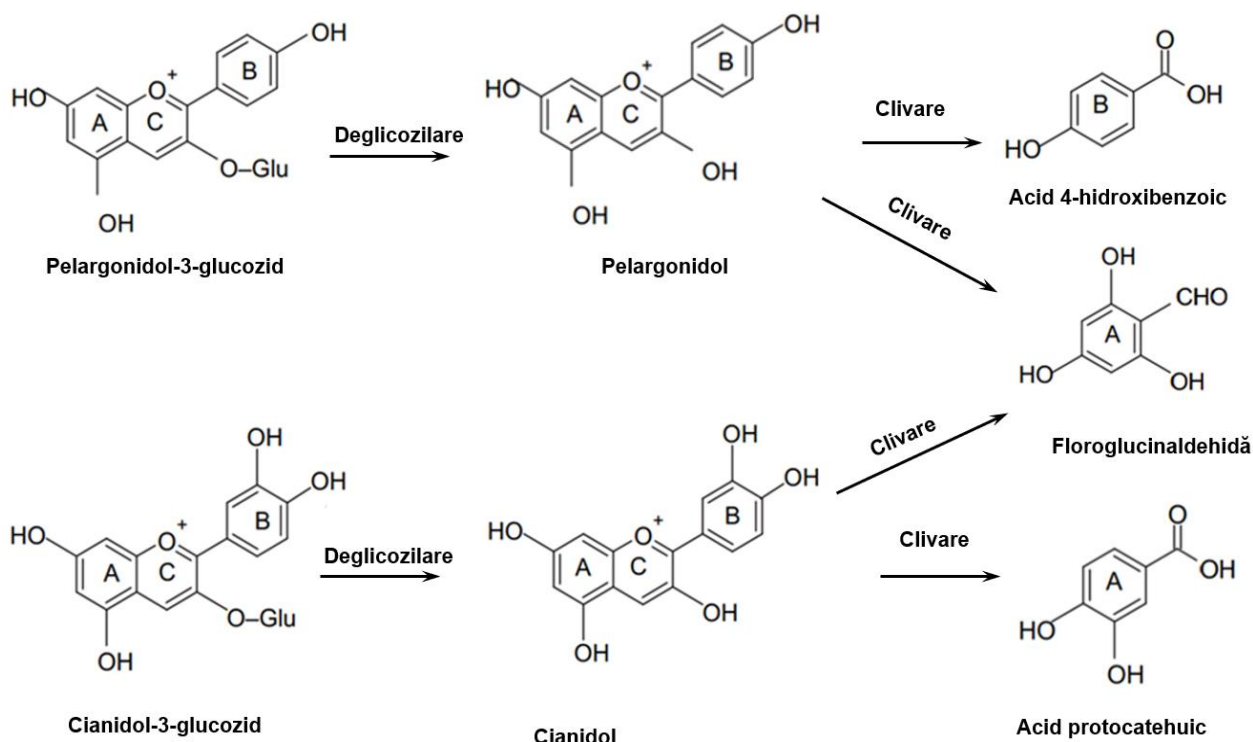


Fig. 3.11. Mecanisme posibile de degradare termică a antocienilor

Adams (1973) a presupus, că hidroliza porțiunii de zahăr și formarea agliconului prezintă o etapă de degradare inițială, posibil datorită formării aducțiilor ciclici. De asemenea, s-a raportat că la încălzire, antocienii s-ar descompune într-o structură de calconă, aceasta din urmă fiind transformată în continuare într-un derivat de glucozidă cumarinică, cu pierderea inelului B.

Oxigenul joacă un rol vital în procesele de degradare a antocienilor. Prezența oxigenului poate accelera degradarea lor fie printr-un mecanism oxidativ direct și/sau prin acțiunea enzimelor oxidante (Jackman și alții, 1987). În prezența oxigenului, enzima polifenoloxidaza catalizează oxidarea acidului clorogenic în *o*-chinona corespunzătoare, clorogenochinonă. Această chinonă reacționează cu antocienul pentru a forma produse de condensare de culoare brună (Kader și alții, 1999). Într-un alt studiu, Kader și colab. (2001) au demonstrat că antocianidele, cum ar fi pelargonidonul-3-glucozid, sunt degradate printr-un mecanism care implică o reacție între *o*-chinona și/sau produsele secundare de oxidare formate din chinone și antocieni. Astfel, polifenoloxidaza joacă un rol foarte important în degradarea antocienilor. Polifenoloxidaza poate fi inactivată în condiții de extracție la temperatura de 50°C, ceea ce are un efect pozitiv asupra stabilității a antocienilor.

Temperatura de extracție este unul dintre cei mai importanți factori care influențează AA în extractele vegetale. În fig. 3.12 sunt prezentate diagramele influenței *t* de extracție 30, 45 și 65°C asupra AA, determinate prin testul DPPH, în extracte vegetale din fructe de pădure și tescovina de struguri în funcție de concentrația soluțiilor EtOH. S-au demonstrat tendințe similare a evoluției AA în extractele cercetate în funcție de *t* de extracție. La mărirea *t* de la 30 la 65°C, AA a crescut concomitent cu variația concentrației soluției EtOH până la 60% (v/v), apoi a scăzut până la concentrația de 96% (v/v). Valorile maxime ale AA în extractele vegetale au fost obținute pentru 65°C și concentrația soluției EtOH de 60% (v/v). Valorile AA în extracte sunt prezentate în ordine descrescătoare: măceșe - 97,86%; tescovină de struguri - 91,55%; păducel - 89,23%; aronia 88,35%, scorușe - 87,27% și cățina - 84,46% inhibat. Temperatura de extracție de 65°C a permis menținerea AA a compușilor polifenolici din fructe de pădure și tescovină de struguri, datorită efectului combinat al reacțiilor nonenzimatică și stabilității compușilor polifenolici (Fernando Reyes și Cisneros-Zevallos, 2007).

Kim și colab. (2006) au cercetat influența temperaturii de extracție asupra AA în extracte. S-a demonstrat, că tratamentul termic a mărit AA ai extractelor datorită eliberării compușilor fenolici și astfel a reușit să majoreze cantitatea de CBA în extracte. Rezultate similare au fost obținute de Choi și colab. (2006), care au investigat influența tratamentului termic asupra AA și a compușilor polifenolici extrași din ciuperci Shiitake (*Lentinus edodes*). Rezultatele obținute atestă creșterea conținutului polifenolic și AA pe măsură creșterii *t* și τ de extracție. S-a studiat influența tratamentului termic (50, 60 și 70°C) pe parcursul unei perioade îndelungate de timp asupra AA în mierea de albini. S-a constatat, că mărirea *t* a condus la sporirea AA, acest lucru fiind explicat prin generarea de noi compuși la *t* ridicate (Turkmen și alții, 2006, Šarić G. și alții, 2013).

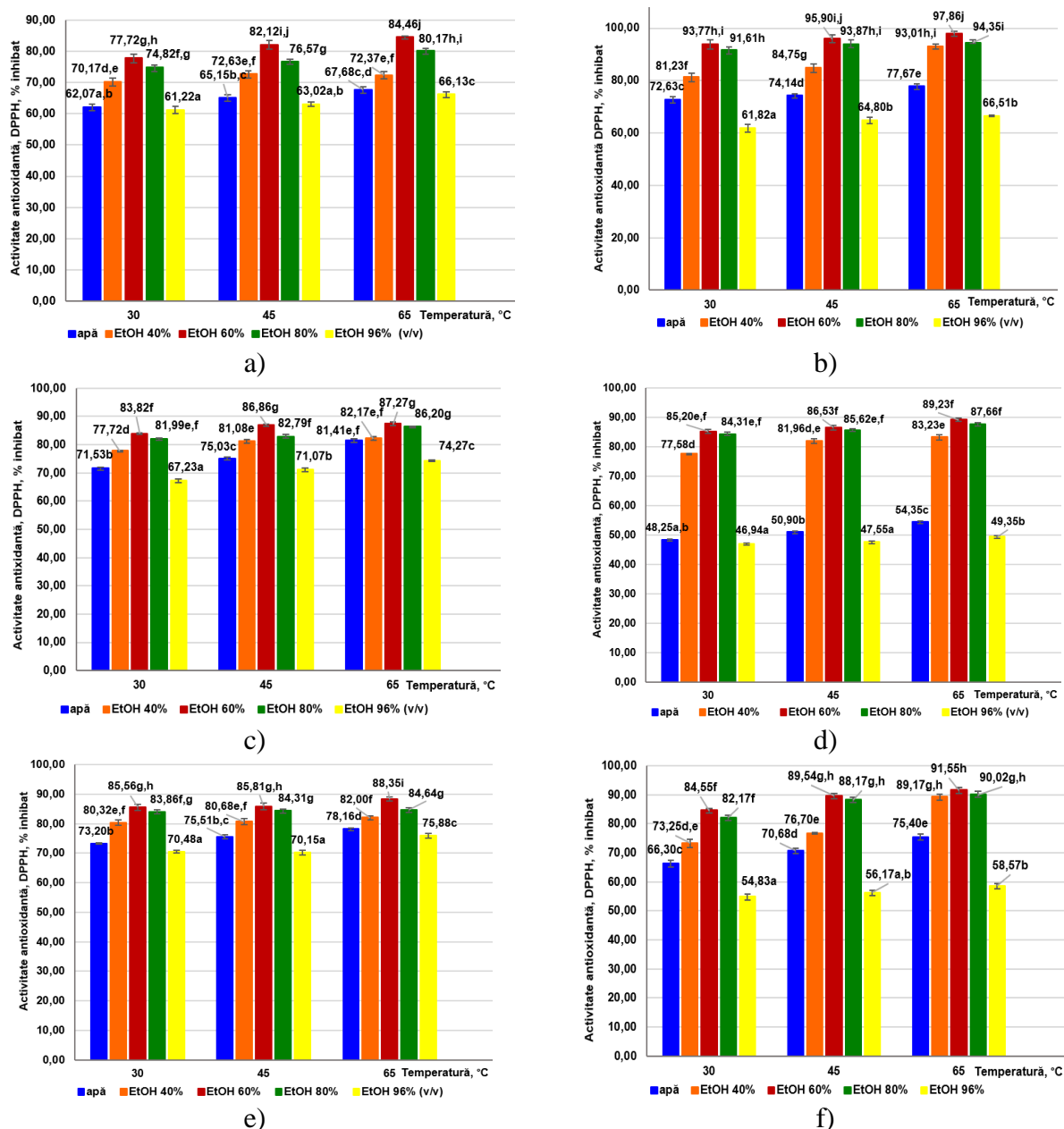


Fig. 3.12. Influența t asupra AA ai extractelor în funcție de concentrația soluțiilor EtOH: a) cătină; b) măceșe; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri

A fost analizată corelația dintre conținutul de compuși polifenolici și AA ai extractelor în funcție de tipul materiei vegetale cercetate (fig. 3.13, A4.4-A4.6).

Corelația dintre CTP – AA, CTF-AA și CT-AA în extractele studiate este foarte bună, iar valorile R^2 variază între 0,914 - 0,971, 0,916 – 0,973 și 0,74 – 0,94 respectiv. Acest fenomen poate fi explicat prin faptul, că evoluția AA în extracte vegetale în funcție de t de extracție a fost similară cu evoluția CTP, CTF și CT, ceea ce sugerează ideea, că anume acești compuși captează radicalii liberi și manifestă AA. Corelația dintre CTA-AA (extractele de aronia și de tescovină) este pozitiv moderată, valorile coeficientului R^2 variază între 0,566 – 0,760. În acest caz asupra corelației a influențat nu doar t de extracție, dar și structura CBA, fig. A4.4.

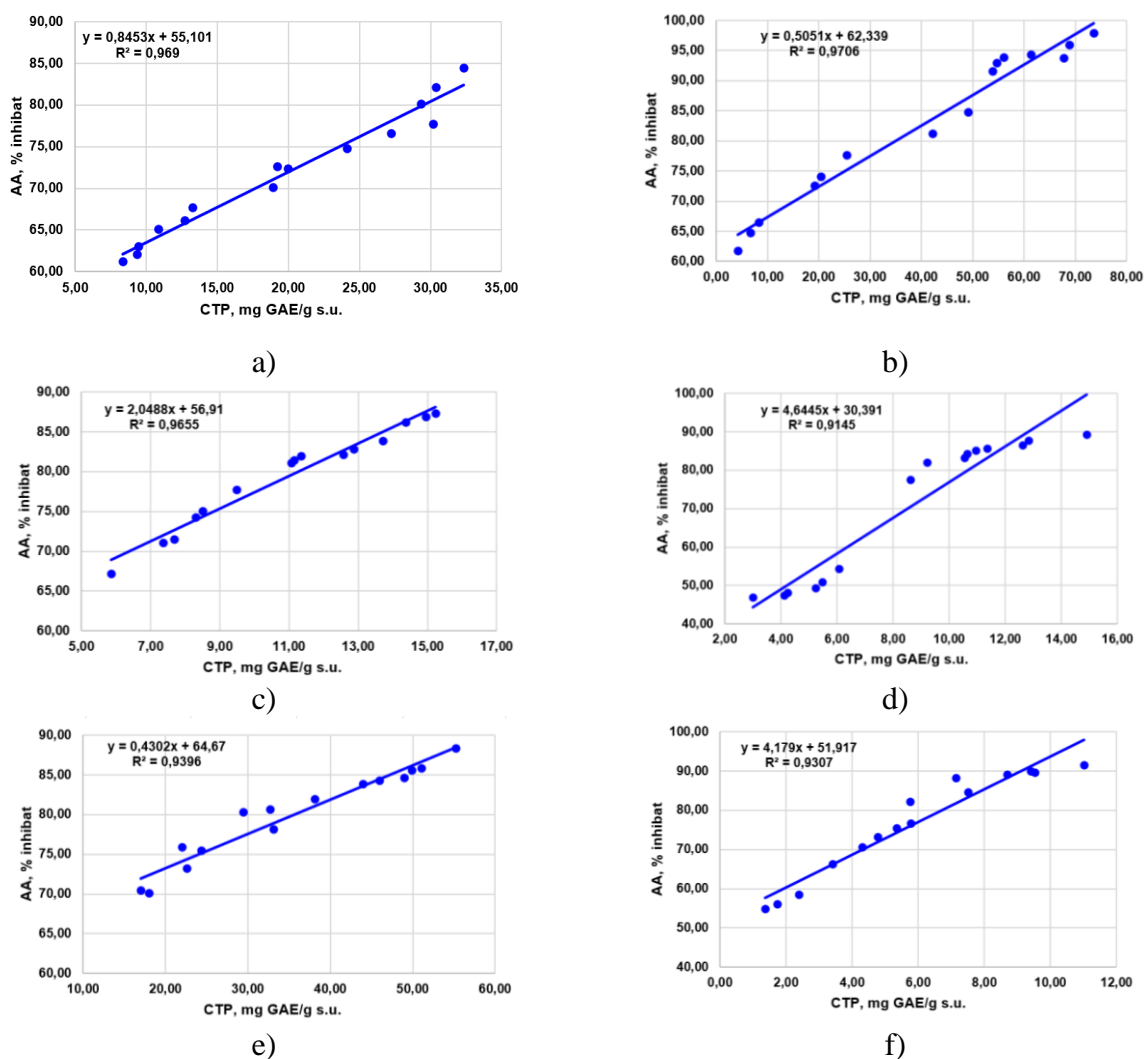


Fig. 3.13. Corelația dintre CTP și AA ai extractelor: a) cătină; b) măceșe; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri

Rezultatele obținute în cadrul acestor cercetări sunt în concordanță cu cele prezentate de Koca și Karadeniz (2009), stabilind o relație directă dintre proprietățile antioxidante și cantitatea de compuși fenolici și antocieni. Compușii fenolici, datorită proprietăților lor antioxidante, facilitează eliminarea radicalilor liberi și împiedică conversia hidroperoxidilor în radicali liberi (Molaveisi și alții, 2019).

Luând în considerare rezultatele obținute, se poate concluziona că modificările AA depind în general de doi factori importanți: compoziția chimică a pudrelor vegetale investigate și temperatura de extracție.

În tabelul 3.7. este prezentată compoziția polifenolilor individuali identificați prin metoda HPLC în extracte hidroetanolice din fructe de pădure și tescovină de struguri, la concentrația de 60% (v/v) și la t de extracție de 65°C (Ghendv-Moșanu și alții, 2020a, 2020b, 2020c). În extractele hidroetanolice din fructe de cătină au fost identificate cantități semnificative de acid

salicilic (24,48 mg/100 mL), hiperozidă (38,53 mg/100 mL), esterul metilic al acidului ferulic (25,43 mg/100 mL), polidatină (5,4 mg/100mL), acid ferulic (2,19 mg/100 mL), acid clorogenic (1,43 mg/100mL), *cis*-resveratrol (4,17 mg/100mL) și *trans*-resveratrol (1,2 mg/100 mL).

Hajazimi și colab. (2016) au aplicat metoda HPLC-CoulArray pentru determinarea flavonolilor și acizilor fenolici în extracte hidrometanolice 50% din fructe de cătină. Ei au identificat quercetină, miricetină, isoramnetină, acizii cafeic, ferulic și *p*-cumaric, dar nu au identificat acizii galic și vanilic. Zadernowski și colab. (2005) au determinat compoziția acizilor fenolici în șase soiuri din fructe de cătină, utilizând GC și MS. Au fost identificați șaptesprezece acizi fenolici, din care acidul salicilic a fost în cantități semnificative, alți acizi fenolici în cantități minore: cafeic, seringic, vanilic, *p*-cumaric, iar *cis*-resveratrol și *trans*-resveratrol nu au fost identificați. Guo și colab. (2017) în patru soiuri de cătină au identificat cincisprezece compuși fenolici, care au fost clasificați în patru categorii: acizii fenolici (galic, protocatehic, ferulic), flavonele (catehină, epicatehină, quercetină, kemferol, isoramnetină), flavonoid-monoglicozidele și flavonoid-diglicozidele, folosind metoda RP-HPLC.

Arimboor și colab. (2008) au demonstrat că acidul galic a fost predominant atât în fructele de cătină, cât și în frunze, în raport cu alți acizi: protocatehic, *p*-hidroxibenzoic, vanilic, salicilic, *p*-cumaric, cinamic, caffeic și ferulic. Originea geografică, climatul, solul, timpul recoltei, variabilitatea genetică și a cultivării au un efect semnificativ asupra tipului și conținutului de polifenoli identificați (Sytařova și alții, 2020; Ghendov-Mosanu și alții, 2020a).

Extractele hidroalcoolice din fructe de măceș au cantități importante de substanțe, precum derivații acidului hidroxibenzoic (salicilic, galic, protocatehic), acidului hidroxicinamic (ferulic), flavone (catehină, epicatehină), flavonoide (procianidină B2 și procianidină B1) și esterul metilic al acidului ferulic. Demir și colab. (2014), utilizând metoda RP-HPLC-DAD, au identificat optsprezece compuși fenolici în fructele diferitor specii detrandafir (*Rosa* L.). Acidul galic, catehina, procianidina B2 și derivații acidului hidroxicinamic, acizii (clorogenic, *t*-cafeic, *p*-cumaric, ferulic și sinapic) au fost identificați în toate probele cercetate. Fetni și colab. (2020) au indentificat compuși fenolici în extractele EtOH 70% (v/v) din fructe de măceș din Algeria: acizii galic, clorogenic, caffeic, ferulic, protocatehic, *p*-cumaric, catechină, epicatechină, quercetină-3-glucozid, floroglucinolul, resveratrolul, urme de quercetină, apigenină și kemferol, utilizând metoda HPLC-UV.

În extractele EtOH din fructe de scoruș au fost identificați nouăsprezece compuși polifenolici. În cantități importante s-au identificat acizii *p*-hidroxibenzoic, vanilic, galic, protocatehic, epicatehină, catehină, quercetină, procianidină B1, hiperozidă, esterul metilic al acidului ferulic și urme de *trans*-resveratrol.

Tabelul 3.7. Polifenoli individuali identificați prin metoda HPLC în extractele hidroetanolicе din fructe de pădure și tescovina de struguri la concentrația de 60% (v/v) și la t de extracție de 65°C*

Polifenoli	Cătină, mg/100mL	Măceș, mg/100mL	Scoruș, mg/100mL	Păducel, mg/100mL	Aronia, mg/100mL	Tescovină de struguri, mg/100mL
Acid galic	0,16±0,01	0,85±0,01	0,64±0,01	0,09±0,01	0,39±0,01	1,95±0,01
Acid <i>m</i> -hidroxibenzoic	0,020±0,002	0,020±0,001	0,12±0,01	-	0,13±0,01	0,010±0,002
Acid protocatehic	0,98±0,01	0,43±0,01	0,32±0,01	0,06±0,01	1,88±0,01	0,32±0,01
Acid <i>p</i> -hidroxibenzoic	0,21±0,01	0,19±0,01	1,08±0,02	0,09±0,01	0,21±0,01	0,34±0,01
Acid gentisic	0,15±0,01	0,27±0,01	0,030±0,001	0,04±0,01	-	-
Acid vanilic	0,17±0,01	0,13±0,01	1,24±0,01	0,07±0,01	0,09±0,01	-
Acid salicilic	24,48±0,05	1,07±0,01	-	-	2,65±0,02	-
Acid siringic	-	-	0,10±0,01	0,04±0,01	0,05±0,01	0,19±0,01
Acid <i>p</i> -cumaric	0,010±0,002	0,010±0,001	0,050±0,001	0,01±0,01	0,06±0,01	-
Acid ferulic	2,19±0,01	0,32±0,01	0,02±0,001	0,12±0,01	5,51±0,03	0,82±0,01
Acid cafeic	0,006±0,001	-	-	-	0,09±0,01	-
Acid sinapic	0,13±0,01	-	0,14±0,01	-	0,08±0,01	0,008±0,001
Catehină	-	2,05±0,01	0,86±0,01	8,76±0,02	15,41±0,15	1,34±0,01
Epicatehină	0,37±0,01	0,49±0,01	1,21±0,01	0,91±0,01	4,7±0,02	-
Quercetină	0,030±0,005	0,020±0,001	0,28±0,01	-	-	0,19±0,01
Hiperozidă	38,53±0,02	0,41±0,01	0,90±0,01	0,22±0,01	0,97±0,01	0,37±0,01
Procianidină B1	0,19±0,01	0,70±0,01	0,50±0,01	0,24±0,01	0,27±0,01	1,33±0,01
Procianidină B2	0,10±0,01	1,75±0,01	0,12±0,01	0,40±0,01	0,12±0,01	15,34±0,15
Acid clorogenic	1,43±0,02	-	0,18±0,01	-	-	-
Polidatină	5,40±0,01	0,06±0,01	-	0,16±0,01	1,27±0,01	-
<i>Trans</i> -resveratrol	1,20±0,01	-	0,009±0,001	-	0,005±0,001	-
<i>Cis</i> -resveratrol	4,17±0,01	0,010±0,001	-	-	0,011±0,001	-
Esterul metilic al acidului ferulic	25,43±0,02	1,44±0,01	2,12±0,03	6,08±0,03	1,48±0,02	0,74±0,01

*rezultatele sunt prezentate ca medie±abatere standard

Trementzi și colab. (2008) au analizat compoziția substanțelor polifenolice în douăzeci și patru extracte din fructe de scoruș *Sorbus domestica* la cinci etape de maturitate. Autorii au identificat 62 compuși polifenolici folosind metoda LC-DAD-MS (ESI +) și au stabilit că toate extractele provenite din diferite etape de maturitate sunt bogate în acizii benzoic, fenilpropanoic și cinamilochinic, precum și în derivații acestora. Fructele mature de scoruș aveau un conținut mai mic de flavonoide decât fructele necoapte. Zymone și colab. (2018) au identificat compuși polifenolici în extracte hidroalcoolice din douăzeci tipuri de fructe de scoruș. Autorii au constatat, că acizii neclorogenic, clorogenic, criptoclorogenic și derivații acidului di-cafeoilquinic au fost detectați în toate extractele de scoruș. Variația semnificativă a profilului flavonelor a fost determinată, în funcție de soiul fructelor de scoruș. Tripletul rutinei, hiperozidă și izoquercitrină au fost detectate în toate probele de extracte.

S-a identificat profilul polifenolic în extracte EtOH din fructe de păducel. S-au detectat flavonele (catehină și epicatehină), flavonoidele (procianidină B2, procianidină B1 și hiperozidă), derivații acidului hidroxibenzoic (acizii galic, protocatehic, *p*-hidroxibenzoic, gentisic și vanilic), derivații acidului hidroxicinamic (*p*-cumaric și ferulic) și esterul metilic al acidului ferulic. Yang și Li (2012) au constatat, că procianidinele predomină în fructe de păducel, în timp ce glicozidele flavonice și flavonele C-glicozil sunt cele mai abundente în frunze. Genotipul plantei, fazele de coacere și de dezvoltare au avut un impact puternic asupra compoziției chimice (Yang și Li, 2012). Pengzhan și colab (2010) au identificat prin metoda HPLC compuși fenolici, în special procianidinele și flavonoidele, acestea constituind un grup important de CBA din fructele de păducel. Autorii au demonstrat, că glicozidele flavonolice, acizii fenolici și procianidinele de tip B sunt principalii compuși fenolici din flori, frunze și fructe ale speciilor europene de păducel *C. monogyna*. Luo (2010) a demonstrat, ca cele mai mari grupuri de compuși fenolici în fructele de păducel sunt epicatehina, glicozidele de felul procianidinelor oligomerice de tip B, flavonolii, agliconii, acizii fenolici, flavonele C-glicozil. Rutina, acidul clorogenic, hiperozida, vitexina și acidul cafeic sunt principalii compuși biochimici din speciile *Crataegus* (Ghendov-Moșanu, 2018a).

În tabelul 3.7 sunt prezentați polifenolii identificați prin metoda HPLC în extracte hidroetanolicе din fructe de aronia. Principalii compuși fenolici detectați în extractul de aronia au fost catehina (15,41 mg/100 mL), epicatehina (4,7 mg/100 mL), acizii ferulic (5,51 mg/100mL), salicilic (2,65 mg/100 mL), protocatehic (1,88 mg/100 mL), polidatina (1,27 mg/100 mL), esterul metilic al acidului ferulic (1,48 mg/100 mL), dar și acizii galic, *para*- și *metab*enzoic, procianidină B1 și B2 etc. Tolić și colab. (2018) folosind metoda HPLC au identificat și cuantificat compușii polifenolici, în special acizii galic, cafeic, *p*-cumaric, elagic, clorogenic și flavonoli (quercetină și kemferol) în două varietăți de fructe proaspete de aronia

(soiul Nero și Viking) (Tolić și alții, 2018). Ciocoiu și colab. (2013) au folosit metoda HPLC/DAD, cuplat cu metoda de ionizare ElectroSpray și au identificat cinci compuși fenolici în extractele etanolice din fructe de aronia după cum urmează: acidul clorogenic, kuromaninul, rutinul, hiperozida și quercetina. Nowak și colab. (2016) au identificat acizii fenolici, în special acizii clorogenic, neoclorogenic și cumaric. Din grupul de flavone au fost detectați quercetina, catechina și epicatechina. Zheng și Wang (2003) au identificat acidul cafeic și derivații săi în aronia sălbatică. Cantități semnificative de acizii cafeic și ferulic au fost detectați de Hakkinen și colab. (1999).

În extractele de tescovină de struguri au fost detectate cantități semnificative de procianidină B2, acid galic, catehină, procianidina B1, acidul ferulic și esterul său metilic. Conform Teixeira și colab. (2014), în tescovina de struguri roșii *Vitis vinifera* L. au fost identificați derivații acidului hidroxibenzoic, în special acizii *p*-hidroxibenzoic, protocatehic, tanic, vanilic, galic și siringic. Principalii acizi hidroxicinamici identificați au fost acizii caftaric, *p*-cumaric, cutaric și ferulic. Acizii caftaric și cutaric au fost identificați în forme *trans*- și *cis*-. Anastasiadi și colab. (2012) au identificat acizii galic în cantități mărite în tulpini și semințe de struguri, siringic în tulpinile și protocatehic în semințele de struguri. Nayak și colab. (2018) au detectat acid galic, catechină, epicatechină, acizii *p*-cumaric și cutaric, resveratrol și quercetină în tescovina de struguri de soiul Cabernet. Rockenbach și colab. (2011) în tescovina de struguri de soiuri Cabernet Sauvignon și Merlot (*Vitis vinifera* L.), Bordeaux și Isabel (*Vitis labrusca* L.) din Brazilia, au identificat quercitina, kemferolul, catehina, epicatehina, *trans*-resveratrolul și acidul galic.

În extractele hidroetanolicе din fructe de aronia și tescovina de struguri s-a identificat compoziția antocienilor individuali prin metoda HPLC, tabelul 3.8.

Tabelul 3.8. Antocieni individuali identificați prin metoda HPLC în extractele hidroetanolicе din fructe de aronia și tescovina de struguri*

Antocieni	Conținut, %	
	Extract de aronia	Extract de tescovină
Cianidol-3-galactozid	64,0	-
Cianidol-3-arabinozid	30,5	-
Cianidol-3-glucozid	2,8	4,5
Petunidol-3-glucozid	2,7	8,2
Delfinidol-3-glucozid	-	5,3
Peonidol-3-glucozid	-	8,6
Malvidol-3-glucozid	-	53,6
Peonidol-3-acetilglucozid	-	1,6
Malvidol-3-acetilglucozid	-	12,3
Peonidol-3-cumarilglucozid	-	0,8
Malvidol-3-cumarilglucozid	-	5,1

*concentrația EtOH 60% (v/v), temperatura de extracție - 65°C.

În extractul de aronie s-au identificat trei cianidol-glucozide diferite: 3-galactozid, 3-glucozid, 3-arabinozid și petunidol-3-glucozid. Dominanți au fost cianidol-3-galactozidul (64,0%) și cianidol-3-arabinozidul (30,5%), întrucât nivelul de cianidol-3-glucozidul (2,8%) și petunidol-3-glucozidul (2,7%) a fost mai redus. Jakobek și colab. (2007) au determinat în aronia, de asemenea, cianidol-3-galactozid, cianidol-3-arabinozid, cianidol-3-glucozid și cianidol-3-xilosid. S-a constatat, că cianidol-3-galactozidul și cianidol-3-arabinozidul constituie peste 93% din CTA, iar cianidol-3-xilosidul (3,6%) și cianidol-3-glucozid (3%) au fost identificați în cantități relativ mici. Denev și colab. (2012) au raportat, că în fructe și în suc de aronia s-au identificat cantități majore de cianidol-3-galactozid și cianidol-3-arabinozid și în cantități mici - cianidol-3-glucozidul și cianidolul-3-xilosidul. Pelargonidolul-3- arabinozid a fost identificat numai în fructe de aronia.

Datele din tab. 3.8. denotă, că malvidol-3-glucozidul (53,6%) este principalul antocien identificat în extractul de tescovina de struguri, după care urmează malvidol-3-acetilglucozid (12,3%), peonidol-3-glucozid (8,6%), petunidol-3-glucozid (8,2%), delfinidol-3-glucozid (5,3%) și malvidol-3-cumarilglucozid (5,1%). Alți antocieni enumerați în tab. 3.8 au fost identificați în cantități mai mici. În plus, diferențele de structură chimică au evidențiat o extracție selectivă a antocienilor: monoglucozidele au fost mai bine extrase decât glucozidele acetilate și cumarilglucozidele. De asemenea, grupările metoxilice și hidroxilice, probabil, afectează polaritatea și stabilitatea antocienilor, deoarece malvidolul a fost extras în cantități mai mari decât peonidol> petunidol> delfinidol> cianidol, din cauza numărului mai mare al grupărilor metoxilice și hidroxilice (Corrales și alții, 2009). Alte surse bibliografice atestă, că în tescovina de struguri în cantități sporite au fost identificați malvidol-3-O-glucozidul și peonidol-3-O-glucozidul (Teixeira și alții, 2014).

În extractele hidroalcoolice din fructe de pădure și tescovina de struguri s-au identificat acizii organici, care au o importanță esențială în elaborarea produselor alimentare fortificate cu materia vegetală, tab. 3.9.

Tabelul 3.9. Acizii organici identificați în extractele din fructe de pădure și tescovina de struguri

Extract* Acid organic	Cătină	Măceș	Scoruș	Păducel	Aronia	Tescovină de struguri
Acid malic, mg/L	2151,0	154,3	3337,0	453,20	899,50	69,38
Acid citric, mg/L	129,70	1684,0	193,20	31,55	67,42	77,25
Acid ascorbic, mg/L	146,70	486,0	20,80	4,25	12,30	6,75
Acid succinic, mg/L	153,20	56,89	128,40	-	-	-
Acid lactic, mg/L	92,64	30,54	-	-	-	-
Acid acetic, mg/L	33,77	23,85	75,80	72,22	58,01	92,95
Acid tartric, mg/L	-	-	-	-	-	795,90

*concentrația EtOH 60% (v/v), temperatura de extracție - 65°C.

Rezultă, că acizii malic, citric, ascorbic și acetic sunt identificați în toate extractele vegetale, dar în diferite cantități. Astfel, acidul malic se conține în cantități importante în extractele de scoruș (3337,0 mg/L) și cătină (2151,0 mg/L), acidul citric – în extractul de măceș (1684,0 mg/L), acidul ascorbic în extractele de măceș (486,0 mg/L) și cătină (146,7 mg/L) și acidul acetic – în tescovina de struguri (92,95 mg/L). Cel mai mare conținut de acid succinic a fost identificat în extractul de cătină (153,20 mg/L), urmat de scorușe (128,40 mg/L) și de măceșe (56,89 mg/L). Acidul lactic a fost identificat numai în două extracte hidroalcoolice: din cătină (92,64 mg/L) și măceșe (30,54 mg/L), iar acidul tartric a fost determinat numai în tescovina de struguri (795,90 mg/L).

Raffo și colab. (2004) au cercetat 3 soiuri germane de cătină (Askola, Hergo și Leikora), care au fost colectate la diferite etape de maturitate, constatând că principalii acizii organici identificați au fost malic (1940 - 4660 mg/100g), quinic (810-2820 mg/100g), ascorbic (180–370 mg/100g) și citric (90–160 mg/100g). Tkacz și colab. (2019) au raportat că anume acidul malic (0,96 g/100g) este reprezentat în cantități mari în fructele de cătină. Adamczak și colab. (2012) au cercetat 11 specii de fructe de măceș și au demonstrat, că în toate probele cercetate acidul citric se conține în cantități sporite și se află în limita intervalului 0,20 - 5,35 g/100g. Kazaz și colab. (2009) au raportat că în fructele de măceș, din diferite regiuni din Turcia, conținutul de acid ascorbic variază de la 106 mg/100g până la 2712 mg/100g. Sergunova și Bocov (2019) au raportat că profilul acizilor organici din fructe de scoruș este prezentat de acizii: malic, citric, oxalic, succinic, tartaric, ascoric, fumaric, quinic, chinici și sorbic. Alți autorii, de asemenea, au demonstrat că acizii malic și citric sunt în cantitățile reprezentative în fructele de scoruș, 2854,4 și 1089,7 mg/kg respectiv (Krivoruchko și alții, 2013). Mrkonjić și colab. (2017) au determinat aproximativ 10 mg/100g de acid ascorbic în fructele de scoruș. Liu și colab. (2010) au efectuat un studiu pe fructe de păducel de diferite specii cultivate în China și au raportat un conținut de acid malic de 0,72 g/100g pentru specia *C. pinnatifida* var. *major* și de 0,68 g/100g pentru *C. brettschneideri*. Gundogdu și colab. (2014) au determinat conținutul de acid ascorbic în unsprezece specii de păducel și au demonstrat că vitamina C variază în intervalul 1,55 g/100g și 9,42 g/100g. Surse bibliografice atestă, că în fructele de aronia acizii organici sunt reprezentați de cantități substanțiale de acizii quinic (404,4 mg/100 g), malic (328,1 mg/100 g) și acid ascorbic (65,2 mg/100 g), iar acizii citric și succinic au fost identificați în cantități minore (Denev și alții, 2018). Este evident, că în fructe de pădure conținutul de acizi organici este influențat de așa factori ca soiul fructelor, gradul de coacere, regiunea de creștere, nivelul de insolație și condițiile climatice.

Culoarea extractelor vegetale este o caracteristică extrem de importantă. Valorile parametrilor cromatici CIELab ai extractelor hidroetanolice din fructe de pădure și de tescovină de struguri la concentrația de 60% (v/v) și la t de 65 °C sunt prezentate în tabelul 3.10.

Tabelul 3.10. Valorile parametrilor CIELab ai extractelor din fructe de pădure și tescovină de struguri

Extract** Parametru	Cătină	Măceș	Scoruș	Păducel	Aronia	Tescovină de struguri
L*	95,01±0,25	68,01±0,18	84,9±0,07	82,25±0,28	30,21±0,17	60,1±0,15
a*	-9,95±0,07	12,5±0,05	-1,45±0,05	4,61±0,09	34,72±0,05	9,72±0,09
b*	22,98±0,05	36,02±0,11	29,67±0,06	11,16±0,15	9,46±0,08	1,22±0,05
C*	25,04±0,09	38,13±0,05	29,71±0,05	12,07±0,11	36,00±0,06	9,80±0,07
H°	113,4±0,5	70,9±0,5	92,8±0,4	67,5±0,5	15,2±0,3	7,2 ±0,1

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; ** concentrația EtOH 60% (v/v), t de extracție - 65°C.

În coordonate carteziene (X,Y,Z), L* este luminozitatea, a*- componenta roșu/verde, b*- componenta galben/albastru, iar C* este cromaticitatea și H° - unghiul de nuanță (Tolic și alții, 2015). Datele din tabelul 3.10 au demonstrat că în extractele de cătină, scorușe și păducel valorile luminozității sunt cele mai ridicate, variind în intervalul 82,25 (păducel) - 95,01 (cătină), iar în cazul extractelor de măceș, tescovină și aronia valorile L* sunt mai mici, constituind 68,01, 60,1 și 30,21 respectiv. Componenta a* este determinată de prezența cantității mai mari de pigmenți roșii în extractele de aronie (34,72) și mai puțini în măceșe (12,5), tescovină de struguri (9,72) și păducel (4,61), iar extractele de cătină și de scorușe deja conțin pigmenți de culoare verde, fapt sugerat de valorile negative: -9,95 și -1,45.

Extractul de tescovină de struguri, având cea mai mică valoare b* (1,22), corespunde conținutului cel mai mare de pigmenți de culoare albastră, iar pentru restul extractelor vegetale culoarea galbenă predomină, fiind în intervalul 11,16 (păducel) – 36,02 (măceșe). De asemenea, extractele de măceș și aronia au culoarea mai intensă, deoarece valorile cromaticității C* se află mai departe de originea sistemului de coordonate, constituind 38,13 și 36,00. În cazul extractelor de tescovină de struguri și de păducel, valorile C* sunt 9,80 și 12,07 respectiv, fiind în apropierea originii sistemului de coordonate, din cauza predominării culorii albe, fig. 3.14.

În conformitatea cu H°, în cadranul I trigonometric se află extractele de tescovină de struguri (7,2°) și aronia

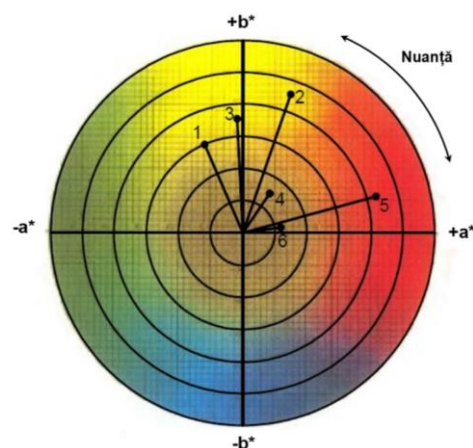


Fig. 3.14. Reprezentarea nuanței culorilor extractelor conform sistemului CIELab: 1- cătină; 2- măceșe; 3-scorușe; 4-păducel; 5- aronia; 6-tescovină de struguri

(15,2°), în care predomină tonalitatea culorii roșii. În extractele de păducel (67,5°) și măceșe (70,9°) predomină tonalitatea culorii portocalii. În cadranul II trigonometric se află extractele de scorușe (92,8°) și cătină (113,4°), în care predomină culoarea galbenă, fig. 3.14.

Diagramele din fig. 3.10, 3.12, A4.1-A4.3 prezentate mai sus arată existența unor dependențe directe sau indirecte pe diverse porțiuni; în cele mai multe cazuri, la început sunt dependențe directe, iar la sfârșit indirecte. Existența unor dependențe neliniare conduce la necesitatea stabilirii unor modele matematice cu același caracter. S-a apelat la funcții spline cubice, care oferă descrieri matematice cu coeficienți variabili și de aceea se poate modela orice variație funcțională cu precizie maximă, practic eroarea fiind nulă (Ghendov-Moșanu și alții, 2018h).

În fig. 3.15 este reprezentat un model matematic de tipul $CTP=f(t, C)$ pentru tescovina de struguri, folosind funcții spline cubice. După cum se constată, precizia de modelare este maximă (eroare nulă), curba modelului matematic trece prin toate cele 15 puncte experimentale. Pe fiecare interval dintre două puncte se obțin coeficienți diferiți (în fig. 3.15 între punctele experimentale 3 și 4), iar numărul coeficienților este redat de gradul polinomului. Pentru o funcție spline cubică ($k=3$), sunt prezentați câte 4 coeficienți pe fiecare interval ($k+1=4$) și pe cele 3 direcții (x, y și z , în acest caz t, C EtOH și CTP). Rezultă, că pentru cele 15 valori experimentale, se obțin 14 grupe de câte 4 coeficienți pe fiecare din cele 3 direcții, în total fiind $(15-1) \cdot 3 \cdot 4 = 14 \cdot 3 \cdot 4 = 42 \cdot 4 = 168$ coeficienți.

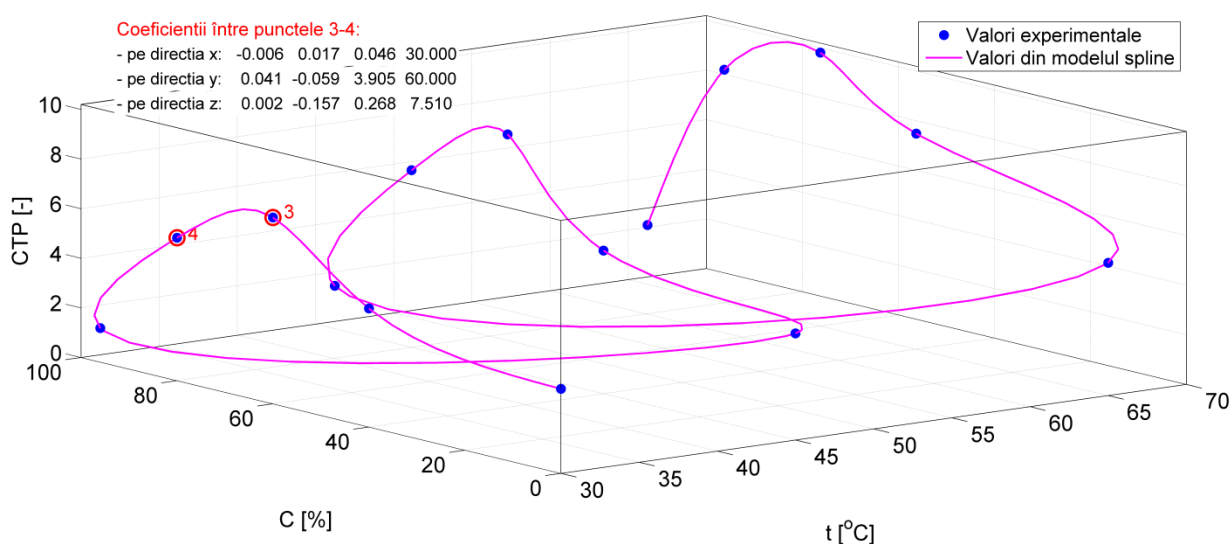


Fig. 3.15. Model matematic pentru valorile CTP în extractele de tescovina de struguri, la diferite temperaturi și la concentrații diferite ale soluției EtOH, pe baza funcțiilor spline cubice

În fig. 3.16 sunt redate valorile celor 4 grupe de coeficienți ai funcțiilor spline cubice folosite pentru acest model matematic.

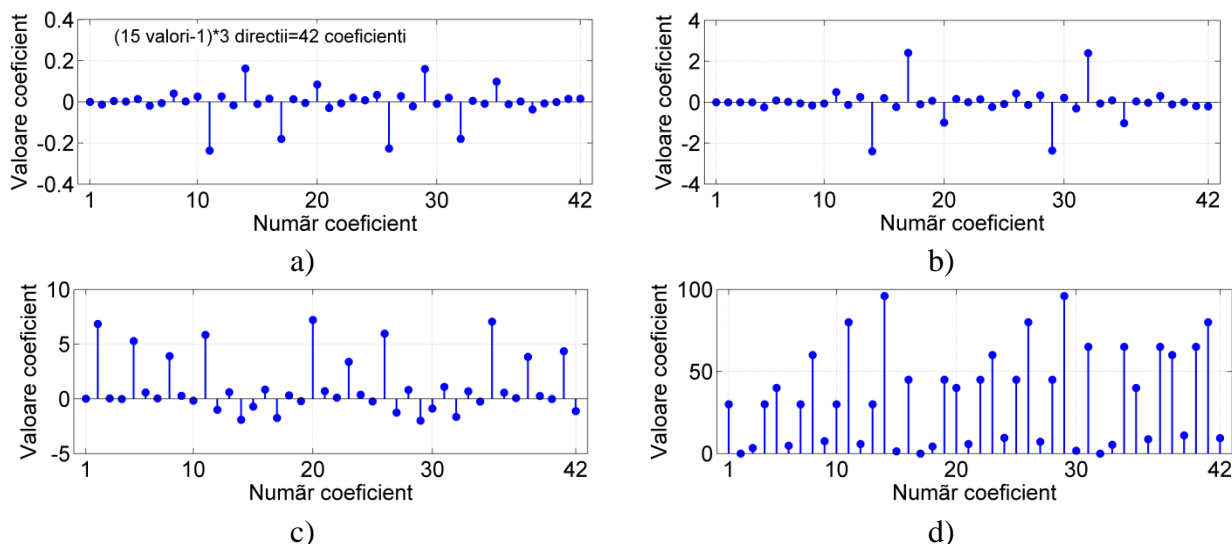


Fig. 3.16. Coeficienții modelului matematic pentru valorile CTP în extractele de tescovina de struguri la diferite temperaturi și concentrații ale soluției EtOH, pe baza funcțiilor spline cubice: a) coeficientul c_{11} ; b) coeficientul c_{21} ; c) coeficientul c_{31} ; d) coeficientul c_{41}

Pentru a stabili influența t asupra conținutului de CBA și AA la cele 6 tipuri de extracte vegetale s-a apelat la analiza informațională, fig. 3.17a-f.

Din fig. 3.17a se constată că t are aceeași influență asupra celor 4 mărimi CTP, CTF, CT și DPPH (informație mutuală 0,103 biți) pentru extractele de cătină. Pentru extractele de măceșe rezultă că t are cea mai mare influență asupra DPPH (informație mutuală 0,093 biți). Urmează, în ordinea descrescătoare a influenței, CTP și CP (0,07 biți) și în final CTF (0,068 biți), fig. 3.17b. Graful din fig. 3.17c pentru extractele de scorușe arată că t are cea mai mare influență asupra CTF (informație mutuală 0,103 biți). Urmează, în ordinea descrescătoare a influenței, CT (0,09 biți), CTP (0,068 biți), DPPH (0,018 biți). Pentru extractele de păducel, t are cea mai mare influență asupra DPPH (informație mutuală 0,133 biți). Urmează, în ordinea descrescătoare a influenței, CT (0,09 biți), CTF și CTP (0,024 biți), fig. 3.17d.

Din fig. 3.17e pentru extractele de aronia se observă că t are cea mai mare influență asupra CTF, DPPH și CTP (informație mutuală 0,103 biți) (Ghendov-Moșanu și alții, 2014c). Urmează, în ordinea descrescătoare a influenței, CTA (0,093 biți) și CT (0,056 biți). Graful din fig. 3.17f pentru extractele de tescovină de struguri demonstrează că t are cea mai mare influență asupra DPPH (informație mutuală 0,093 biți). Urmează, în ordine descrescătoare a influenței, CTF, CTP și CTA (0,059 biți) și CT (0,055 biți). Trebuie menționat un aspect important sesizat în cele 6 grafuri de influență prezentate. Astfel, la toate cele 6 tipuri de extracte vegetale interdependențele dintre mărimi sunt mai mari decât dependențele dintre t ca factor de influență și mărimi. Spre exemplu, din fig. 3.17e interdependența dintre CTP - CTF și CTF-AA (0,952 biți) este de peste 10 ori mai accentuată decât dependența maximă dintre t și CTA (0,093 biți).

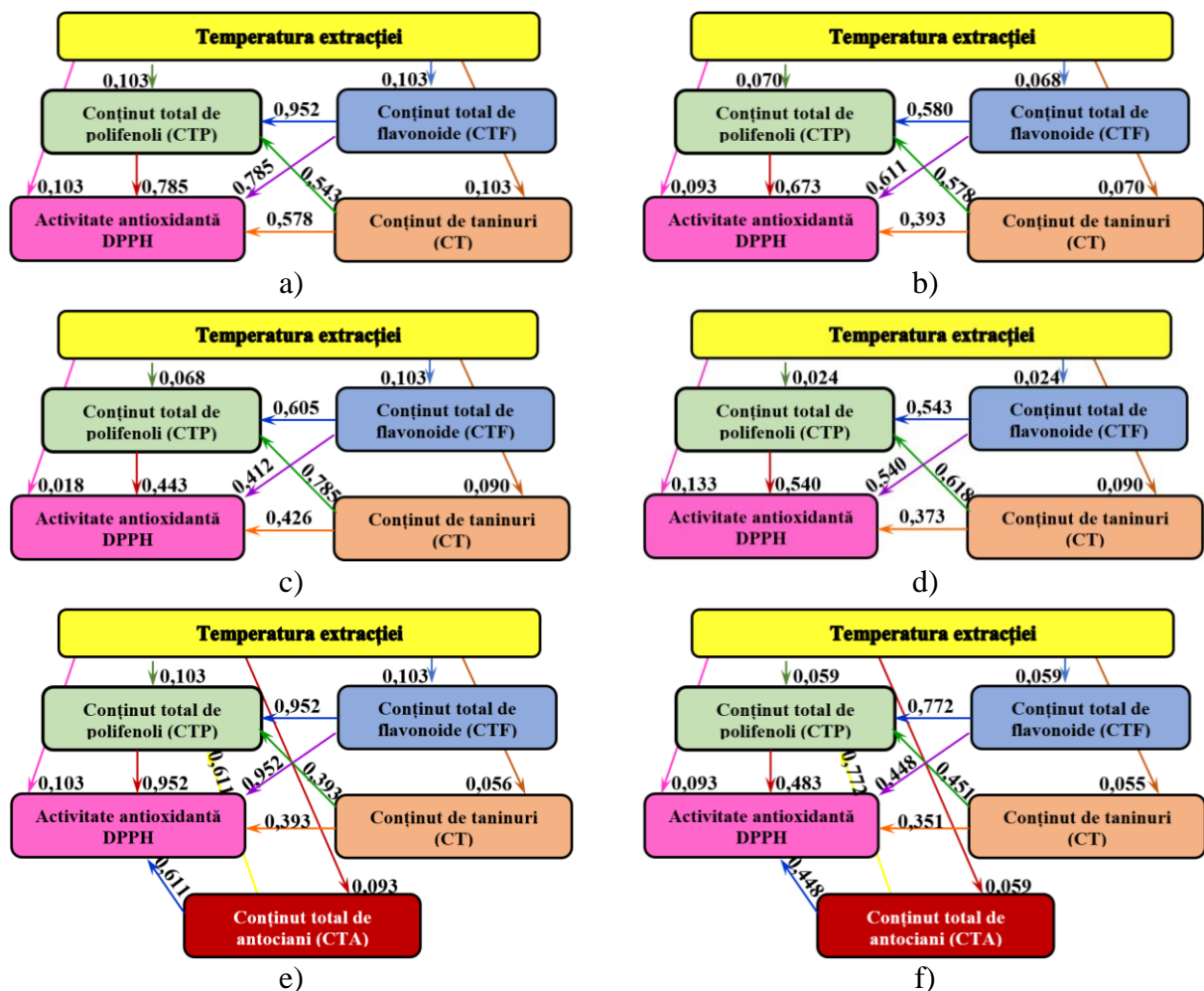


Fig. 3.17. Analiza informației mutuale privind influența t extracției asupra CTP, CTA, CT și AA în extractele vegetale: a) cătină; b) măceșe; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri

S-a urmărit stabilirea unui model matematic pentru extractele de tescovină de struguri care relevă dependența dintre CBA (CTP, CTF, CTA, CT), AA determinată prin testul DPPH, t și $C(\text{EtOH})$, deci un model de tipul: $[CTP, CTF, CTA, CT] = f(t, C, \text{DPPH})$. În acest scop s-a apelat la analiza de corelație canonică, rezultatele aferente fiind redată în fig. 3.18.

După cum se constată, deoarece în partea dreaptă sunt 3 mărimi (t , C și DPPH), există 3 baze invariante. Întrucât erorile de modelare sunt mari la ultimele două baze invariante (implicit coeficientul de corelație canonică ρ_c are valori departe de cea unitară), rezultă că ultimele două modele matematice nu se pot folosi și nu vor fi prezentate. Din fig. 3.18 se constată că la prima bază invariantă eroarea de modelare este de 2,98%, deci se poate folosi modelul matematic aferent acestei baze invariante:

$$\begin{aligned}
 0,1337CTP - 0,3047CTF - 1,7318CTA + 0,1721CT &= \\
 &= -0,0098t - 0,0049C - 0,0739DPPH
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

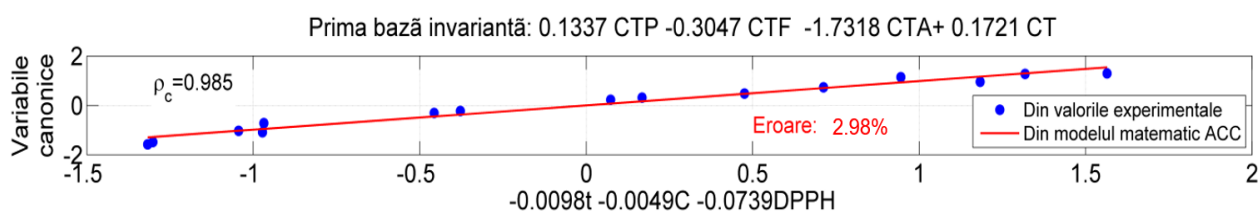


Fig. 3.18. Analiza de corelație canonică, stabilirea modelului matematic cu relații între conținutul de CBA, temperatura, concentrația soluției EtOH și activitatea antioxidantă în extractele de tescovina de struguri

Din relația (3.5) se poate obține:

$$t = \frac{-0,1337CTP + 0,3047CTF + 1,7318CTA - 0,1721CT - 0,0049C - 0,0739DPPH}{0,0098}, \quad (3.6)$$

cea ce permite stabilirea t pentru anumite valori ale mărimilor din membrul drept.

3.2. Determinarea condițiilor de extracție a complexului liposolubil din fructe de cătină și măceș

Fructele de cătină și măceș prezintă o sursă promițătoare de CBA lipofili, din care fac parte pigmentii carotenoidici, solubili în solvenți organici, cum ar fi acetona, eterul etilic, cloroformul, acetatul de etil, eterul de petrol, hexanul, etc. Dar acești solvenți nu pot fi utilizați în industria alimentară din cauza toxicității lor, de aceea s-a propus utilizarea uleiului de floarea-soarelui rafinat dezodorizat, în calitate de solvent pentru extracția carotenoidelor, cu un conținut înalt de acizi mono- și poliinsaturați. Scopul cercetărilor a constat în determinarea influenței t asupra randamentului de extracție a CBA, în special a carotenoidelor și AA în extracte liposolubile din fructe de cătină și măceș. Concomitent au fost analizați indicii de calitate și stabilitatea extractelor uleioase în timpul stocării, tab. 3.11 și 3.14.

Indicii fizico-chimici de calitate ai extractelor liposolubile din fructe de cătină și de măceș obținute la diferite t de extracție au fost comparați cu cei ai uleiului de floarea-soarelui, utilizat în calitate de extagent, tabelul 3.11. Se atestă, că indicii fizico-chimici de calitate ai extractelor liposolubile din fructe de cătină și de măceș pe baza uleiului vegetal de floarea-soarelui variază neînsemnat și corespund normelor stabilite pentru uleiul vegetal de floarea-soarelui rafinat și dezodorizat (HG 434, 2010).

Au fost analizate spectrele de absorbție UV-Vis ale extractelor liposolubile din fructe de pădure și a uleiului de floarea-soarelui în funcție de temperatura de extracție, fig. 3.19. Electronii π ai sistemului de legături duble conjugate din carotenoide sunt delocalizați, iar starea excitată, având o energie relativ scăzută, corespunde luminii din regiunea vizibilă în intervalul de lungimi

de undă de 400 – 500 nm, ceea ce cauzează culoarea lor. Tranziția implicată este $\pi \rightarrow \pi^*$, în care unul dintre electronii legăturii π din sistemul de legături duble conjugate migrează pe un orbital π^* liber. Sistemul de legături duble conjugate este un cromofor care conferă carotenoidelor culoarea lor, oferind spectrele de absorbție vizibile și servind drept bază pentru identificarea și cuantificarea pigmentilor (Rodriguez-Amaya, 2016).

Tabelul 3.11. Indici fizico-chimici de calitate ai extractelor liposolubile din fructe de cătină și măceș*

Denumirea indicelui	Denumirea probei**									Maxim admisibil
	Ulei vegetal de floarea-soarelui			Extract de cătină			Extract de măceș			
	30°C	45°C	65°C	30°C	45°C	65°C	30°C	45°C	65°C	
Indice de aciditate, mg KOH/g	0,17± 0,01	0,17± 0,01	0,18± 0,01	0,19± 0,01	0,20± 0,01	0,20± 0,01	0,21± 0,01	0,21± 0,01	0,22± 0,01	0,4
Indice de peroxid, mmol O ₂ /kg	2,81± 0,02	2,82± 0,01	2,82± 0,02	1,31± 0,02	1,31± 0,02	1,33± 0,01	1,62± 0,02	1,62± 0,02	1,63± 0,02	10,0
Conținut de diene conjugate, μmol/g	8,59± 0,12	8,60± 0,11	8,66± 0,11	7,18± 0,12	7,20± 0,11	7,29± 0,13	7,23± 0,11	7,25± 0,12	7,32± 0,12	-
Conținut de triene conjugate, μmol/g	3,97± 0,03	3,99± 0,04	4,01± 0,04	3,32± 0,03	3,34± 0,04	3,37± 0,02	3,36± 0,02	3,37± 0,03	3,40± 0,02	-
Indice de <i>p</i> -anisidină, u.c.	0,848± 0,002	0,848± 0,001	0,849± 0,001	0,841± 0,001	0,841± 0,001	0,842± 0,001	0,844± 0,002	0,844± 0,002	0,845± 0,001	-

*rezultatele sunt prezentate ca medie±abatere standard; **durata extracției - 90 min.

S-a demonstrat, ca extractele liposolubile din fructe de cătină obținute la temperaturi de 30, 45 și 65°C au curbele de absorbție de formă similară, dar sunt decalate pe axa verticală, indicând un randament diferit de extragere a compușilor liposolubili la aceeași lungime de undă.

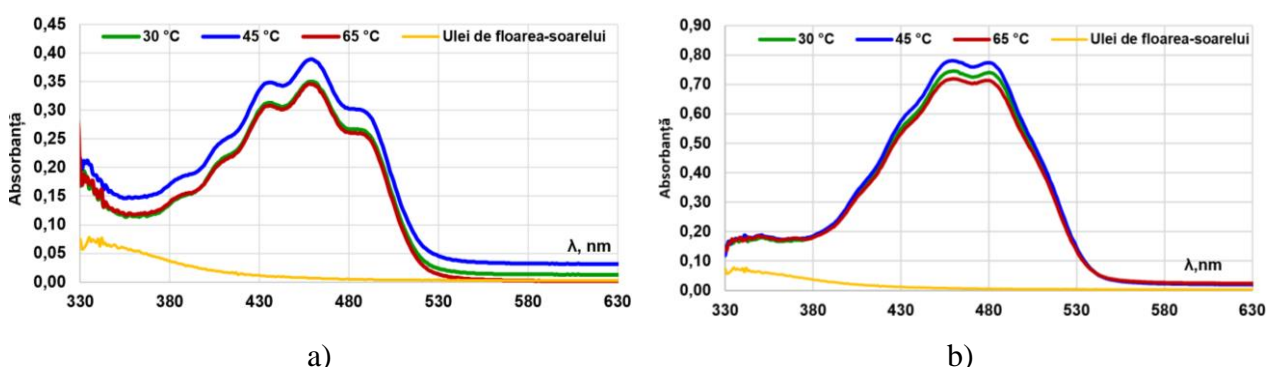


Fig. 3.19. Spectrele de absorbție UV-Vis ai extractelor liposolubile din fructe de pădure și a uleiului de floarea-soarelui în funcție de temperatură: a) cătină; b) măceș

Aceasta observație este valabilă și în cazul extractelor liposolubile din fructe de măceș. Pigmenții carotenoidici în spectrele extractelor din fructe de cătină prezintă trei benzi importante de absorbție în domeniul vizibil: prima ($\lambda_{\max}= 435 - 437\text{nm}$); a doua ($\lambda_{\max}=458 - 460\text{nm}$) și a

treia ($\lambda_{\max}= 480\text{--}484\text{nm}$). În cazul extractelor de măceșe în spectre sunt prezentate două benzi esențiale - prima ($\lambda_{\max}= 459\text{--}460\text{nm}$) și a doua ($\lambda_{\max}= 479\text{--}481\text{nm}$). Absența maximului de absorbție în spectrele uleiului de floarea-soarelui atestă lipsa pigmentilor carotenoidici, din cauza aplicării operațiilor de rafinare și deodorizare în tehnologia de obținerea uleiului, pigmentii fiind descompuși termic și îndepărtați (O'Brien, 2004).

Au fost analizate și spectrele de absorbție în domeniul infraroșu (IR) ale extractelor liposolubile din fructe de cătină și de măceș în funcție de t de extracție, fig.3.20 și 3.21.

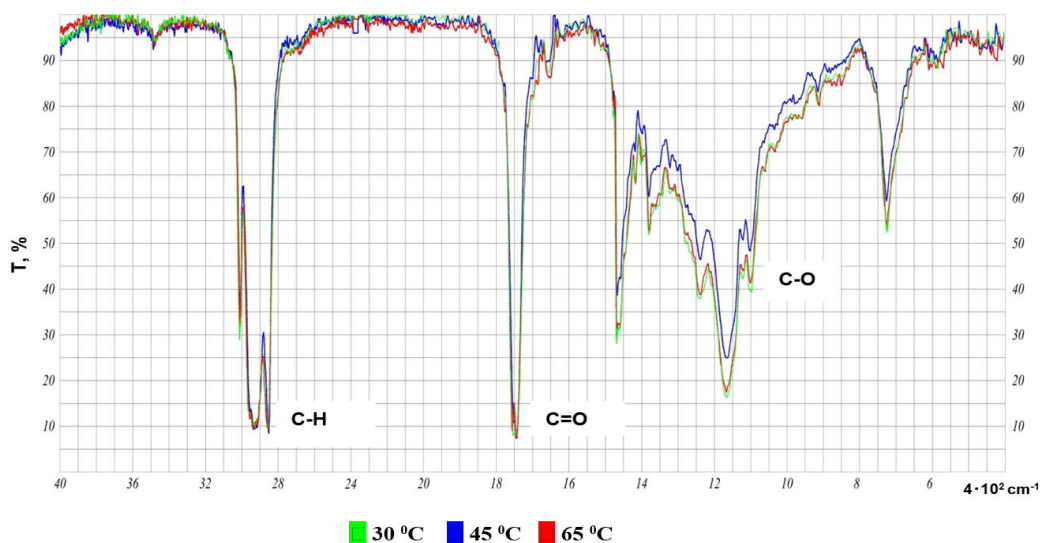


Fig. 3.20. Spectrele de absorbție IR ai extractelor liposolubile din fructe de cătină în funcție de temperatura de extracție

S-a constatat, că extractele liposolubile absorb energia radiantă la două lungimi de undă specifice domeniului IR ($\lambda_{\max}=3,45\mu\text{m}$ și $5,73\mu\text{m}$) și două lungimi de undă specifice în IR apropiat (1724cm^{-1} și 1230cm^{-1}). Vibrația simetrică, asimetrică (ν) sau de deformație (δ) a grupărilor caracteristice ale lipidelor la aceste lungimi de undă provoacă variația absorbției, aceasta fiind corelată direct conținutului de grăsimi, purtătoare ale acestor grupări (Alexa și alții, 2009). Spectrele IR ale extractelor liposolubile pe baza uleiului de floarea soarelui prezintă o serie de benzi cu diferite intensități și forme. Regiunile spectrelor prezintă un raport semnal/zgomot, care corespunde diferitelor tipuri de vibrații (ν , δ) caracteristice grupărilor prezente.

Au fost analizate spectrele după două lungimi de undă specifice lipidelor: 1748cm^{-1} pentru grupa carbonil C=O a acizilor nesaturați și 1164cm^{-1} (banda de rezonanță) cu două benzi armonice la 1100cm^{-1} și 1296cm^{-1} , specifice pentru grupa C–O. S-a stabilit, că intensitatea benzilor de absorbție a luminii la aceste lungimi de unda practic nu variază, indiferent de t de extracție și corespund datelor bibliografice pentru uleiul de floarea-soarelui (Poiana și alții, 2013).

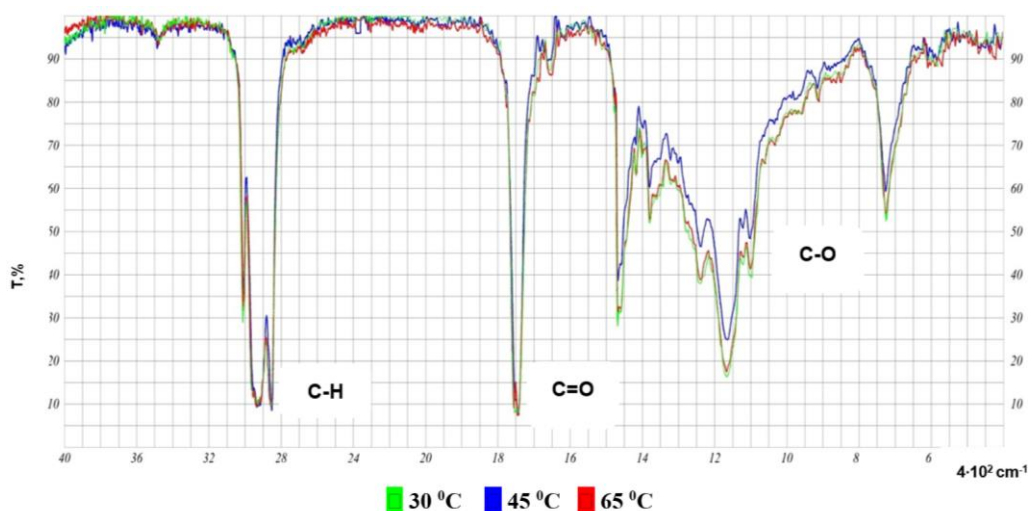


Fig. 3.21. Spectrele de absorbție IR ai extractelor liposolubile din fructe de măceș în funcție de temperatura de extracție

În regiunea $3100 - 2800\text{cm}^{-1}$ se înregistrează oscilațiile de valență C-H pentru atomii de carbon saturați: $\text{CH}_3 - 2988\text{cm}^{-1}$, $\text{CH}_2 - 2852\text{cm}^{-1}$, grupările alifatică din restul alchil al trigliceridelor, care se găsesc în cantități mari în uleiurile vegetale. Aceste grupe formează benzi de absorbție și în regiunea 1466cm^{-1} și 1378cm^{-1} respectiv. Prezența legăturii duble în compuși poate fi demonstrată de banda $\nu (=CH)$, în regiunea 3015cm^{-1} . Oscilațiile de deformare ale acestei grupe $=CH$ sunt situate în regiunea $650 - 750\text{cm}^{-1}$, unde se înregistrează un maxim important.

Temperatura de extracție nu influențează poziția maximelor de absorbție specifice. Totuși, odată cu creșterea t de extracție se atestă o intensitate mai mare a liniilor spectrale caracteristice legăturilor duble. Acest fapt vorbește despre influența favorabilă a antioxidanților extrași asupra stabilității oxidative a uleiului de floarea soarelui. Astfel, au fost cercetate condițiile de obținere a extractelor liposolubile din fructe de cătină și de măceș la diferite t pentru asigurarea unui randament maxim a carotenoidelor și AA, cu scopul utilizării lor în formularea alimentelor funcționale, fig. 3.22.

S-a constatat, că variația t de la 30 la 65°C a modificat randamentul de extracție a carotenoidelor liposolubile din fructe de cătină și de măceș, demonstrând ca rata cea mai mare a pigmentilor a fost atinsă la 45°C și apoi a scăzut la 65°C . În extractele din fructe de pădure, zeaxantina și licopenul au avut cel mai mare randament: pentru cătină - $9,55$ și $9,40\text{ mg}/100\text{g s.u.}$ și pentru măceș - $14,62$ și $14,41\text{ mg}/100\text{g s.u.}$ respectiv. Luteina a fost detectată numai în extractele de cătină, ceea ce a fost demonstrat și prin analiza HPLC, conținutul fiind $7,76\text{ mg}/100\text{g s.u.}$ la 45°C și $6,84\text{ mg}/100\text{g s.u.}$ la 65°C .

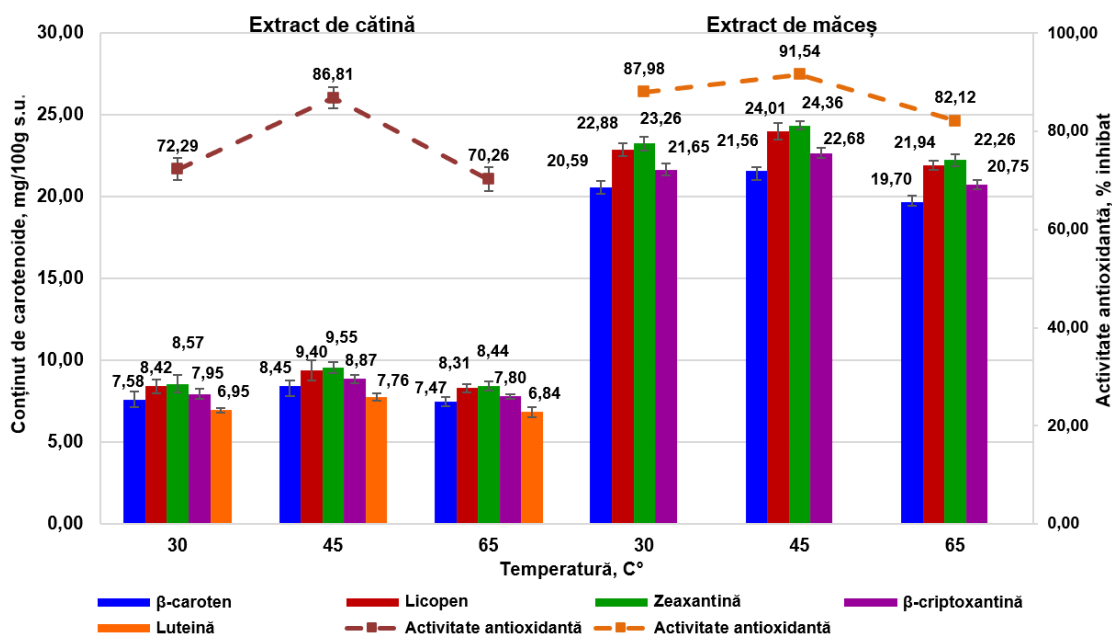


Fig. 3.22. Influența temperaturii de extracție asupra conținutului de carotenoide și AA în extracte liposolubile din fructe de cătină și măceș

Reducerea randamentului de extracție a carotenoidelor la 65°C se explică prin faptul, că tratamentul termic a provocat formarea diferitor izomeri *cis* a carotenoidelor, astfel reducând conținutul carotenoidelor *trans*. În plus, carotenoidele au diferită capacitate de formare a izomerilor *cis*. All-*trans*-β-carotenul poate fi ușor izomerizat în configurația *cis*, atunci când este expus la căldură. Energia de izomerizare este implicată în relocarizarea legăturii simple sau duble dintr-o formă a unui caroten în altul (Khoo și alții, 2011). În ceea ce privește efectul prelucrării termice, 13-*cis*-β-carotenul este principalul produs al izomerizării geometrice (Lozano-Alejo și alții, 2007). Licopenul conține șapte legături duble și poate fi izomerizat în configurații mono-*cis* sau poli-*cis*. 5-*cis*-licopenul este cel mai stabil izomer, urmat de all-*trans*- și 9-*cis*-licopenul. În plus, 5-*cis*-licopenul are cea mai mică energie de izomerizare în rândul altor izomeri ai *cis*-licopenului (Kong, 2010).

În uleiul de floarea-soarelui, bogat în acizi poliinsaturați, degradarea carotenoidelor crește datorită oxidării mai rapide a lipidelor insaturate, care produc radicali susceptibili de a ataca carotenoidele (Goulson și Warthesen, 1999). S-a constatat, că la creșterea t de extracție de la 45 la 65°C rata de degradare a carotenoidelor în extractele de cătină a constituit în medie 11,8% și de măceșe - 8,6%, fig. 3.22.

Carotenoidele au abilitatea de a fi antioxidanți eficienți datorită electronilor săi delocalizați, care pot să se stabilizeze prin compuși intermediari reactivi de rezonanță, cum ar fi carbocationii sau radicalii. Ei pot neutraliza oxigenul singlet și elimina radicalii liberi activi care sunt implicați în procesul de peroxidare a lipidelor. Activitatea de neutralizare a oxigenului singlet a unui carotenoid

depinde foarte mult de numărul de legături duble conjugate prezente în structura moleculei și mai puțin de grupele carotenoidice (ciclice sau aciclice) de la capătul lanțului sau de natura substituenților carotenoidici care conțin grupări ciclice (Eldahshan și Singab, 2013).

Datorită proprietăților sale lipofile, β -carotenul se utilizează în uleiuri pentru protejarea lipidelor insaturate împotriva peroxidării (Pénicaud și alții, 2010; Popovici și alții, 2020). Datele din fig. 3.22 atestă, că pigmentii carotenoidici sunt responsabili pentru AA în extractele uleioase din fructe de cătină și măceș. Valorile mari al procentului inhibat de DPPH corespund randamentului de extragere al carotenoidelor la 45°C. Astfel, în extractele de cătină valoarea maximă a AA a constituit 86,81 % DPPH inhibat, iar pentru măceș – 91,54 % DPPH inhibat. AA sporită a extractelor uleioase s-a datorat interacțiunii sinergice dintre carotenoidele din fructe de pădure și tocoferolii prezenți în uleiul de floare-soarelui (Ghendov-Moșanu și alții, 2017d). La scăderea valorilor AA la t de 65°C au contribuit izomerii configurației *cis* ai carotenoidelor, care au proprietăți antioxidante mai reduse decât carotenoidele *trans* (Rodriguez-Amaya, 2016). S-a demonstrat, că în extractele uleioase din fructe de cătină și măceș corelația dintre CTC și AA este foarte bună, coeficientul de determinare R^2 fiind de 0,99 și 0,98 respectiv, 3.23.

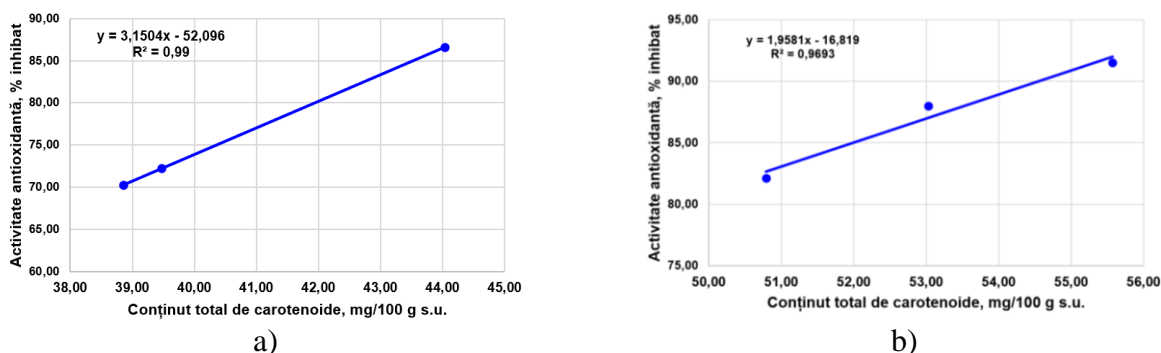


Fig. 3.23. Corelația dintre CTC și AA în extractele liposolubile: a) cătină și b) măceș

Culoarea extractelor uleioase din fructe de cătină și măceș este o caracteristică importantă care poate influența percepția consumatorului și calitatea alimentelor. Pentru ca un carotenoid să aibă o culoare perceptibilă, în structura lui chimică trebuie să fie cel puțin 7 legături duble conjugate. Licopenul, cu 11 legături duble conjugate într-o structură aciclică este de culoare roșie, iar β -carotenul, fiind biciclic și având același număr de legături duble conjugate ca și licopenul, este galben-portocaliu. Substituenții hidroxi- nu afectează cromoforul, astfel luteina are culoare galben pal. În mod similar, derivații monohidroxi- și dihidroxi- ai β carotenului, β -criptoxantinei și zeaxantinei au aceeași culoare ca și β -carotenul. În extractele obținute la t optimă de 45°C au fost determinați parametrii cromatici, tabelul 3.12.

Valorile L^* în extractele uleioase din fructele de cătină și de măceș sunt mai mici, constituind 87,12 și 73,04, în raport cu uleiul de floarea-soarelui - 95,71, în care predomină culoarea albă, evident, din cauza operației de decolorare, utilizată în tehnologia de obținere a uleiului. Cea mai mare valoarea a componentei a^* (roșu/verde) s-a detectat în extractul liposolubil din măceșe, fiind 24,90, ce poate fi atribuit conținutului sporit de carotenoide de culoarea portocalie (licopenul, β -caroten). În cazul extractului de cătină și uleiului de floarea-soarelui, a^* au fost deplasate spre culoarea verde și sunt negative -10,52 și -3,84 respectiv, indicând prezența pigmentilor clorofilelor.

Tabelul 3.12. Valorile parametrilor CIELab ai extractelor uleioase din fructe de cătină și măceș în raport cu uleiul de floarea-soarelui**

Parametru CIELab	Proba***		
	Ulei de floarea-soarelui	Extract liposolubil de cătină	Extract liposolubil de măceșe
L^*	95,71±0,16	87,12±0,18	73,04±0,05
a^*	-10,52±0,13	-3,84±0,15	24,90±0,17
b^*	29,08±0,08	69,51±0,14	50,69±0,15
C^*	30,92±0,11	69,61±0,10	56,48±0,15
H°	109,9±0,5	93,2±0,5	63,8±0,15

rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; *t de extracție 45°C; τ de extracție 90 min.

În toate probele studiate valorile componentei b^* corespund prezenței pigmentilor de culoare galbenă (zeaxantină, β -criptoxantină, luteină), fiind pozitive. În extractele de cătină și măceșe componenta b^* constituie 69,51 și 50,69, demonstrând, de asemenea, prezența sporită a pigmentilor carotenoidici, iar în cazul uleiului vegetal valoarea b^* este mai mică, fiind 29,08 din cauza operațiilor tehnologice care au contribuit la scăderea conținutului de pigmenți de culoare galbenă. Valorile sporite ale cromaticității C^* în extractele din cătină și măceșe, 69,61 și 50,69 respectiv, au demonstrat saturația și puritatea culorii extractelor uleioase, fără prezența nuanțelor de culoarea gri, în raport cu C^* a uleiului de floarea-soarelui, în care saturația culorii a fost redusă din cauza operației de rafinare. Valorile unghiului de nuanțe H° denotă că extractul liposolubil din fructe de măceș se află în cadranul I trigonometric (63,8°), în care predomină culoarea portocalie-galbenă, iar extractul de cătină și uleiul de floarea-soarelui sunt în cadranul II trigonometric, valorile fiind (93,2°) și (109,9°) respectiv, în care culoarea galbenă este dominantă, fig. 3.24.

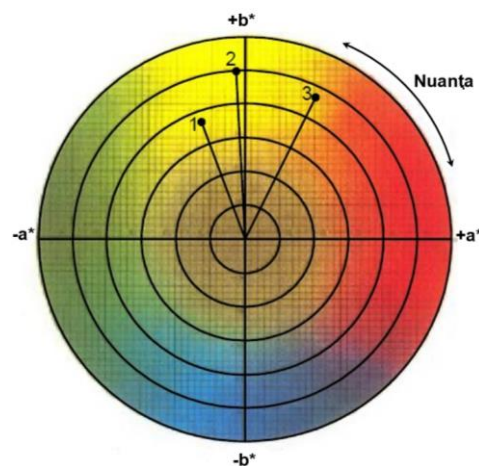


Fig. 3.24. Reprezentarea nuanței culorilor uleiului de floarea-soarelui și extractelor uleioase din fructe de pădure conform sistemului CIELab: 1- uleiul de floarea-soarelui; 2- cătină; 3- măceș

Oxidarea lipidelor este un factor responsabil pentru reducerea duratei de valabilitate și a valorii nutritive a alimentelor prin limitarea conținutului de acizi grași poliinsaturați și modificarea proprietăților senzoriale (gust, miros și culoare). În timpul procesării și păstrării produselor, acizii grași sunt oxidați mai întâi până la hidroperoxizi, care sunt substanțe nevolatile, inodore și pot degrada cu ușurință până la produse secundare de oxidare, cum ar fi epoxizii, aldehidele saturate și nesaturate, cetonele, acizii etc., aceștia fiind responsabili pentru gustul ranced și aromele neplăcute. Dinamica oxidării depinde în mare parte de compoziția acizilor grași, de conținutul și de activitatea antioxidantilor și prooxidanților (aer, căldură, lumină etc.). În cazul oxidării enzimaticе, lipooxigenazele din uleiul de floarea-soarelui și din fructe de pădure sunt inactivate prin încălzire în timpul rafinării și uscării (Fennema și alții, 2007). Din acest motiv, este important de a cerceta evoluția proprietăților fizico-chimice a extractelor liposolubile obținute la 45°C pe parcursul stocării timp de 12 luni la 4±1°C, în absența luminii, tab. 3.13.

Tabelul 3.13 Dinamica acumulării produșilor primari și secundari ai oxidării lipidice a uleiului de floarea-soarelui și ai extractelor uleioase de cătină și măceș pe parcursul stocării*

Denumirea indicelui fizico-chimic	Perioada de cercetare	Denumirea probei de cercetare**		
		Ulei de floarea-soarelui	Extract uleios de cătină	Extract uleios de măceșe
Indice de aciditate, mg KOH/g	Inițial	0,17±0,01	0,20±0,01	0,21±0,01
	3 luni	0,17±0,01	0,20±0,01	0,21±0,01
	6 luni	0,18±0,01	0,21±0,01	0,21±0,01
	9 luni	0,19±0,01	0,21±0,01	0,22±0,01
	12 luni	0,21±0,01	0,22±0,01	0,23±0,01
Indice de peroxid, mmol O ₂ /kg	Inițial	2,82±0,01	1,31±0,02	1,62±0,02
	3 luni	3,05±0,02	1,53±0,01	1,95±0,01
	6 luni	3,81±0,02	1,92±0,01	2,51±0,02
	9 luni	4,64±0,01	2,56±0,02	2,93±0,02
	12 luni	5,12±0,02	3,24±0,01	3,71±0,02
Conținut de diene conjugate, μmol/g	Inițial	8,60±0,11	7,20±0,11	7,25±0,12
	3 luni	9,84±0,12	8,32±0,11	8,76±0,11
	6 luni	11,32±0,11	8,98±0,14	9,51±0,14
	9 luni	12,47±0,13	9,81±0,12	10,39±0,13
	12 luni	13,66±0,15	10,95±0,14	11,31±0,12
Conținut de triene conjugate, μmol/g	Inițial	3,99±0,04	3,34±0,04	3,37±0,03
	3 luni	4,64±0,05	3,92±0,03	4,13±0,02
	6 luni	5,34±0,05	4,24±0,05	4,49±0,03
	9 luni	5,88±0,04	4,63±0,02	4,90±0,04
	12 luni	6,35±0,05	5,09±0,03	5,33±0,03
Indice de <i>p</i> -anisidină, u.c.	Inițial	0,848±0,001	0,841±0,001	0,844±0,002
	3 luni	0,883±0,002	0,858±0,001	0,862±0,001
	6 luni	0,928±0,001	0,898±0,001	0,902±0,002
	9 luni	0,956±0,002	0,921±0,002	0,947±0,002
	12 luni	1,087±0,003	0,986±0,002	0,991±0,003

*rezultatele sunt prezentate ca medie±abatere standard; **t de extracție de 45°C; τ de extracție 90 min.

Indicatorii fizico-chimici care descriu starea oxidativă a uleiului și extractelor din fructe de pădure în timpul stocării sunt prezentate în tabelul 3.13. Se cunoaște, ca în uleiul de floarea-soarelui și în extractele liposolubile pe parcursul stocării au loc procese de oxidare și hidroliză a lipidelor. Prin valoarea indicelui de aciditate (IA) s-a studiat profunzimea degradării oxidative și hidrolitice a uleiului tratat și a extractelor uleioase din fructele de cătină și măceș, cauzată de tratare termică. Valorile IA în extractele uleioase la etapa de obținere variază în limitele 0,20 – 0,21 mg KOH/g, fiind mai mari în raport cu valorile pentru uleiul de floarea-soarelui, respectiv 0,17 mg KOH/g. Acest fapt se datorează prezenței grăsimilor în pulpa fructelor de cătină și de măceș, care sunt componente esențiale ale membranei celulare, asigurând funcționarea receptorilor, enzimelor, canalelor ionice și a altor sisteme de transport de substanțe în matricea pulpei (Kaminskas și alții, 2006). În timpul stocării uleiului și extractelor uleioase, valoarea IA a crescut, demonstrând acumularea acizilor grași liberi. Însă comparând valorile IA ai uleiului și ale extractelor se observă, că acestea nu diferă semnificativ. IA nu a depășit valoarea maximă de 0,4 mg KOH/g ulei, prevăzută de reglementări tehnice pentru uleiul vegetal de floare-soarelui rafinat și dezodorizat în toate mostrele cercetate pe parcursul păstrării (HG 434, 2010).

S-a determinat gradul de stabilitate ale extractelor în timpul păstrării în raport cu uleiul tratat, caracterizând prezența peroxizilor în probele cercetate, măsurat prin indice de peroxid (IP). În timpul stocării în extractele uleioase din cătină IP a crescut: în cătină în limita intervalului 1,31-3,24 mmol O₂/kg, în măceș 1,62-3,71 mmol O₂/kg și în uleiul tratat 2,82 - 5,12 mmol O₂/kg. Valorile IP în extractele uleioase sunt mai reduse în raport cu uleiul de floarea-soarelui din cauza prezenței carotenoidelor - antioxidanți extrași din pulpa fructelor de pădure, care pot neutraliza oxigenul singlet și elimina radicalii liberi activi implicați în procesul de peroxidare a lipidelor (Pénicaud și alții, 2010). Astfel, se modulează susceptibilitatea acizilor grași poliinsaturați la oxidare, se menține valoarea nutritivă ai extractelor și sporește calitatea lor la păstrare. Delgado-Vargas și colab. (2000) au studiat fotooxidarea sensibilizată de clorofile de ulei de soia în prezența carotenoidelor (luteinei, zeaxantinei, licopenului), constatând faptul că pigmenții carotenoidici au contribuit la scăderea valorii IP prin neutralizarea oxigenului singlet. Eficiența antioxidanților din fructe de cătină și măceș în extractele uleioase depinde nu numai de caracteristicile structurale ale acestora (de reactivitatea lor chimică față de peroxid și alte componente active), dar și de mulți alți factori, precum temperatura de păstrare, prezența luminii, concentrația antioxidanților, tipul substratului, starea fizică a sistemului, precum și numeroase microcomponente, care pot acționa ca prooxidanți sau sinergiști (Yanishlieva și Marinova, 2001). Valorile IP în toate mostrele cercetate pe parcursul păstrării nu au depășit valoarea

maximă 10 mmol O₂/kg, prevăzută de reglementările pentru uleiul vegetal de floare-soarelui rafinat și dezodorizat (HG 434, 2010).

Dienele și trienele conjugate prezintă un indicator de măsurare a stării oxidative a uleiurilor, care se produc din acizii grași insaturați, în rezultatul rearanjării legăturilor duble. Aceste produse prezintă maxime de absorbție la diferite lungimi de undă: dienele conjugate - la 236 nm, iar trienele conjugate – la 273 nm. Valorile absorbției au fost utilizate pentru caracterizarea concentrației de diene și triene în probele cercetate. S-a cercetat evoluția acumulării produșilor primari ai oxidării lipidelor în extractele liposolubile din fructe de cătină și măceș în timpul stocării în raport cu uleiul de floarea-soarelui tratat termic, tabelul 3.13. Analiza datelor obținute demonstrează creșterea conținutului de diene și triene conjugate în toate probele investigate în perioada stocării timp de 12 luni. Conținutul minim s-a constatat în extractele din fructe de pădure: în extractele de cătină, variind în limita 7,20 – 10,95 μmol/g pentru diene conjugate și 3,34 – 5,09 μmol/g pentru triene conjugate; în extractele de măceș se atestă variația în intervalul 7,25 – 11,31 μmol/g pentru diene și 3,37 – 5,33 μmol/g pentru triene, iar în uleiul de floarea-soarelui evoluția dienelor și trienelor conjugate a constituit 8,60 – 13,66 μmol/g și 3,99 – 6,35 μmol/g respectiv. Dinamica redusă de formare a dienelor și trienelor conjugate în extractele liposolubile se datorează influenței benefice a unor compuși din fructe de cătină și de măceș asupra complexului de acizi grași insaturați din trigliceride.

Spre deosebire de IP, valoarea *p*-anisidinei măsoară cantitatea produselor secundare de oxidare, cum ar fi compușii carbonilici (aldehide, cetone și derivații acestora) cu lanț carbonil de lungimi diferite, care pot afecta negativ gustul și mirosul. S-a investigat evoluția acumulării produselor secundare de oxidare în uleiul de floarea-soarelui și în extractele din fructe de cătină și de măceș în perioada de 12 luni, tabelul 3.13. În ulei și în extractele din fructe de cătină și măceș s-a stabilit o creștere nesemnificativă a indicelui de *p*-anisidină în timpul păstrării. Pe parcursul păstrării, în extractele liposolubile din fructe de pădure s-a acumulat cea mai mică cantitate de produse secundare de oxidare, valorile indicelui de *p*-anisidină variind în limita intervalului 0,986 – 0,991 u.c.

Analiza modificării proprietăților fizico-chimice a probelor investigate, pe parcursul stocării timp de 12 luni la temperatura de 4 °C și în absența luminii a arătat, că în aceste condiții complexul de CBA din extractele de cătină și măceș a influențat pozitiv stabilitatea oxidativă a extractelor în raport cu uleiul de floarea-soarelui. Crapiste și colab. (1999) au studiat efectul *t* asupra oxidării uleiurilor de floarea soarelui în timpul depozitării. Ei au demonstrat, că rata de oxidare a lipidelor depinde puternic de prezența oxigenului și de *t* de păstrare, menționând că *t* scăzute și disponibilitatea limitată de oxigen au redus rata de oxidare, astfel mărinđ stabilitatea uleiului. În

continuare, în cadrul cercetărilor s-a efectuat monitorizarea conținutului de carotenoide individuale și AA în extractele liposolubile din cătină și măceșe în timpul stocării timp de 12 luni, fig. 3.25.

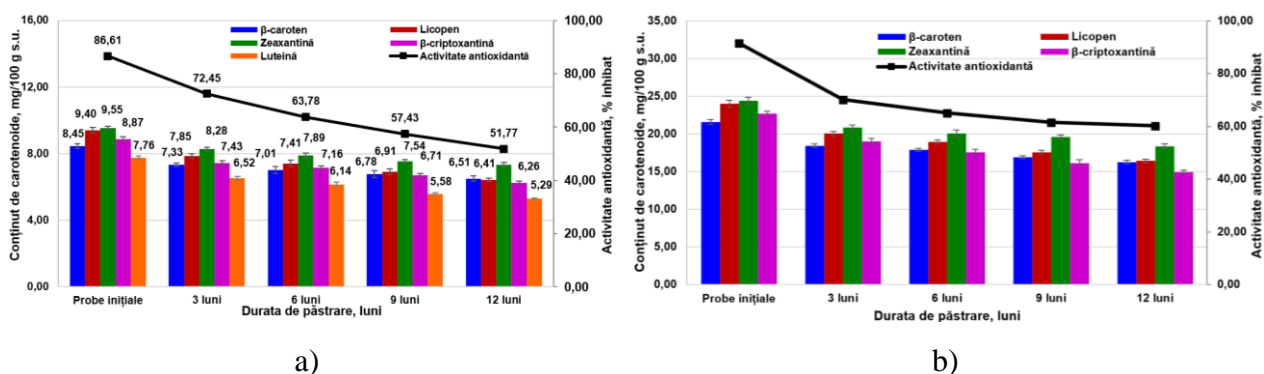


Fig. 3.25. Modificarea conținutului de carotenoide individuale și AA în extractele uleioase din fructe de cătină (a) și măceș (b) în timpul păstrării

Pe baza datelor obținute s-a stabilit, că în timpul păstrării de 12 luni la t de 4°C în extractele de cătină și de măceșe conținutul de carotenoide individuale s-a redus: β-carotenul cu 23,0 % și 29,4 %; licopenul cu 31,8 % și 31,3 %; zeaxantina cu 23,0% și 30,3%; β-criptoxantina cu 29,4 și 29,9 % respectiv și luteina cu 31,9 % în extractele de cătină. CTC s-a diminuat cu 26,9 % în extractele de cătină și cu 30,3% în extractele de măceș. S-a evidențiat faptul, ca cel mai mare salt de reducere a CTC a avut loc în primele trei luni de stocare a extractelor, constituind aproximativ 15% în raport cu conținutul inițial de carotenoide. Reducerea CTC în extractele uleioase în timpul depozitării s-a datorat, cel mai probabil, izomerizării geometrice și oxidării, fig. 3.26.

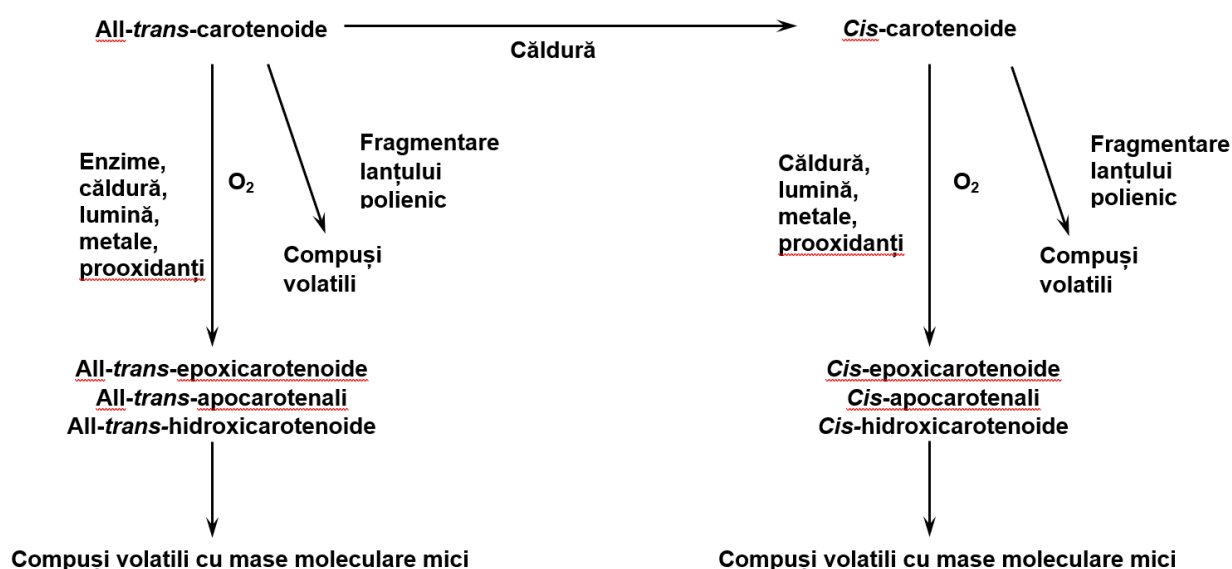


Fig. 3.26. Schema probabilă de degradare a carotenoidelor în alimente (Rodriguez și Rodriguez-Amaya, 2007)

Gradul de izomerizare este direct corelat cu intensitatea și durata tratamentului termic. Inițial, o parte din *all-trans*-carotenoide sunt izomerizate în configurația *cis*, iar procesului de oxidare sunt supuse atât configurațiile *cis*, cât și *trans*. (Rodriguez și Rodriguez-Amaya, 2009). Oxidarea carotenoidelor începe cu epoxidarea și scindarea până la apocarotenali. Detectarea epoxycarotenoidelor și apocarotenalilor cu grupări hidroxilice indică faptul, că este implicată și reacția de hidroxilare (Rodriguez și Rodriguez-Amaya, 2007). Fragmentările ulterioare generează compuși cu mase moleculare mici, similari cu cei formați în cadrul oxidării acizilor grași. Scindările, care se pot produce în diferite locuri ale lanțului polienic produc în mod direct fragmente scurte, volatile. Compușii volatili sunt în principal prezentați de aldehide, cetone, alcooli și hidrocarburi, contribuind la formarea mirosului neplăcut al alimentului.

Qiu și colab. (2006) au cercetat stabilitatea piureului de roșii, depozitat la 4 și 24°C, demonstrând, că mărirea *t* de păstrare a condus la pierderea totală a lycopenui și la creșterea procentului lycopenui izomerizat. Cea mai mare stabilitate a lycopenui a fost atestată la 4°C. În cazul sucurilor de roșii, s-a demonstrat că în timpul depozitării la 4°C, lycopenui a scăzut exponențial atât în probele tratate, cât și în cele netratate (Odriozola- Serrano și alții, 2008). Uckoo și colab. (2013) au raportat, că în sucurile de grepfrut tratate și netratate depozitate 21 de zile la 4°C, nivelul de lycopenui și de β -caroten a fost semnificativ mai scăzut în comparație cu cel din probele inițiale. Schweiggert și colab. (2007), de asemenea, au constatat că în timpul păstrării timp de 4 luni la temperatura mediului ambiant, în prezența, dar și în absența iluminatului, conținutul de carotenoide a scăzut cu 17% și 10% în pudrele de chili și cu 40% și 39% în pudrele de paprică respectiv.

AA a carotenoidelor, cum s-a menționat mai sus, se bazează pe proprietățile lor individuale de neutralizare a oxigenului singlet și capacității de captare a radicalilor peroxilici. S-a cercetat dinamica modificării AA în extractele uleioase din fructe de cătină și de măceș în timpul păstrării, fig. 3.25. S-a demonstrat, că reducerea AA este direct legată de scăderea conținutului de carotenoide și de compoziția chimică a matricei alimentare. În extractele liposolubile, în timpul stocării timp de 12 luni, activitatea antioxidantă, determinată *in vitro*, s-a modificat de la 86,6 la 51,77 % DPPH inhibat, constituind o reducere de 1,7 ori pentru cătină și de 1,5 ori pentru măceș, de la 91,54 la 60,14 % DPPH inhibat. Lycopenui și configurația *cis*-lycopenui, formate în timpul păstrării în extracte din măceșe și cătină, sunt antioxidanți mai eficienți în neutralizarea oxigenului singlet decât β -carotenul. În general, izomerii geometrici ai carotenoidelor contribuie foarte mult la sporirea AA (Khoo și alții, 2011). Se atestă, că există un efect sinergic între AA ale carotenoidelor din fructe de cătină și măceș și a tocoferolilor din uleiul de floarea-soarelui, aceștia fiind protectori ai carotenoidelor împotriva autooxidării. De asemenea, AA comună a pigmentilor carotenoidici și a tocoferolilor este mai mare decât a tocoferolilor individuali.

S-a analizat corelația dintre CTC și AA în extractele liposolubile pe parcursul păstrării extractelor timp de 12 luni, fig. 3.27. Rezultatele cercetării atestă o corelație foarte bună, deoarece coeficientul de determinare R^2 constituie 0,976 pentru extracte de cătină și 0,968 pentru măceș.

În timpul stocării s-au urmărit modificările în culoarea extractelor liposolubile din fructe de cătină și măceș, legate de stabilitatea carotenoidelor. În cazul izomerizării carotenoidelor din configurația *trans* în configurația *cis*, culoarea produsului nu poate fi afectată, dar devine ușor luminată. Atunci când are loc oxidarea pigmentilor carotenoidici, cromoforul se reduce progresiv până când numărul de legături duble conjugate scade sub șapte și molecula carotenoidei devine incoloră. Acest proces implică ruperea sistemului de legături duble conjugate fie prin scindare, fie prin adăugare la una dintre legăturile duble (Eldahshan și alții, 2013). Au fost analizate valorile parametrilor CIELab ai extractelor uleioase din fructe de cătină și de măceș pe parcursul stocării timp de 12 luni, tabelul 3.14.

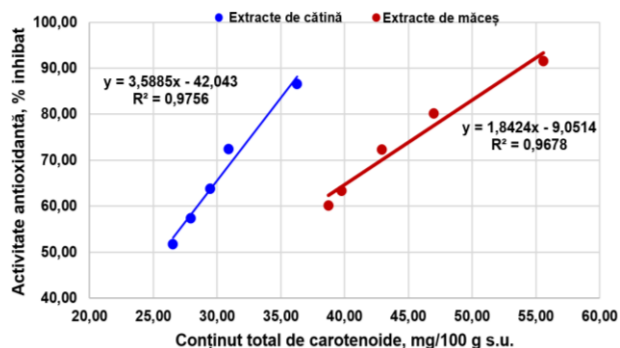


Fig. 3.27. Corelația dintre CTC și AA în extractele uleioase din fructe de cătină și de măceș în timpul păstrării

Analiza datelor din tabelul 3.14 atestă că durata de depozitare ai extractelor uleioase din fructe de cătină și de măceș a influențat parametrii cromatici CIELab.

Tabelul 3.14. Valorile parametrilor CIELab ai extractelor uleioase din fructe de cătină și măceș pe parcursul stocării timp de 12 luni*

Parametrii CIELab	Perioada de cercetare**	Denumirea probei de cercetare	
		Extract uleios de cătină	Extract uleios de măceș
L*	Inițial	87,12±0,18	73,40±0,15
	6 luni	89,59±0,17	77,03±0,21
	12 luni	93,58±0,27	83,04±0,20
a*	Inițial	-3,84±0,15	24,90±0,17
	6 luni	-2,32±0,14	19,56±0,15
	12 luni	-0,56±0,15	9,56±0,09
b*	Inițial	69,51±0,14	50,69±0,15
	6 luni	52,65±0,18	43,01±0,14
	12 luni	37,11±0,13	25,97±0,12
C*	Inițial	69,61±0,12	56,48±0,15
	6 luni	52,7±0,10	47,25±0,13
	12 luni	37,11±0,12	27,67±0,13
H°	Inițial	93,2±0,5	63,8±0,5
	6 luni	92,5±0,5	65,5±0,5
	12 luni	90,9±0,5	69,8±0,5

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; **păstrate la t de 4°C.

În cazul extractului de cătină, s-a redus cantitatea de pigmenți de culoare verde, ceea ce se justifică prin creșterea valorii a^* de la -3,84 la -0,56. În cazul extractelor de măceș s-a redus conținutul de pigmenți de culoarea roșie, rezultând scăderea valorii a^* de la 24,90 la 9,56. Modificarea valorii b^* de la 69,51 la 37,11 pentru cătină și de la 50,69 la 25,94 pentru măceșe s-a datorat diminuării conținutului de pigmenți carotenoidici de culoare galbenă. Creșterea valorii L^* în extractele din fructe de cătină și de măceș se află în limita intervalului 87,12 - 95,58 și 73,4

- 81,04 respectiv. Acest fenomen se explică prin expunerea extractelor procesului de oxidare în timpul stocării, fapt care a condus la decolorarea parțială a carotenoidelor și la apariția unei culori pale. În cazul C^* , de asemenea, valorile s-au redus în limita 69,61 - 37,11 pentru cătină și 56,48 - 27,67 pentru măceșe, demonstrând absența nuanței de culoarea gri.

Modificarea valorii unghiului de nuanțe H° în timp de 12 luni denotă că extractul liposolubil din fructe de cătină se află în cadranul II trigonometric, deoarece variază în intervalul $93,2^\circ - 90,9^\circ$, în care predomină culoarea galbenă, iar extractul de măceș se află în cadranul I trigonometric, valorile modificându-se de la $63,8^\circ$ la $69,8^\circ$, în care culoarea portocaliu-galbenă este dominantă, fig. 3.28.

În baza cercetărilor efectuate, luând în considerare dinamica acumulării produșilor primari și secundari ai oxidării lipidice, variația conținutului de pigmenții carotenoidici, evoluția valorilor AA și a parametrilor cromatici în extractele uleioase din fructe de cătină și de măceș în timpul stocării s-a constatat, că acestea pot fi păstrate la 4°C în absența luminii timp de 12 luni.

Datele din tab. 3.11 evidențiază existența unor dependențe neliniare mai mult sau mai puțin accentuate între mărimi, cu implicații asupra modelelor matematice. Existența unor dependențe și între indicatorii fizico-chimici permite stabilirea unor modele matematice la care se vizează nu numai temperatura, ci și acești indicatori. S-a stabilit un model matematic generalizat pentru uleiul de floarea soarelui, extractele de cătină și măceș de tipul $IP=f(t, IA)$, deci care să ofere valorile IP în funcție de t de extracție și de IA apelând la mulțimi fuzzy. Fiind două mărimi factoriale, se adoptă seturi fuzzy spațiale, triunghiulare, așa cum se constată din fig. 3.29, care are în partea dreaptă scara gradată în valori și culori cu valorile μ_i . Așa cum se observă din

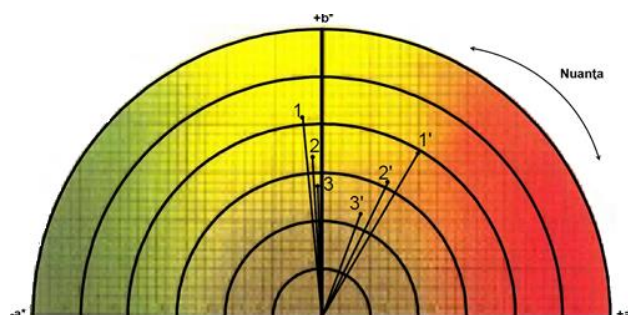


Fig. 3.28. Modificarea parametrilor cromatici CIE Lab în extractele de cătină și măceșe în timpul păstrării (cifre cu prim sunt pentru extracte de măceșe și fără prim pentru extracte de cătină): 1 și 1' - etapa inițială; 2 și 2' - peste 6 luni; 3 și 3' peste 12 luni

fig. 3.29, pentru stabilirea modelului matematic $IP=f(t, IA)$ au fost adoptate 6 seturi fuzzy după axa t și 6 seturi după axa IA , deci în total 36 seturi; ca urmare, modelul fuzzy va avea un număr de 36 coeficienți θ (Ghendov-Moșanu și alții, 2019a).

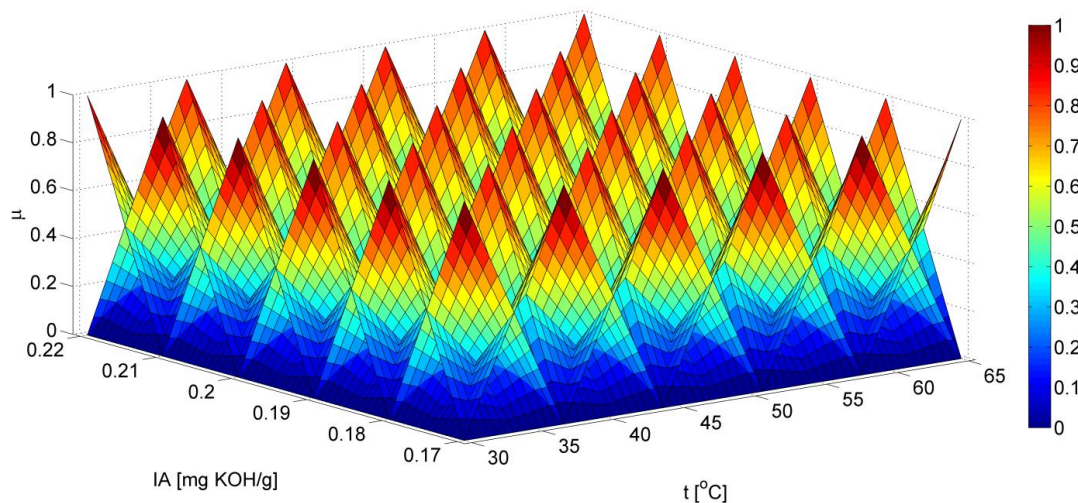


Fig. 3.29. Model matematic fuzzy generalizat $IP=f(t, IA)$ pentru uleiul de floarea soarelui, extracte de cătină și măceșe: reprezentare seturi fuzzy triunghiulare (6 și 6)

În fig. 3.30 se prezintă suprafața de calcul fuzzy, pe care sunt dispuse cele 9 puncte cu valorile experimentale ale indicelui IP pentru ulei de floarea soarelui, extracte de cătină și măceșe.

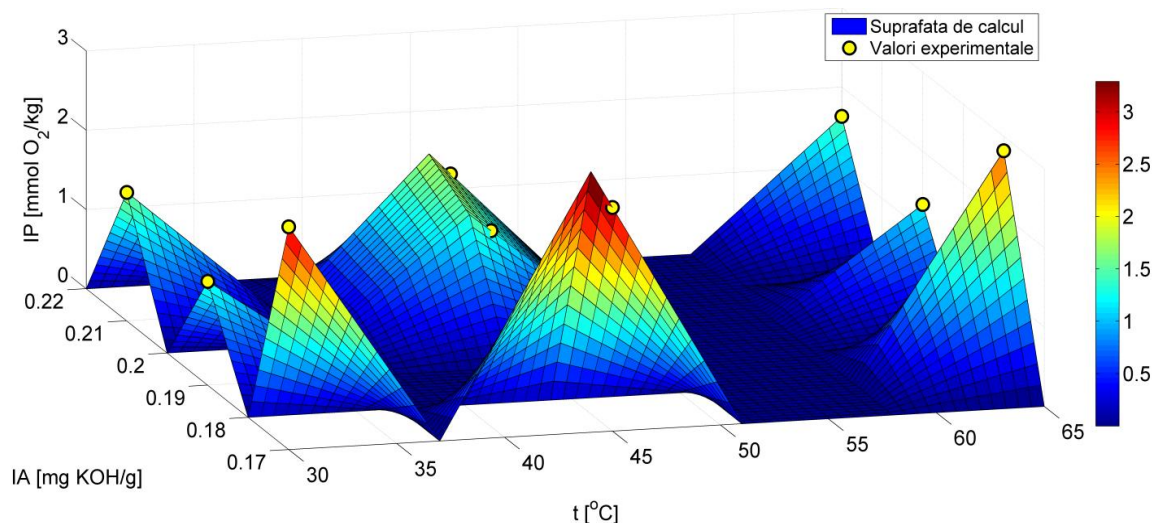


Fig. 3.30. Model matematic fuzzy generalizat $IP=f(t, IA)$ pentru uleiul de floarea soarelui, extracte de cătină și măceșe: valori experimentale și suprafața de calcul

Graficele din fig. 3.31 conțin ponderile seturilor fuzzy β_i (a), valorile celor 36 coeficienți θ_i a modelului fuzzy (b) și valorile experimentale și cele din modelul fuzzy (c).

Pentru a stabili influența τ de păstrare asupra indicatorilor fizico-chimici de calitate ai extractelor liposolubile de cătină și măceșe și a uleiului de floarea soarelui s-a apelat la analiza informațională, fig. 3.32.

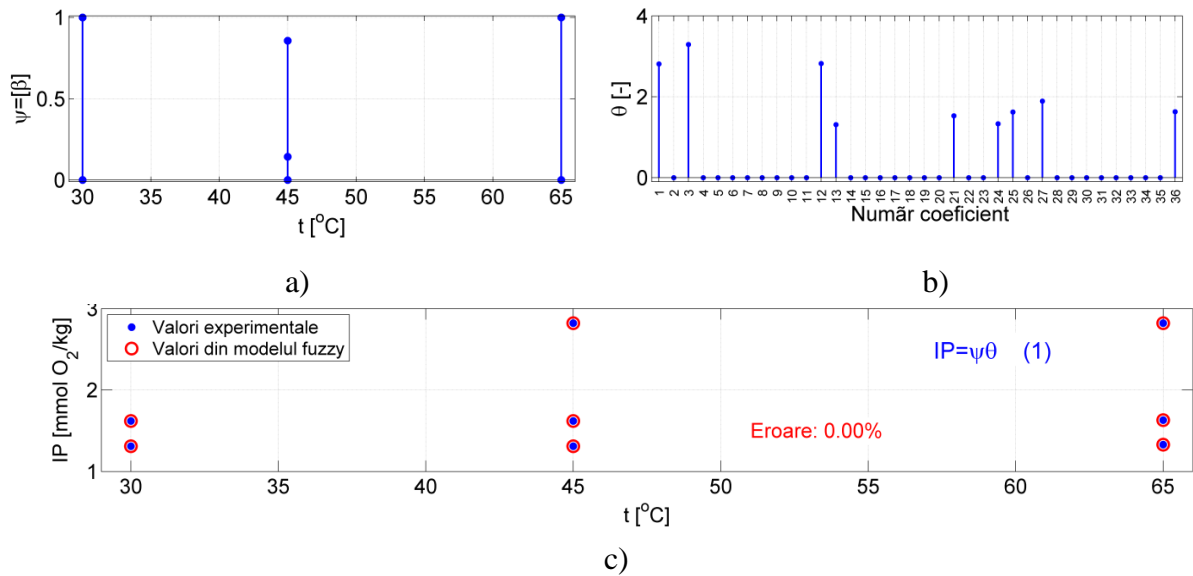


Fig. 3.31. Model matematic fuzzy generalizat $IP=f(t, IA)$ pentru uleiul de floarea soarelui, extracte de cătină și măceșe: a) ponderile seturilor fuzzy; b) coeficienții modelului; c) parametrul IP, valori experimentale și din modelul fuzzy

Grafurile din fig. 3.32b și 3.32c demonstrează că τ de păstrare influențează cel mai mult conținutul de diene și triene conjugate (și în mod egal) (informație mutuală 0,573 biți), cu excepția extractului de cătină, fig. 3.48a. Influența asupra dienelor conjugate este mai redusă (0,191 biți).

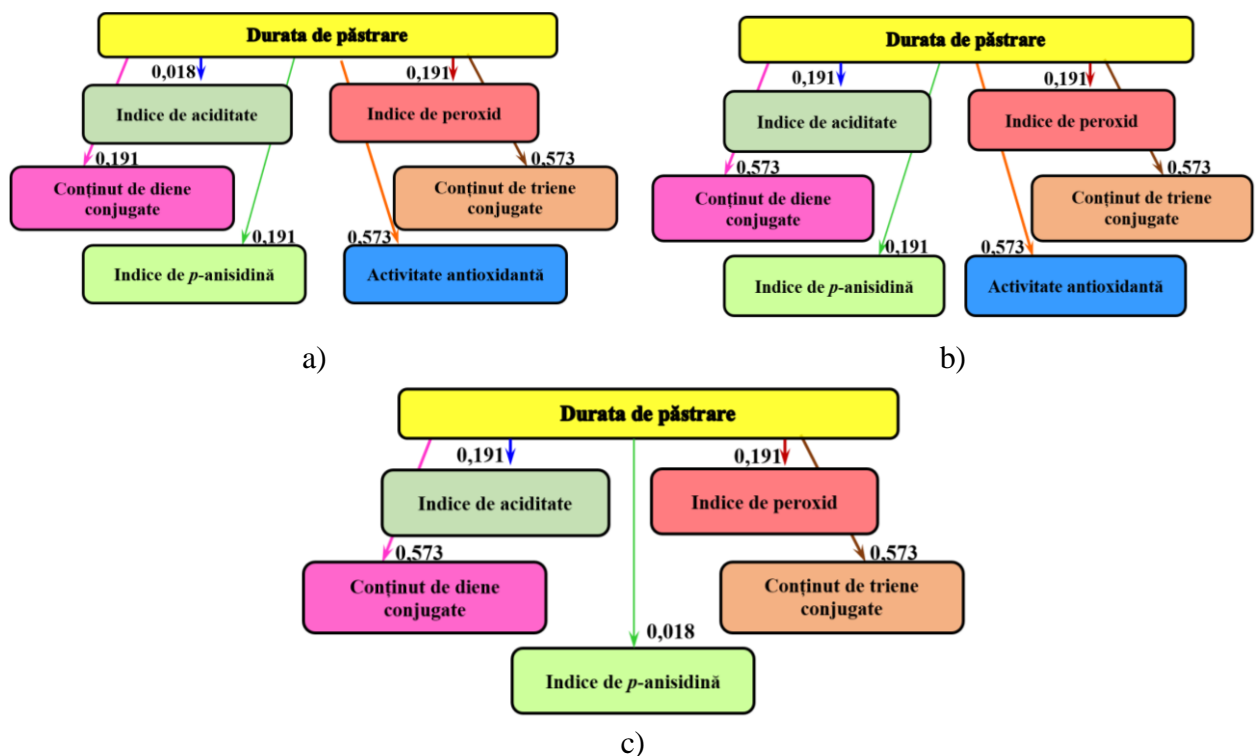


Fig. 3.32. Analiza informațională privind influența duratei de păstrare asupra indicilor fizico-chimici de calitate și AA ai extractelor uleioase: a) cătină; b) măceșe; c) ulei de floarea soarelui

De asemenea, s-a demonstrat influența marcantă a τ de păstrare asupra AA în extractele din fructe de cătină și de măceș (0,573 biți). În cazul tuturor probelor cercetate s-a evidențiat influența redusă asupra IA (0,018 și 0,191 biți); IP (0,191 pentru toate probele cercetate) și IpA (0,018 și 0,191 biți).

3.3. Sinteza problematicei tratate și a rezultatelor obținute în capitolul 3

S-a determinat metodologia de stabilire a H_{optim} pentru extragerea complexului hidrosolubil din pudre vegetale, care permite obținerea extractelor vegetale cu un conținut majorat de CBA și consum optim de solvent. S-a constatat, că există o dependență direct proporțională dintre CSUH în extract și durata extracției. Extracția s-a realizat până la atingerea concentrației de echilibru - 90 min. Caracterul general al curbelor cineticii de extracție a CSUH în extracte în funcție de hidromodul pentru toate probele este comun. S-au evidențiat două etape de realizare a extracției compușilor hidrosolubili: în prima etapă, intensitatea de extragere constituie peste 90%, fiind atinsă peste 30-50 min, datorită difuziei intense a CSUH din locuri ușor accesibile; în a doua etapă se extrage restul CSUH (aprox. 10%), din cauza inițierii extracției din locuri greu accesibile și reducerii vitezei de transfer de masă a CSUH. Au fost aplicate trei modele matematice empirice: Peleg, Page și modelul de putere pentru descrierea cineticii procesului de extracție a CSUH din pudre vegetale, acestea demonstrând o concordanță înaltă între datele experimentale și cele de calcul, $R^2=0,907-0,979$.

S-a demonstrat influența concentrației EtOH asupra randamentului CBA în extractele vegetale, constatând că CTP, CTA și CT crește la mărirea concentrației EtOH de la 20 la 60% (v/v) și ulterior scade către concentrația EtOH de 96% (v/v), astfel concentrația optimă de EtOH fiind 60% (v/v). Aceasta se datorează influenței polarității și vâscozității soluțiilor la diferite concentrații al EtOH asupra extractibilității compușilor polifenolici și depinde de compoziția chimică a lor.

Se atestă, că în extractele vegetale AASH se află în concordanță cu valorile conținutului de CBA. De asemenea, există corelația CTP – AASH, CTA-AASH și CT-AASH, fiind foarte bună și bună respectiv, care este influențată de compoziția chimică a compușilor fenolici extrași care, având o entalpie de disociere osmolitică a legăturilor -OH și potențialul de ionizare scăzut, a influențat pozitiv activitatea lor antioxidantă. S-a demonstrat, că toate extractele EtOH vegetale în concentrații 20-96% (v/v) prezintă AA importantă prin neutralizarea radicalilor liberi DPPH și H_2O_2 atât în mediu acid (pH 1,5-2), cât și slab alcalin (pH 8,0), iar valorile % inhibat de H_2O_2 sunt mai mici decât în cazul testului DPPH, din cauza că H_2O_2 este un agent de oxidare slab.

S-a aplicat analiza informației mutuale pentru a stabili influența CSE asupra CTP, CTA, CT și AA determinate prin teste PCL, DPPH și HPSA în mediu acid și alcalin la cele 6 tipuri de

materii vegetale. Au fost stabilite modele matematice, apelând la analiza de corelație canonică pentru a determina dependența dintre CBA (CTP, CTA și CT) și AA (PCL, DPPH și HPSA în mediu acid și alcalin) și dependența dintre CBA (CTP, CTF, CTA, CT), AA determinată prin testul DPPH, t și C etanolului în extractele de tescovina de struguri.

S-a demonstrat, ca mărirea t de la 30 la 65°C a condus la creșterea randamentului de extracție a CTP, CTF, CT în toate probele cercetate și CTA de tescovină de struguri și aronia. Cea mai importantă creștere a randamentului de extracție a CTP, CTF, CTA și CT s-a atestat pentru extractele din tescovină - 46,7%, 58,7%, 44,8 și cu 63,1% respectiv, iar cel mai mic randament de CTP se atestă în extractele de cătină (cu 7,5%); CTF – în extractele de aronia (cu 11,0%); CT – în extractele de măceș (cu 8,8%) și CTA – în aronia (cu 9,3%). AA a crescut concomitent cu variația concentrației soluției EtOH până la 60% (v/v), apoi a scăzut până la concentrația de 96% (v/v), valorile maxime fiind obținute la 65°C și concentrația soluției EtOH de 60% (v/v).

S-a analizat profilul individual al polifenolilor, antocienilor, acizilor organici și parametrii cromatici CIElab în extracte hidroetanolicе din fructe de pădure și tescovină de struguri.

S-a stabilit un model matematic de tipul $CTP=f(t, C)$, folosind funcție spline cubică. S-a apelat la analiza informațională pentru a stabili influența t asupra conținutului CBA și AA în șase tipuri de extracte vegetale. S-a constatat, că interdependențele dintre mărimi sunt mai mari decât dependențele dintre t, ca factor de influență și mărimi.

Au fost analizați indicii fizico-chimici de calitate ale extractelor liposolubile din fructe de cătină și de măceș obținute la 30, 45 și 65°C și au fost comparați cu cei ai uleiului de floarea-soarelui, utilizat în calitate de extagent, care sunt în corespundere cu normele stabilite. Evoluția t de la 30 la 65°C a influențat randamentul de extracție a carotenoidelor și AA în extractele liposolubile, demonstrând ca rata cea mai mare a pigmentilor și AA a fost atinsă la 45°C.

Dinamica acumulării produșilor primari și secundari ai oxidării lipidice, variația conținutului de pigmenții carotenoidici, evoluția valorilor AA și a parametrilor cromatici în extractele uleioase din fructe de cătină și de măceș în timpul stocării au demonstrat, că acestea pot fi păstrate la 4°C în absența luminii timp de 12 luni.

S-a stabilit un model matematic generalizat pentru uleiul de floarea soarelui, extractele de cătină și măceș de tipul $IP=f(t, IA)$, apelând la mulțimi fuzzy. S-a aplicat analiza informației mutuale pentru a stabili influența duratei de păstrare asupra indicilor fizico-chimici de calitate și AA a extractelor din fructe de cătină și de măceș.

4. INFLUENȚA PRETRATĂRII ASUPRA RANDAMENTULUI DE EXTRACȚIE A CBA

Pentru cercetare au fost utilizate diferite tehnici de „*extracții verzi*”, în special aplicarea câmpului electric pulsatoriu (PEF), extracția asistată de microunde (MAE) și extracția asistată de ultrasunete (UAE) pentru recuperarea CBA din materia vegetală.

4.1. Influența câmpului electric pulsatoriu asupra randamentului de extracție a compușilor fenolici din deșeuri viti-vinicole

Randamentul de extracție a CBA poate fi mărit prin utilizarea PEF datorită fenomenului de electroporare, care influențează permeabilitatea și ruperea membranelor celulare din materia vegetală (Ghendov-Moșanu și alții, 2013b). Acest fenomen facilitează extracția compușilor intracelulari solubili fără creșterea semnificativă a temperaturii, fără modificări chimice sau fizice a matricei vegetale (Muhlack și alții, 2018). Scopul cercetărilor a fost de a studia influența PEF și a t extracției asupra randamentului de extragere a CT și AA în extractele EtOH de 60 % (v/v) din semințe de struguri roșii.

În fig. 4.1 sunt prezentate datele privind influența parametrilor PEF și a t de extracție asupra CT (a), AA în extractele din semințe de struguri (b) și corelația dintre acești doi parametri (c).

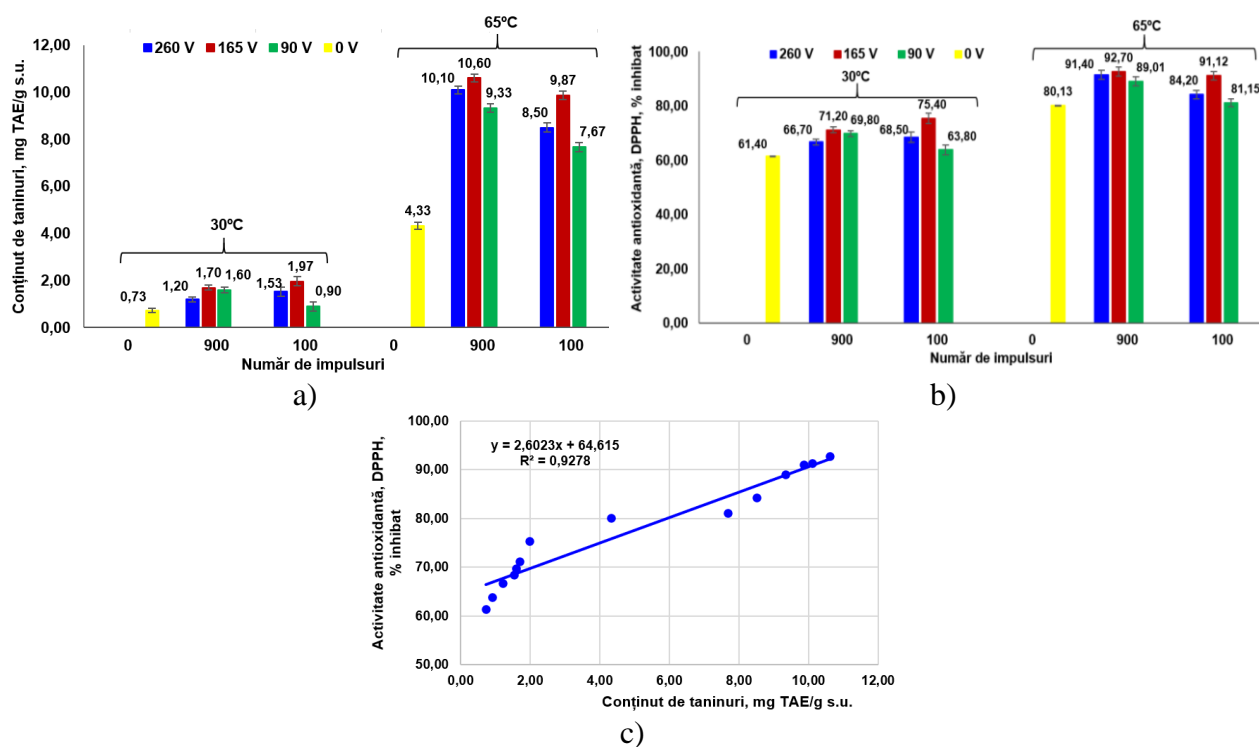


Fig. 4.1. Influența parametrilor PEF și a temperaturii de extracție asupra randamentului de CT (a), AA (b) și corelația dintre acești doi parametri (c); extracte din semințe de struguri (H=8, EtOH 60% (v/v))

S-a demonstrat, că parametrii PEF, în special tensiunea curentului electric (U) au influențat rata de extracție a taninurilor din semințe de struguri. U aplicată de 165 V a permis de a extrage o cantitate maximă de taninuri: 1,97 mg TAE/g s.u. la t de 30°C și 10,6 mg TAE/g s.u. la 65°C. U de 260 V a influențat excesiv permeabilitatea și ruperea membranelor celulare în semințe de struguri, ușurând extracția și altor substanțe din matricea semințelor, iar U de 90 V a fost mai puțin eficientă pentru a rupe membranele celulare și în rezultat s-a extras o cantitate mai mică de taninuri. Datele din diagramă atestă, că numărul de impulsuri (n) a avut o influență mai redusă asupra randamentului de extracție de taninuri în raport cu U. Astfel, la 30 °C, U de 165 V și la 100 impulsuri s-au extras 1,70 mg TAE/g s.u. și la 900 impulsuri – 1,97mg TAE/g s.u., iar la 65°C și la aceleași parametrii PEF, s-au extras 10,6 mg TAE/g s.u. și 9,87 mg TAE/g s.u. respectiv (Ghendov-Moșanu și alții, 2014b).

Corrales și colab. (2008) au demonstrat că extragerea antocienilor din deșeuri de struguri prin metoda PEF este mai convenabilă în raport cu alte tehnici studiate (extracție sub presiune hidrostatică ridicată sau cu ultrasunete). Tratarea pielii de struguri de soiul Merlot în PEF a condus la mărirea permeabilității celulelor, contribuind la creșterea ratei de extracție a polifenolilor și antocienilor (Delsart și alții, 2012).

Temperatura de extracție a avut un efect sinergic cu parametrii PEF asupra randamentului de taninuri, deoarece a influențat semnificativ fluiditatea și stabilitatea membranei celulare din matricea semințelor de struguri. La 30°C fosfolipidele sunt ambalate într-o structură asemănătoare unui gel și ordinea lor de extracție scade odată cu creșterea t extragentului. La 65°C structura fosfolipidelor se modifică trecând de la faza gel la o structură cristalin lichidă, afectând stabilitatea membranei celulare. Extracția la 65°C și asistată de PEF (U=165 V, n=900 impulsuri) a contribuit la mărirea randamentului de taninuri de 2,45 ori în raport cu metoda convențională de extracție (fără PEF). Un fenomen similar se atestă și de către alți autori. Lebovka și colab. (2004) au cercetat efectul tratamentului termic în PEF asupra proprietăților texturale ale țesutului de mere. S-a demonstrat, că preîncălzirea la 50°C a condus la o deteriorare tisulară mai eficientă decât tratamentul PEF singular, ceea ce cauzează o mai bună extracție a sucului prin presare.

Evoluția AA în extracte de semințe de struguri, determinate după testul DPPH, în funcție de parametrii PEF și de t de extracție se prezintă în fig. 4.1b. Cele mai mari valori ale AA s-au manifestat la 65°C, fiind în corespundere cu cel mai mare randament de extracție a taninurilor și constituie 80,13 – 92,70% inhibat, iar valori relativ scăzute ale AA au fost obținute la 30°C, fiind situate în intervalul 61,40 – 75,40% inhibat. Asupra creșterii AA ai extractelor a influențat U prin sporirea permeabilității și ruperea țesuturilor celulare, contribuind la mărirea randamentului de taninuri. La U optimă de 165V și n optim 900 impulsuri AA a fost 71,20% inhibat (la 30°C) și 92,70% inhibat (la 65°C).

Corelația dintre CT-AA în extracte de semințe de struguri este prezentată în fig. 4.1c. Valoarea R^2 este 0,928, demonstrând că evoluția AA în extracte vegetale în funcție de parametrii PEF și t de extracție decurge sinergic cu rata extracției de taninuri.

În baza cercetărilor a fost brevetat un procedeu de extragere a polifenolilor din tescovină de struguri roșii prin extracția asistată de PEF cu soluție apoasă de EtOH la diferite temperaturi. Rezultatul invenției a constat în accelerarea procesului de extracție și reducerea pierderilor de polifenoli din tescovină de struguri cu AA sporită (Ghendov-Moșanu și alți, 2015a).

În tabelul 4.1 sunt prezentate rezultatele identificării și cuantificării compușilor fenolici extrași din semințe de struguri.

Tabelul 4.1. Identificarea și cuantificarea compușilor fenolici în extracte din semințe de struguri*

Nr.	Compuși fenolici identificați**	Rata compusului identificat, mg/g s. u.
1.	Vanilină	0,050±0,003
2.	Acid cinamic	0,053±0,001
3.	Acid <i>p</i> -hidroxibenzoic	0,047±0,001
4.	Acid floretic	0,037±0,002
5.	Acid vanilic	0,413±0,008
6.	Acid galic	0,170±0,003
7.	Acid <i>p</i> -cumaric	0,107±0,001
8.	Acid cafeic	0,183±0,002
9.	Resveratrol	0,047±0,001
10.	Qercetină	0,123±0,003
11.	Alți compuși (7 ne identificați)	0,30±0,03

*rezultatele sunt prezentate ca medie±abatere standard. **condiții de extracție: H=8, EtOH 60% (v/v), $t=65^{\circ}\text{C}$; U=165V; n= 900 impulsuri.

Datele experimentale arată prezența a 10 compuși fenolici, care au fost identificați, și anume: vanilină, resveratrol, qercetină și acizii: cinamic, *p*-hidroxibenzoic, floretic, vanilic, galic, *p*-cumaric și cafeic. Alți 7 compuși prezenți nu au putut fi identificați, dar contribuția lor sumară este reprezentată în tabelul 4.1. Prezența catehinei și a epicatehinei, precum și a polifenolilor conjugați și a esterilor lor derivați nu au fost atestate în acest studiu. Resveratrolul (0,047 mg/g s.u.) a fost extras, de asemenea, din semințe de struguri. Compușii predominanți, în ordine descrescătoare, sunt: acidul vanilic - 0,413 mg/g s.u., cafeic - 0,183 mg/g s.u. și acidul galic - 0,107 mg/g s.u. Această compoziție reflectă o activitate biologică ridicată a compușilor fenolici din semințele de struguri.

Într-un studiu realizat de Waterhouse și colab (2000) s-a demonstrat că extractele din semințele de struguri conțin un amestec eterogen de monomeri (5-30%), oligomeri (17–63%) și

polimeri (11–39%), fiind compuși din proantocianidine. Rodríguez Montealegre și colab. (2008) au raportat că extractele din semințele de struguri conțin catehină, epicatehină, galatul de epicatehină, procianidină B1, procianidină B2, procianidină B3, procianidină B4 și cantități mici de acizii galic și protocatehic, analizând 26 de probe din șase soiuri de struguri albi și 44 din patru soiuri de struguri roșii din diferite zone din Castilla-La Mancha, Spania. Unii factori, cum ar fi soiul, factorii viticoli și de mediu pot influența concentrația compușilor fenolici din struguri (Tang și alții, 2018).

Pentru a stabili influența t , n și U asupra CT și AA, s-a apelat la analiza de sensibilitate, prin aplicarea indicelui Sobol de ordinul I, deoarece sunt mai mulți factori de influență. Valorile indicelui Sobol de ordinul I sunt prezentate în fig. 4.2 pentru CT și în fig. 4.3 pentru AA.

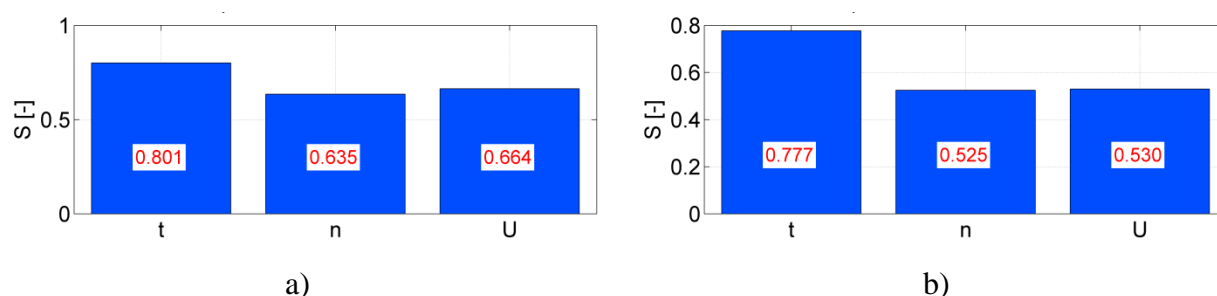


Fig. 4.2. Influența t , n și U asupra CT în semințe de struguri utilizând analiza de sensibilitate prin indicele Sobol de ordinul I: a) la 30°C; b) la 65°C

Din fig 4.2 și 4.3 se constată că t are cea mai mare influență asupra CT și AA, valorile indicelui Sobol principal fiind cele mai mari. În plus, se constată că t de extracție influențează mai mult CT (0,777 și 0,801), decât AA (0,754 și 0,758). În schimb, influențele n și U sunt mai reduse în raport cu t ; valorile indicelui de Sobol la influența U asupra CT și AA constituie (0,664 și 0,530) și (0,429 și 0,449) respectiv, iar la influența n asupra CT și AA - (0,635 și 0,525) și (0,509 și 0,491) respectiv. S-a mai observat că cei trei factori (t , n și U) influențează mai mult asupra CT și AA la temperaturi scăzute (aici la 30°C, graficele din stânga comparativ cu cele din dreapta).

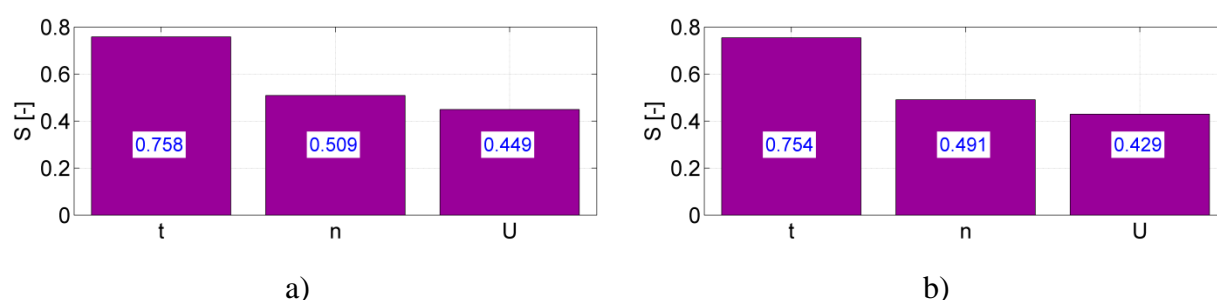


Fig. 4.3. Influența t , n și U asupra AA în semințe de struguri utilizând analiza de sensibilitate prin indicele Sobol de ordinul I: a) la 30°C; b) la 65°C

Conform rezultatelor obținute, tehnologia PEF prezintă o alternativă promițătoare de extracție a CBA din semințe de struguri, în comparație cu metoda convențională de extracție, păstrând AA ai extractelor cercetate.

4.2. Influența microundelor asupra randamentului de extracție a complexului hidrosolubil din materia vegetală

În studiul dat s-a cercetat influența MAE și t de extracție (30, 45 și 65°C) asupra randamentului complexului hidrosolubil, în special a compușilor fenolici și AA în extractele hidroalcoolice din pudre vegetale din cătină, măceșe, scorușe, păducel, aronia și tescovină de struguri, fig. 4.4, A5.1-5.3.

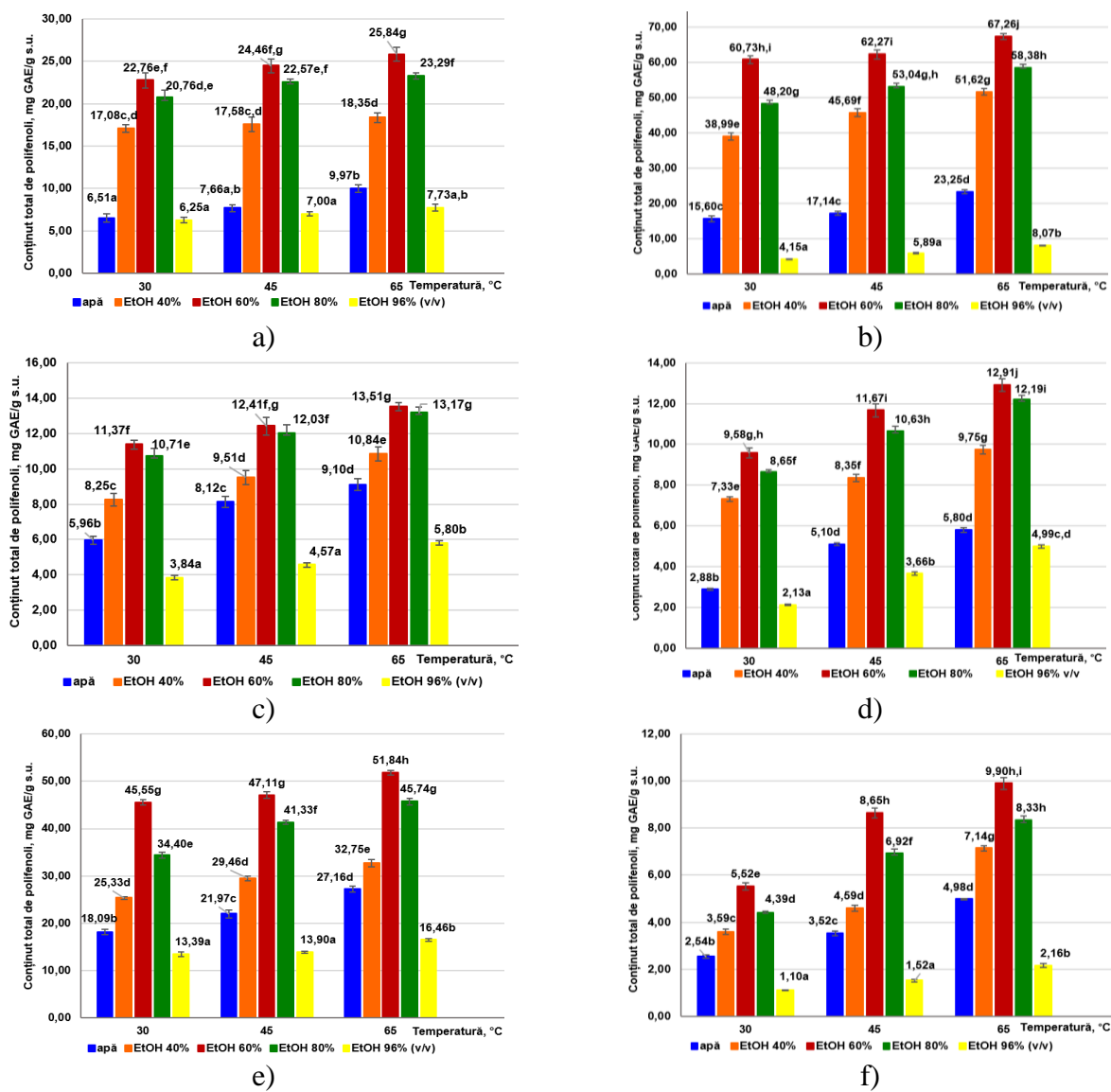


Fig. 4.4. CTP extrași din pudre vegetale prin MAE, în funcție de concentrația solventului EtOH și temperaturii de extracție: a) cătină; b) măceșe; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri

Datele experimentale au demonstrat că, în mod similar extracției convenționale, solventul este unul dintre factorii principali care influențează randamentul CBA. La creșterea concentrației soluției EtOH de la 0% (apă) până la 96% (v/v), randamentul compușilor fenolici trece printr-un maximum la utilizarea EtOH de 60% (v/v) și ulterior descrește. Conform teoriei similarității-intermiscibilității, solubilitatea compușilor fenolici se intensifică pe măsură ce concentrația EtOH crește. Cu toate acestea, odată ce concentrația EtOH a fost peste 80% (v/v), randamentul CBA extrași a scăzut.

Evoluția t de extracție de la 30 la 65°C a contribuit la sporirea randamentului de compuși fenolici datorită creșterii solubilității și difuzivității substanțelor-țintă și scăderii vâscozității solventului, ceea ce corespunde datelor bibliografice (Dahmoune și alții, 2015). Ca și în cazul extracției convenționale, în MAE la creșterea t de la 30 la 65°C și la concentrația optimă a soluției EtOH de 60% (v/v), cel mai sporit CTP a fost atestat pentru tescovină, cu 79,3% și de păducel, cu 40,6%, iar în extractele din alte tipuri de pudră vegetală sporirea randamentului a fost semnificativ mai redusă: scorușul cu 18,2%; aronia cu 13,8%; cătina cu 13,5% și măceșul cu 10,7%, fig. 4.4.

Comparând rezultatele cu datele obținute la extracția convențională descrisă în subcapitolul 3.1.3, s-a constatat că MAE a contribuit la sporirea extracției **CTP**. Cea mai mare eficacitate a fost înregistrată pentru cătină - de 1,89 ori, urmată de scorușe și de tescovină de struguri - de 1,7 ori, aronia - 1,28 ori, măceșe - de 1,24 ori, iar cel mai mic efect a fost atestat pentru extractele de păducel - de 1,13 ori.

În cazul **CTF**, extractele de tescovină de struguri și de păducel au avut cea mai mare rată de creștere a randamentului, cu 71,9% și cu 46,1% respectiv. În raport cu rata de extragerea a **CTP** în extractele din fructe pădure, randamentul flavonoidelor a crescut semnificativ: pentru scorușe - cu 26,9%; măceșe - cu 22,4%; cătină - cu 16,7% și aronia cu 14,1%, fig. A5.1. Comparând rata de extragere a flavonoidelor prin metoda de extracție convențională și MAE, se atestă că microundele au sporit extracția flavonoidelor în modul următor: păducelul de 1,6 ori, scorușul de 1,4 ori, cătina și aronia de 1,3 ori, iar pentru măceșul și tescovina de 1,2 ori.

De asemenea, a fost atestată creșterea ratei de extragere a **CT** în funcție de variația t de extracție, fig. A5.2. Cea mai relevantă valoare a fost înregistrată pentru extractele de tescovină de struguri - de 2,3 ori, de păducel - de 1,4 ori și de scorușe - de 1,3 ori, iar cea mai mică - pentru măceșe, de 1,1 ori. La fel ca și în cazul **CTP** și **CTF**, aplicarea MAE a permis de a spori eficacitatea de extragere a taninurilor în raport cu metoda clasică în extractele studiate: tescovină de struguri - de 2,1 ori, măceșe - de 1,4 ori, cătină - de 1,3 ori, aronia și scorușe - de 1,2 ori și păducel de 1,1 ori.

S-a studiat evoluția randamentului de extracție a **CTA** în probele de tescovină de struguri și de aronia în intervalul de t de 30 - 65°C, asistată de microunde, fig. A5.3. Rezultatele din

diagrame atestă creșterea ratei de extragere a antocienilor în extractele de tescovină și aronia, cu 63,3% și 10,5% respectiv. Aceleași tendințe de sporire a ratei de extragere a antocienilor s-au demonstrat și în cazul extracției tradiționale, dar eficacitatea de extracție cu MAE a fost mai mare. În extractele de tescovină de struguri randamentul de extragere a antocienilor a crescut de 1,4 ori și pentru aronia - de 1,1 ori.

În MAE s-au luat în considerare proprietățile dielectrice ale apei și EtOH. Surse bibliografice atestă, că apa, având o constanta dielectrică mare ($\epsilon' = 78,3$), absoarbe o cantitate sporită de energie electromagnetică și are capacitatea redusă de a disipa aceasta energie, ca în rezultat să inducă o creștere rapidă a t în probă. EtOH, având o constanta dielectrică mai mică ($\epsilon' = 24,3$), absoarbe mai puțină energie în comparație cu apa, dar are o capacitate mai mare de a disipa aceasta energie (Veggi și alții, 2013). De aceea, în MAE au fost folosite diferite concentrații a alcoolului etilic (40, 60, 80% (v/v)), în care apa a facilitat extragerea compușilor fenolici, iar EtOH a sporit randamentul de extracție a compușilor fenolici (Bouras și alții, 2015). Arvindekar și Laddha (2016) afirmă că, în MAE utilizarea soluției hidroetanolice contribuie la creșterea impulsului dipolului și la conductivitatea ionică, sporind extracția compușilor-țintă.

MAE este atribuită efectului de încălzire, deoarece solventul se încălzește atunci când moleculele sale polare, la frecvența de 2450 MHz, încearcă să se alinieze câmpului electric, însă nu reușesc și încep să vibreze, iar datorită forțelor de frecare se generează căldură, sporind astfel solubilitatea și difuzivitatea CBA. În acest context, eficiența microundelor se datorează încălzirii apei celulare din matricea vegetală, generând astfel, creșterea presiunii interne în celule, ruperea pereților celulari și eliberarea compușilor fenolici (Bouras și alții, 2015).

Alias și Abbas (2017) au comparat două tehnici de extracție a compușilor polifenolici din pielea de ananas cu microunde și Soxhlet, utilizând trei tipuri de solvenți: apă, soluție EtOH de 50% și EtOH. Ei au demonstrat, că cea mai mare rata de extracție a polifenolilor s-a obținut prin MAE în EtOH 50% (v/v) la puterea magnetronului de 750 W, t de extracție de 60 °C τ de 20 min, în raport cu extracția Soxhlet care s-a realizat în τ de 300 min la 78 °C. Kaur și colab. (2012) au făcut comparație între patru tehnici de extracție (Soxhlet, macerare, MAE și UAE) a compușilor fenolici din frunze *G. biloba*. S-a constatat, că soluția EtOH cu concentrația de 60 %, MAE la puterea magnetronului de 120 W τ de 20 min a fost capabilă să extragă o cantitatea maximă de compuși polifenolici din matricea vegetală a frunzelor de *G. biloba*. Duan și colab. (2015) au utilizat MAE pentru extragerea antocienilor din fructe Chinezești bayberry, *Myrica rubra* Sieb. & Zucc. Rezultate obținute au indicat, că MAE la 80°C τ de 20 min a fost o metodă extrem de eficientă pentru a extrage o cantitate maximă de antocieni 2,95±0,08 mg/g. De asemenea, cromatograma HPLC a demonstrat că antocienii au fost ușor hidrolizați în timpul procesului de MAE, fără a influența semnificativ

activitatea lor antioxidantă. Pan și colab. (2003) au investigat procesul de MAE a polifenolilor și a cofeinei din frunze de ceai în diferite condiții experimentale. S-a constatat, că metoda MAE a fost mai avantajoasă din punct de vedere al timpului consumat și a asigurat un randament mai sporit. Pentru extragerea maximă a compușilor fenolici din soluția EtOH din frunzele de ceai, în cadrul MAE s-a utilizat cel mai scurt timp de extracție (4 min), în comparație cu extracția convențională (1200 min) la temperatura camerei.

În fig. 4.5 este prezentată AA ai extractelor din pudre vegetale, obținute prin MAE în funcție de concentrațiile soluțiilor EtOH și t de extracție.

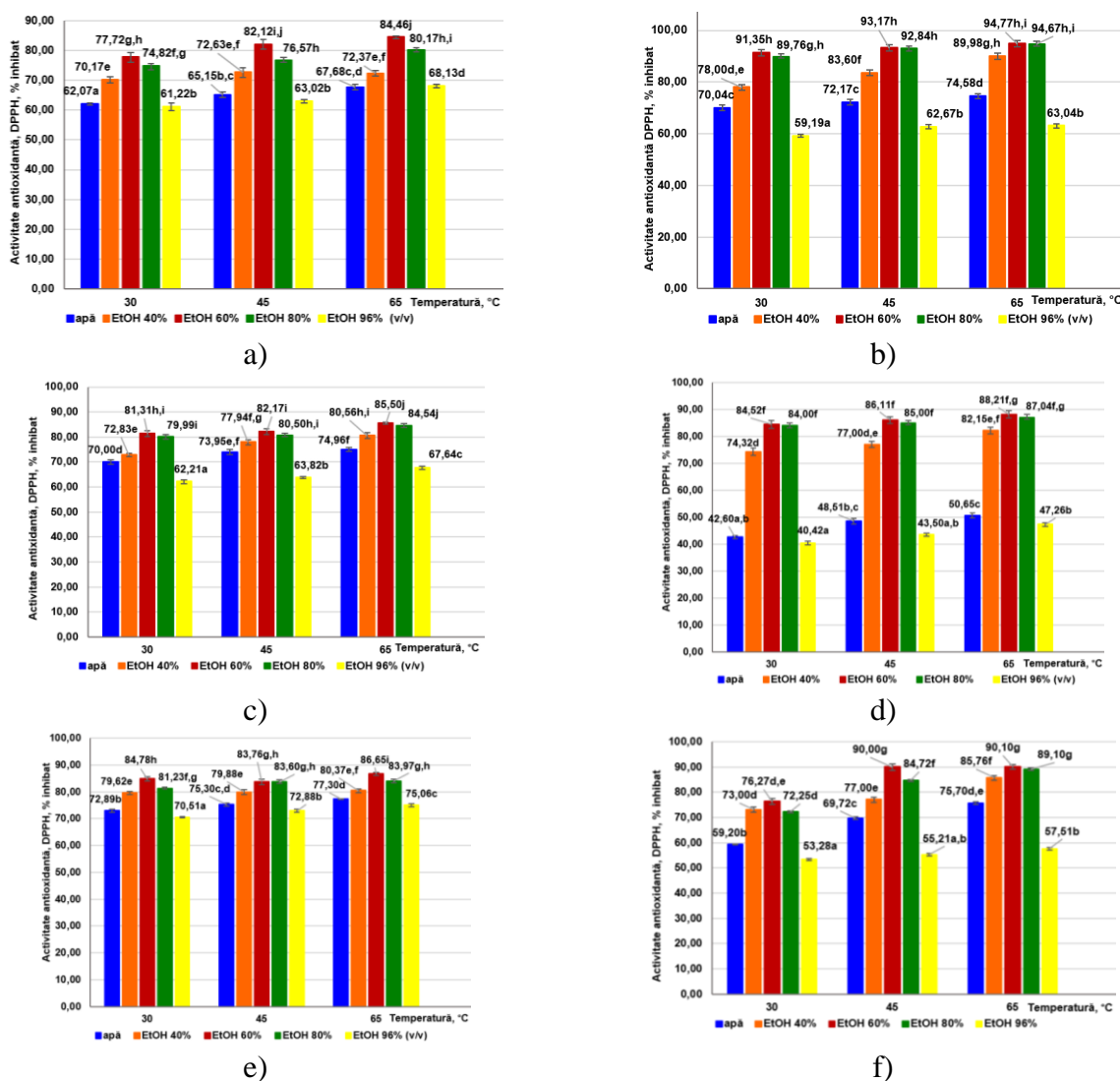


Fig. 4.5. Evoluția AA în extracte din pudre vegetale, obținute prin MAE în funcție de concentrațiile soluțiilor EtOH și temperaturii de extracție: a) cătină; b) măceșe; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri

Rezultatele obținute și celea descrise mai sus au demonstrat, că AA în extractele EtOH din pudre vegetale este direct corelată conținutului de compuși fenolici, fapt semnalat și de alții

autori (Adel Pilerood și Prakash, 2014). Există tendințe similare cu variația AA ai extractelor obținute prin metoda convențională, în funcție de evoluția t de extracție de la 30 până la 65°C, subcapitolul 3.1.3. Rezultatele obținute atestă creșterea AA în intervalul concentrațiilor EtOH de la 0% (apa) până la 60% (v/v) și scăderea ei la concentrația etanolului de 96% (v/v). S-a constatat, că valorile maxime a AA în extractele vegetale corespund valorilor maxime a CTP, CTF, CT, CTA, obținuți la 65°C și la concentrația soluției EtOH de 60% (v/v). În acestea condiții, MAE realizată într-un interval de timp foarte scurt (5 min) a permis menținerea valorilor sporite a AA în extracte, datorită stabilității compușilor fenolici (Fernando Reyes și Cisneros-Zevallos, 2007). Structura substanțelor polifenolice le conferă capacitatea de a acționa ca reducători de radicali liberi (De Hoyos-Martínez și alții, 2019). S-a analizat corelația dintre conținutul de CBA și AA în extracte din pudrele vegetale, tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Corelația dintre CTP, CTF, CT, CTA și AA în extractele din pudre vegetale obținute prin MAE în funcție de concentrațiile soluțiilor EtOH și temperaturii de extracție

Corelație	Cătină	Măceșe	Scorușe	Păducel	Aronia	Tescovină de struguri
	Coeficient de determinare, R ²					
CTP AA	0,926	0,965	0,979	0,906	0,940	0,933
CTF AA	0,935	0,969	0,958	0,871	0,970	0,924
CT AA	0,809	0,852	0,912	0,804	0,936	0,911
CTA AA	n.d.*	n.d.	n.d.	n.d.	0,971	0,659

*n.d. - nu s-a determinat

În toate extractele cercetate, corelația între CTP – AA, CTF - AA, CT - AA și CTA – AA este foarte bună. Valorile R² se află în intervale 0,906 – 0,979; 0,871 – 0,970; 0,809 – 0,936 și 0,971 – 0,659 respectiv. Acestea rezultate confirmă ca AA ai extractelor hidroalcoolice din pudre vegetale este corelată conținutului de compuși fenolici, în special polifenoli, flavonoide, taninuri și antocieni.

În tabelul 4.3 sunt prezentați polifenoli individuali identificați prin metoda HPLC în extractele hidroetanolicе, obținute prin asistare de microunde, la concentrația EtOH de 60% (v/v) și t de extracție de 65°C. În extractele hidroalcoolice din pudre de cătină au fost identificați aceleași compuși polifenolici ca și în cazul extractelor obținute prin metoda convențională în condiții similare, cu excepția esterului metilic al acidului ferulic care nu a fost identificat. Au fost identificați cantități importante de hiperozidă (9,83 mg/100 mL), *trans*-resveratrol (6,68 mg/100 mL), catehină (3,03 mg/100 mL), *cis*-resveratrol (2,30 mg/100 mL), polidatină (1,37 mg/100 mL) și acizii salicilic (2,11 mg/100 mL), ferulic (1,48 mg/100 mL) și protocatehic (1,03 mg/100 mL).

Tabelul 4.3. Polifenoli individuali identificați prin metoda HPLC în extracte hidroetanolice, obținuți prin MAE, la concentrația EtOH de 60% (v/v) și temperatura de extracție de 65°C*

Polifenoli	Cătină, mg/100mL	Măceșe, mg/100mL	Scorușe, mg/100mL	Păducel, mg/100mL	Aronia, mg/100mL	Tescovină de struguri, mg/100mL
Acid galic	0,62±0,02	0,81±0,02	0,47±0,05	0,090±0,003	0,29±0,01	2,24±0,02
Acid <i>m</i> -hidroxibenzoic	0,07±0,01	0,020±0,001	0,51±0,01	-	0,005±0,001	0,010±0,001
Acid protocatehic	1,03±0,01	0,47±0,02	0,28±0,01	0,070±0,002	1,36±0,02	0,29±0,01
Acid <i>p</i> -hidroxibenzoic	0,24±0,02	0,10±0,01	0,94±0,08	0,080±0,004	0,25±0,01	0,23±0,01
Acid gentisic	-	0,07±0,01	0,020±0,001	0,060±0,003	-	0,11±0,05
Acid vanilic	0,080±0,005	0,010±0,001	3,80±0,01	-	1,76±0,01	-
Acid salicilic	2,11±0,15	2,22±0,03	-	2,27±0,05	-	6,62±0,05
Acid siringic	0,09±0,01	-	-	-	-	0,14±0,02
Acid <i>p</i> -cumaric	0,010±0,001	0,010±0,001	0,03±0,01	0,010±0,001	0,040±0,002	-
Acid ferulic	1,48±0,05	1,03±0,20	0,030±0,001	0,12±0,01	3,99±0,02	0,030±0,001
Acid cafeic	0,006±0,001	-	0,60±0,02	0,040±0,002	0,030±0,001	-
Acid sinapic	0,18±0,01	0,020±0,001	0,12±0,01	0,020±0,001	0,09±0,002	0,006±0,001
Catehină	3,03±0,01	0,48±0,05	4,28±0,14	3,32±0,12	11,02±0,02	2,03±0,01
Epicatehină	0,11±0,01	0,32±0,02	1,54±0,09	0,95±0,02	3,59±0,01	-
Quercetină	Urme	0,040±0,001	0,14±0,02	Urme	-	0,21±0,01
Hiperozidă	9,83±0,18	0,22±0,01	0,87±0,01	0,13±0,01	1,00±0,01	0,95±0,01
Procianidină B1	0,29±0,01	0,67±0,05	1,08±0,01	0,27±0,01	0,35±0,01	1,5±0,02
Procianidină B2	0,27±0,01	1,73±0,12	0,54±0,03	0,74±0,01	0,11±0,01	11,29±0,11
Acid clorogenic	0,45±0,16	-	0,40±0,02	-	-	-
Polidatină	1,37±0,14	0,16±0,01	2,84±0,02	0,15±0,01	-	1,79±0,03
<i>Trans</i> -resveratrol	6,68±0,28	0,02±0,001	0,008±0,001	0,010±0,001	0,010±0,001	-
<i>Cis</i> -resveratrol	2,30±0,01	0,010±0,001	0,006±0,001	-	0,007±0,001	-
Esterul metilic al acidului ferulic	-	1,44±0,08	2,12±0,02	15,10±0,12	1,99±0,02	15,89±0,12

*rezultatele sunt prezentate ca medie±abatere standard, P=750W; τ=5 min.

Extractele hidroalcoolice din fructe de măceș au cantități importante de acid galic (0,81 mg/100 mL), de acizii salicilic (2,22 mg/100 mL) și ferulic (1,03 mg/100 mL), procianidina B2 (1,73 mg/100 mL) și esterul metilic al acidului ferulic (1,44 mg/100 mL), cea ce confirmă și datele bibliografice. Demir și colab. (2014) au identificat în toate probele de extracte a diferitor specii de măceș: catehina, procianidina B2 și acizii (galic, *p*-cumaric, ferulic, clorogenic, *t*-cafeic, și sinapic). Ultimii trei acizi nu au fost identificați în extractele asistate de microunde.

În extractele hidroetanolice din fructe de scoruș au fost identificați douăzeci și unu de compuși polifenolici, în comparație cu cei nouăsprezece identificați în extractele obținute prin metoda de extracție convențională. În cantități importante s-au identificat acizii vanilic, *p*-hidroxibenzoic, cafeic, catehină, epicatehină, procianidină B1, polidatină și esterul metilic al acidului ferulic.

S-a identificat profilul polifenolic ai extractelor EtOH din fructe de păducel, asistată de microunde. Au fost detectați flavone (catehină, epicatehină și urme de quercetină), flavonoide (procianidină B2, procianidină B1 și hiperozidă), derivați ai acidului hidroxibenzoic (acizii galic, protocatehic, *p*-hidroxibenzoic, gentisic), derivații acidului hidroxicinamic (*p*-cumaric, ferulic, cafeic și sinapic) și esterul metilic al acidului ferulic. Sursele bibliografice atestă că acizii clorogenic, cafeic, rutina, hiperozida și vitexina sunt principalii compuși polifenolici identificați în extractele din fructele de păducel specia *Crataegus* (Ghendov-Moșanu, 2018).

Profilul polifenolilor a fost identificat în extractele hidroalcoolice din fructe de aronia, obținute prin MAE. Principalii compuși fenolici detectați în extracte de aronia au fost catehina (11,02 mg/100 mL), epicatehina (3,59 mg/100 mL), acizii ferulic (3,99 mg/100mL), protocatehic (1,36 mg/100 mL), esterul metilic al acidului ferulic (1,99 mg/100 mL), dar și acizii galic, *p*- și *m*-hidroxibenzoic, procianidină B1 și B2 etc. În extractele asistate de microunde acizii gentisic, salicilic, siringic, clorogenic, quercetină și polidatină nu au fost identificați. Hakkinen și colab (1999) au identificat, de asemenea, cantități semnificative de acizii ferulic și cafeic în extracte hidroalcolice din fructe de aronia (Hakkinen și alții, 1999).

În extractele de tescovină de struguri asistate de microunde au fost detectate cantități semnificative de acizi galic (2,24 mg/100 mL) și salicilic (6,62 mg/100 mL), catehina (2,03 mg/100 mL), procianidinele B2 (11,29 mg/100 mL) și B1 (1,5 mg/100 mL), hiperozidă (0,95 mg/100 mL) și esterul metilic al acidului ferulic (15,89 mg/100 mL). Nayak și colab. (2018) au identificat și au cuantificat, de asemenea, catehină, acid galic, quercetină, epicatehină, acizii *p*-cumaric, cutaric și resveratrol în extractele din tescovină de struguri de soiul Cabernet. În extractele cercetate de tescovină ultimii patru compuși fenolici nu au fost identificați.

S-au analizat valorile parametrilor CIELab ai extractelor din fructe de pădure și de tescovină de struguri obținuți prin MAE, tabelul 4.4.

Tabelul 4.4. Valorile parametrilor CIELab ai extractelor din fructe de pădure și tescovină de struguri, obținute prin MAE*****

Extract Parametru	Cătină	Măceșe	Scorușe	Păducel	Aronia	Tescovină de struguri
L*	88,07±0,31	70,59±0,27	87,56±0,39	79,56±0,28	33,96±0,24	64,23±0,21
a*	-10,59±0,18	1,60±0,01	-1,04±0,14	0,17±0,01	23,58±0,31	14,21±0,13
b*	29,55±0,45	56,38±0,18	38,02±0,26	15,0±0,23	1,03±0,02	0,08±0,01
C*	31,39±0,25	56,40±0,10	38,03±0,20	15,00±0,14	23,60±0,11	14,21±0,09
H°	109,7±0,5	88,4±0,5	91,6±0,6	89,3±0,5	2,5±0,1	0,30 ±0,01

rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; *C soluției EtOH 60% (v/v), t de extracție 65 °C, τ -5 min.

În extractele cercetate valorile L* variază în intervalul 64,23 (tescovină) - 88,07 (cătină), fiind cei mai ridicați în raport cu valoarea L* pentru extractele de aronia - 33,96, în care predomină culoarea întunecată. Valorile ridicate a componentei a* au fost determinate în extractele de aronia și tescovină de struguri, 23,58 și 14,21 respectiv. În extractele de măceș și păducel a fost atestată o cantitate redusă de pigmenți roșii, astfel valorile a* au constituit 1,6 și 0,17 respectiv. În extractele de cătină și scoruș au predominat pigmenții verzi, valorile componentei a* fiind negative, -10,59 și -1,04 respectiv. În extractele de măceș, scoruș, cătină și păducel predomină pigmenții galbeni, valorile b* fiind 56,38; 38,02; 29,55 și 15,00 respectiv. Extractele de aronia și tescovină conțin cantități reduse de pigmenți galbeni și valorile b* au constituit 1,03 și 0,08, fig. 4.6.

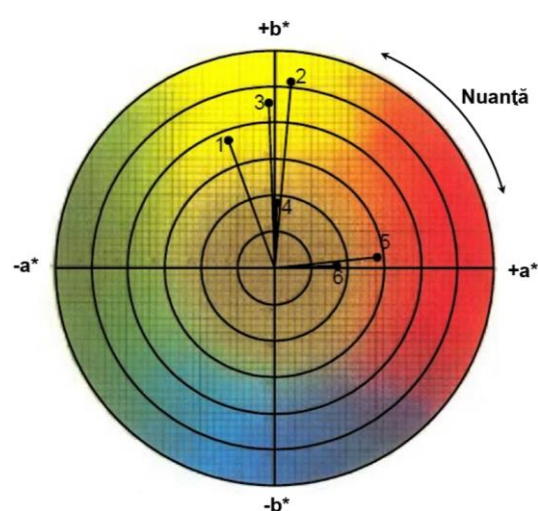


Fig. 4.6. Nuanța culorilor extractelor obținute prin MAE la concentrația EtOH 60% (v/v), temperatura de extracție 65°C conform sistemului CIELab: 1-cătină; 2-măceșe; 3-scorușe; 4-păducel; 5-aronia; 6-tescovină de struguri

S-au analizat valorile C*, care atestă ca extractele de măceșe, scorușe, cătină, și aronia au culoare saturată, deoarece valorile C* se află în originea îndepărtată a sistemului de coordonate și constituie 58,40; 38,03; 31,39 și 23,60 respectiv. În cazul extractelor de păducel și tescovină de struguri, valorile C* sunt mai reduse - 15,00 și 14,21 respectiv.

Fig. 4.6 demonstrează ca în cadranul I trigonometric se află extractele de tescovină de struguri (0,3°) și aronia (2,5°) în care predomină culoarea roșie, în extractele de măceșe (88,4°) și

păducel (89,3°) - galben-portocaliu; în cadranul II trigonometric se află extractele de scorușe (91,6°) și cătină (109,7°) în care predomină culoarea galbenă.

Din rezultatele prezentate mai sus, s-a constatat că există doi factori de influență (t și C EtOH) asupra randamentului de extracție de CBA și AA în extractele cercetate. De aceea s-a apelat la analiza de sensibilitate globală realizată prin indicele Sobol de ordinul întâi pentru studiul influenței acestora, tabele 4.5-4.6.

Datele din tabelul 4.5 demonstrează influența redusă a t de extracție asupra conținutului de CBA și AA în extractele cercetate în raport cu influența C soluției EtOH. După cum se constată cea mai puternică influență a t este asupra CTA (0,219), CTF (0,205), CTP (0,186) și asupra AA (0,192) în extractele de tescovina de struguri. În extractele de scorușe și de păducel, o influență pronunțată a t este asupra CT - 0,142 și 0,134 respectiv. În extractele de păducel și aronia, t influențează CTP, valorile indicelui Sobol fiind 0,103 și 0,101 respectiv.

Tabelul 4.5. Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol de ordinul I privind influența temperaturii asupra conținutului CBA și AA în extractele vegetale*

Extract Parametru	Cătină	Măceșe	Scorușe	Păducel	Aronia	Tescovină de struguri
Indice Sobol de ordinul I						
CTP	0,046	0,044	0,099	0,103	0,101	0,186
CTF	0,047	0,065	0,074	0,100	0,078	0,205
CT	0,051	0,069	0,142	0,134	0,055	0,086
CTA	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.	0,083	0,219
AA	0,077	0,040	0,087	0,036	0,057	0,192

*P≤0,05; **n.d.- nu s-a determinat

În continuare sunt prezentate valorile indicelui Sobol ai extractelor vegetale aranjate în ordinea descrescătoare în funcție de influența t asupra CBA și AA:

- ✓ pentru CTP: tescovină>păducel>aronia>scorușe>cătină>măceșe;
- ✓ pentru CTF: tescovină>păducel>aronia>scorușe>măceșe>cătină;
- ✓ pentru CT: scorușe>păducel>tescovină>măceșe>aronia>cătină;
- ✓ pentru CTA: tescovină>aronia;
- ✓ pentru AA: tescovină>scorușe>cătină>aronia>măceșe> păducel.

Valorile indicilor Sobol din tabelul 4.6 atestă că C soluției EtOH are o influență semnificativă asupra conținutului CBA și AA în extractele vegetale. În cazul CTP, CTF și CT, celea mai mari valori a indicelui Sobol s-au determinat pentru extractele de cătină și de măceșe; în cazul CTA în extractele de aronia (0,689). Cea mai mare influență a C soluției EtOH asupra AA s-a determinat în extractele de păducel (0,823).

Tabelul 4.6. Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol de ordinul I privind influența concentrației soluției EtOH asupra conținutului CBA și AA în extractele vegetale*

Extract Parametru	Cătină	Măceșe	Scorușe	Păducel	Aronia	Tescovină de struguri
Indice Sobol de ordinul I						
CTP	0,830	0,838	0,669	0,705	0,733	0,576
CTF	0,840	0,774	0,662	0,709	0,741	0,561
CT	0,788	0,842	0,608	0,682	0,748	0,730
CTA	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.	0,689	0,534
AA	0,737	0,770	0,692	0,823	0,736	0,623

*P≤0,05; **n.d.- nu s-a determinat

Mai jos sunt aranjate extractele vegetale în ordinea descrescătoare a valorilor indicelui Sobol în funcție de influența C soluției EtOH asupra CBA și AA pentru:

- ✓ CTP: cătină>măceșe>aronia>păducel>scorușe>tescovină;
- ✓ CTF: cătină>măceșe>aronia>păducel>scorușe>tescovină;
- ✓ CT: măceșe>cătină> aronia> tescovină>păducel>scorușe;
- ✓ CTA: aronia>tescovină;
- ✓ AA: păducel> măceș>cătină> aronia>scoruș>tescovină.

Utilizarea câmpului electromagnetic de frecvență supraînaltă intensifică procese tehnologice de extracție a CBA, contribuind la mărirea randamentului și eficienței de extragere a compușilor polifenolici din pudrele vegetale.

4.3. Influența ultrasunetelor asupra randamentului de extracție a CBA din materia vegetală

Cercetarea influenței ultrasunetelor (UAE) asupra randamentului de extracție a CBA s-a realizat în două etape. În prima etapa s-a studiat influența τ de aplicare a ultrasunetelor (10 și 60 min) și a t de extracție de 30 și 65°C asupra randamentului de CTP și CTA și a AA, determinate prin testul DPPH, în extractele etanolice de 60% (v/v) din fructe de cătină, măceș, păducel, aronia și tescovina de struguri, fig. 4.7. În etapa a doua s-a cercetat influența tratărilor termice a probelor din fructe de cătină, măceș și scoruș asupra randamentului de CBA (carotenoide și polifenoli totali) și AA, determinate prin testul DPPH și cu nanoparticule în extracte obținute prin UAE.

Rezultatele din fig. 4.7a și b atestă, că t are o influență pronunțată asupra eficacității de extragere a CTP și CTA cu ultrasunete. S-a demonstrat că la creșterea t de extracție de la 30 la 65°C prin UAE timp de 10 min, extracția polifenolilor a crescut pentru cătină cu 17,8%; măceșe cu 17,4%, păducel cu 19,2%; aronia cu 21,1% și tescovină cu 10,6%, iar în cazul antocienilor în extractele de aronia și tescovină rata de extragere s-a mărit cu 11,5% și 13,4% respectiv. În cazul aplicării UAE timp de 60 min randamentul de extragere a polifenolilor a crescut pentru cătină cu 18,1%; măceșe cu

18,0%, păducel cu 19,8%; aronia cu 21,7%, tescovină cu 11,9% și în cazul antocienilor în extractele de aronia și tescovina de struguri s-a mărit cu 12,1% și 14,3% respectiv.

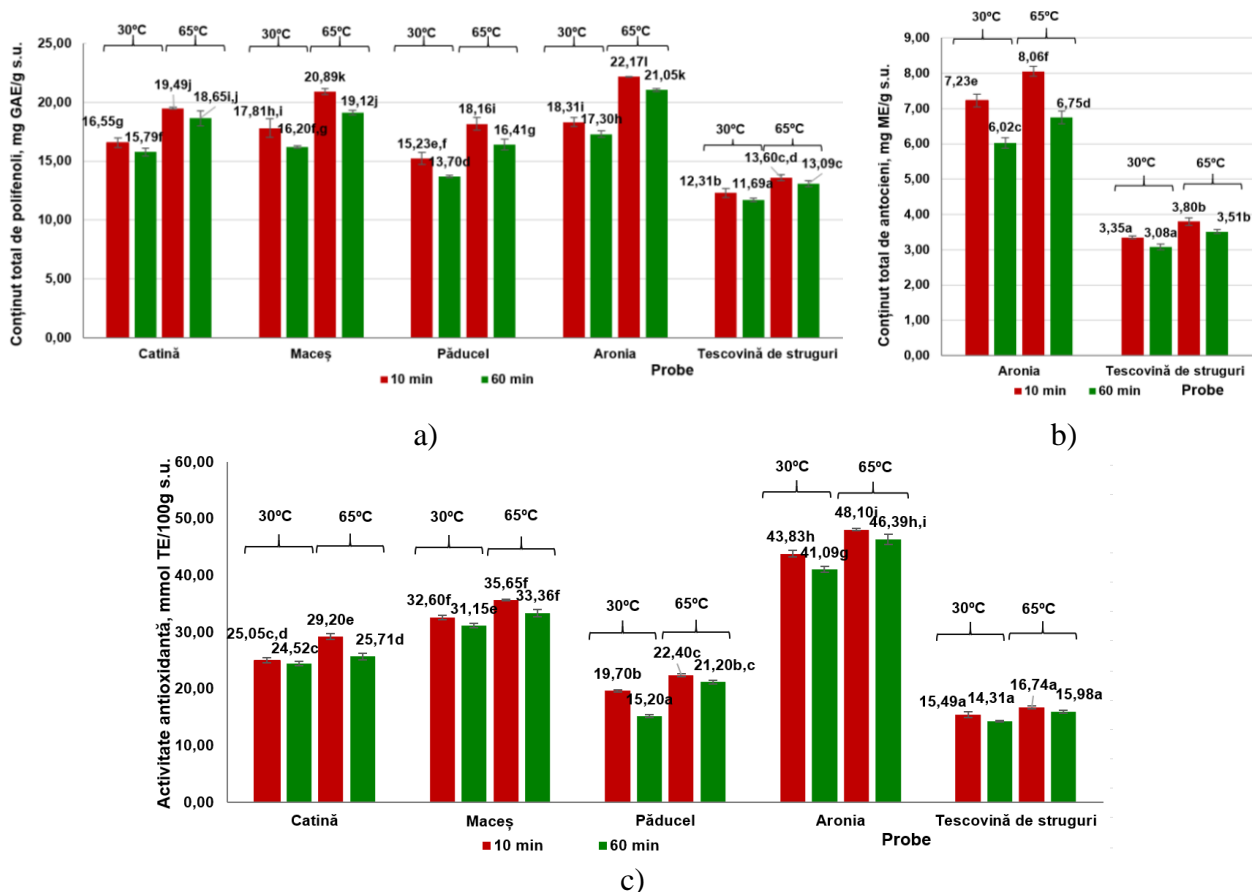


Fig. 4.7. Variația CBA și AA ai extractelor din fructe de pădure și tescovină de struguri în funcție de durata de UAE și temperatura de extracție:
a) CTP; b) CTA; c) AA

Creșterea eficacității de extragere a compușilor fenolici se datorează producerii rupturilor legăturilor matriceale, creșterii solubilității compușilor fenolici, vitezei de difuzie a solventului și transferului de masă, reducerii vâscozității și tensiunii superficiale a solventului. Surse bibliografice atestă că creșterea t peste 75°C nu conduce la sporirea eficacității de extragere, constanta vitezei scade din cauza reducerii intensității cavitației ca urmare a tensiunii superficiale mai reduse și a presiunii de vapori crescute a bulelor de cavitație (Tao și alții, 2014).

Ghafoor și colab. (2009) au determinat condițiile optime pentru extracția compușilor fenolici prin UAE din semințele de struguri: concentrația EtOH de 53,15% (v/v) și t de $56,03^{\circ}\text{C}$ pentru CTP (5,44 mg GAE/100 mL) și 52,35% (v/v) și $55,13^{\circ}\text{C}$ pentru CTA (2,28 mg/mL). d'Alessandro și colab. (2012) au demonstrat o influență clară a t în UAE asupra randamentului a polifenolilor din fructe de aronia, demonstrând că la 60°C rata polifenolilor extrași a fost comparativ mai mare decât la 20°C , datorându-se măririi solubilității polifenolilor în solvent, difuzivității mai mari ale moleculelor extrase și transferului de masă îmbunătățit. Creșterea t de

extracție a contribuit la o ușoară ruperea legăturilor matricei polifenolice și a influențat structura membranelor celulelor vegetale, facilitând procesul de extracție.

Creșterea nesemnificativă a eficacității de extragere a CBA în extracte cu mărirea τ de aplicarea UAE de la 10 la 60 min se explică prin faptul, că în primele 10 min de extracție se dizolvă componentele hidrosolubile de pe suprafețele matricei vegetale a pudrelor și în aceasta perioada pot fi recuperați aproximativ până la 90% din compuși fenolici, indicând o rată de extracție considerabilă (Tao și alții, 2014). În următoarele 40 min s-a realizat ”*extracția lentă*”, deoarece transferul de masă al componentelor hidrosolubile din matricea vegetală în soluția EtOH de 60% (v/v) s-a realizat prin difuzie (Selin Sahin, 2013). De aceea se recomandă de a petrece UAE într-un timp scurt, 10 min, în comparație cu 60 min pentru a reduce consumul de energie și costul obținerii extractelor de calitate.

De asemenea, τ îndelungată a UAE a contribuit la reducerea cantității compușilor polifenolici din cauza cavitației, care modifică viteza difuziei, accelerând reacțiile chimice și degradarea enzimelor (Barba și alții, 2020). Da Porto și colab. (2015) au observat că în UAE din semințe de struguri s-a redus conținutul de compuși fenolici, în special acidul cinamic și derivații lui. Zhang și colab. (2015) au observat același efect al acțiunii îndelungate a ultrasunetelor asupra degradării compușilor fenolici.

Rezultatele din fig. 4.7a și b demonstrează că la t de extracție de 65°C, mărind τ de aplicare UAE de la 10 la 60 min, s-a redus CTP și CTA în extractele cercetate. În cazul polifenolilor totali reducerea procentuală a fost următoare: cătină cu 4,3%, măceșe cu 8,5%, păducel cu 9,6%, aronia cu 5,1% și tescovină cu 3,7%, iar în cazul antocienilor: aronia cu 16,3% și tescovină cu 7,6%. Astfel, τ de aplicare a UAE 60 min a influențat esențial randamentul de extracție a antocienilor, în special în extractele de aronia.

În ceea ce privește capacitatea totală a antioxidanților, cercetările anterioare au sugerat că compușii fenolici sunt responsabilii principali de AA a plantelor. Polifenolii recuperați în diferite condiții extracție au relevat AA similare, ceea ce sugerează o compoziție similară, fig. 4.10c. Valorile mai mari a AA corespund ratei de extragere a compușilor fenolici la 65°C și τ de UAE 10 min. Astfel, valorile AA în extractele vegetale sunt aranjate în ordine descrescătoare: aronia 48,10 mmol TE/100 g s.u.; măceșe 35,65 mmol TE/100 g s.u.; cătină 29,20 mmol TE/100 g s.u.; păducel 22,40 mmol TE/100 g s.u. și tescovină 16,74 mmol TE/100 g s.u.

S-a observat o corelație foarte bună dintre CTP-AA (măceș, păducel, aronia și tescovină) și CTA-AA (tescovină) și o corelație moderată dintre CTP-AA (cătină) și CTA-AA (aronia), tabelul 4.7.

Tabelul 4.7. Corelația dintre CTP-AA și CTA-AA în extractele vegetale obținute prin UAE

Corelație	Cătină	Măceșe	Păducel	Aronia	Tescovină de struguri
	Coeficient de determinare, R ²				
CTP	0,732	0,978	0,885	0,962	0,958
AA					
CTA	n.d.*	n.d.	n.d.	0,685	0,980
AA					

*n.d. - nu s-a determinat

Au fost stabilite relații lineare dintre conținutul de CBA și AA. În cazul CTP-AA, valorile R² se află în intervalul 0,732 (cătină) – 0,978 (măceșe) și în CTA-AA în intervalul 0,685 (aronia) – 0,980 (tescovină de struguri).

Parametrii CIELab au fost determinați în extractele din fructe de pădure și tescovină de struguri în condiții optime de extracție: la concentrația soluției EtOH de 60% (v/v), t de extracție 65°C și τ de UAE 10 min, tabelul 4.8.

Tabelul 4.8 Valorile parametrilor CIELab ai extractelor din fructe de pădure și de tescovină de struguri obținuți în condiții optime prin UAE***

Extract** Parametru	Cătină	Măceș	Păducel	Aronia	Tescovină de struguri
L*	85,32±0,12	68,76±0,09	72,07±0,25	31,07±0,15	53,44±0,26
a*	-12,96±0,08	4,84±0,02	2,65±0,01	30,54±0,10	17,18±0,17
b*	46,68±0,15	62,44±0,14	21,83±0,14	2,69±0,02	2,47±0,01
C*	48,40±0,11	62,63±0,10	21,99±0,17	30,66±0,07	17,36±0,05
H°	105,50±0,50	85,60±0,50	83,10±0,50	5,00±0,50	8,20±0,50

rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; *condiții de extracție: EtOH 60%, t=65°C; τ UAE=10 min.

Cea mai ridicată valoare L* o au extractele de cătină 85,32, demonstrând prezența culorii deschise, iar cea mai mică - extractele de aronia 31,07, prezența culorii întunecate.

Cele mai ridicate valori ale a* au fost determinate în extractele de aronia și tescovină de struguri, constituind 30,54 și 17,18 respectiv. În extractele de măceșe și păducel valorile a* sunt deplasate spre verde dar sunt pozitive, fiind 4,84 și 2,65 respectiv. Valoarea negativă a componentei a* (-12,96) indică prezența pigmentilor verzi în extractul de cătină. În extractele de cătină, măceșe și de păducel valorile b* corespund prezenței pigmentilor de culoare galbenă, constituind 46,68; 62,44 și 21,83 respectiv. În extractele de aronia și de tescovină valorile b* sunt deplasate spre culoarea albastră, dar sunt pozitivi și constituie 2,69 și 2,47 respectiv. Au fost analizate valorile C* care indică saturația culorii extractelor vegetale. Valorile ridicate pentru C*: 62,63; 48,4 și 30,66 în probele de măceșe, cătină și aronia respectiv, au demonstrat culoarea pură fără prezența nuanțelor de culoarea gri. În extractele de păducel și de tescovină, C* are valori relativ scăzute, 21,99 și 17,36 respectiv, demonstrând că intensitatea culorii extractelor este redusă.

Fig. 4.8 demonstrează că în cadranul I trigonometric se află extractele de aronia și tescovină, având unghiul de nuanță $5,0^\circ$ și $8,2^\circ$ respectiv, culoarea roșie este predominantă; în extractele de măceșe și de păducel, unde H° a constituit $85,6^\circ$ și $83,1^\circ$ respectiv predomină culoarea galben-portocalie; în cadranul II trigonometric se află extractul de cătină, având H° $105,5^\circ$, în care predomină culoarea galbenă. Rezultatele obținute în cadrul cercetărilor din prima etapă atestă, că t de extracție de 65°C și τ redusă de UAE, 10 min, sunt eficiente pentru a spori eficacitatea procesului de extracție a compușilor fenolici din fructe de pădure și tescovină de struguri.

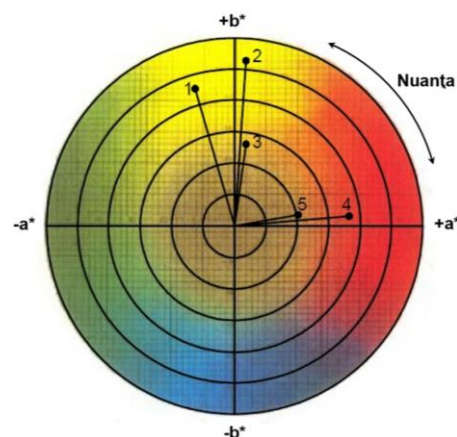


Fig. 4.8. Reprezentarea nuanței culorilor extractelor vegetale obținute în condiții optime de UAE conform sistemului CIELab: 1 - cătină; 2 - măceșe; 3 - păducel; 4 - aronia; 5-tescovină de struguri

S-a aplicat analiza de sensibilitate prin stabilirea indicelui Sobol de ordinul I, deoarece sunt doi factori de influență (t și τ). În tabelele 4.9 și 4.10 se prezintă valorile indicilor Sobol privind influența t și τ de UAE la obținerea extractelor vegetale.

Tabelul 4.9. Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol de ordinul I privind influența temperaturii de UAE la obținerea extractelor vegetale*

Extract Parametru	Cătină	Măceșe	Păducel	Aronia	Tescovină de struguri
Indice Sobol de ordinul I					
CTP	0,622	0,381	0,368	0,619	0,496
CTA	n.d.**.	n.d.	n.d.	0,027	0,330
AA	0,387	0,303	0,380	0,468	0,331

* $P \leq 0,05$; **n.d.- nu s-a determinat

Valorile indicelui Sobol de ordinul I demonstrează influența accentuată a t în UAE asupra CTP în extracte de cătină (0,622) și aronia (0,619); asupra CTA în extracte de tescovină (0,330). În plus, cea mai mare valoare a indicelui Sobol se atestă pentru influența t asupra AA în extractele de aronia (0,468).

Tabelul 4.10. Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol de ordinul I privind influența duratei aplicării a ultrasunetelor la obținerea extractelor vegetale*

Extract Parametru	Cătină	Măceșe	Păducel	Aronia	Tescovină de struguri
Indice Sobol de ordinul I					
CTP	0,015	0,015	0,019	0,014	0,010
CTA	n.d.**	n.d.	n.d.	0,342	0,030
AA	0,215	0,064	0,123	0,030	0,054

* $P \leq 0,05$; **n.d.- nu s-a determinat

Rezultatele din tabelul 4.10 rezultă influența redusă a τ de aplicare a UAE asupra CTP, deoarece indicele Sobol variază în intervalul 0,010-0,019. Cea mai pronunțată influența s-a demonstrat asupra CTA în extractele de aronia (0,342) și asupra AA în extractele de cătină (0,215) și păducel (0,123). De asemenea, s-a demonstrat că influența t în UAE este esențială asupra CTP și AA în extractele vegetale decât în cazul τ de aplicare a ultrasunetelor.

În etapa a doua a fost studiată influența tratărilor termice, în special a congelării la temperatura de -18°C și uscării la temperatura camerei și la 65°C a fructelor de cătină, măceș și scoruș asupra randamentului de extragere a CTC și CTP, precum și a AA, determinate prin testele DPPH și cu stabilizarea nanoparticulelor de Ag în extractele asistate de ultrasunete, fig. 4.9-4.10.

Pentru a determina CTC au fost obținute extracte lipofilice, iar pentru a determina CTP și AA au fost obținute extracte hidroetanolice (60 % (v/v)). Rezultatele din fig. 4.9a demonstrează, că în probele de pulpa congelată s-a atestat cel mai mare CTC, astfel măceșul conține 0,69 mg/g s.u., cătina – 0,66 mg/g s.u. și scorușul – 0,37 mg/g s.u., iar condițiile de uscare a pulpei din fructe de pădure au contribuit la reducerea CTC.

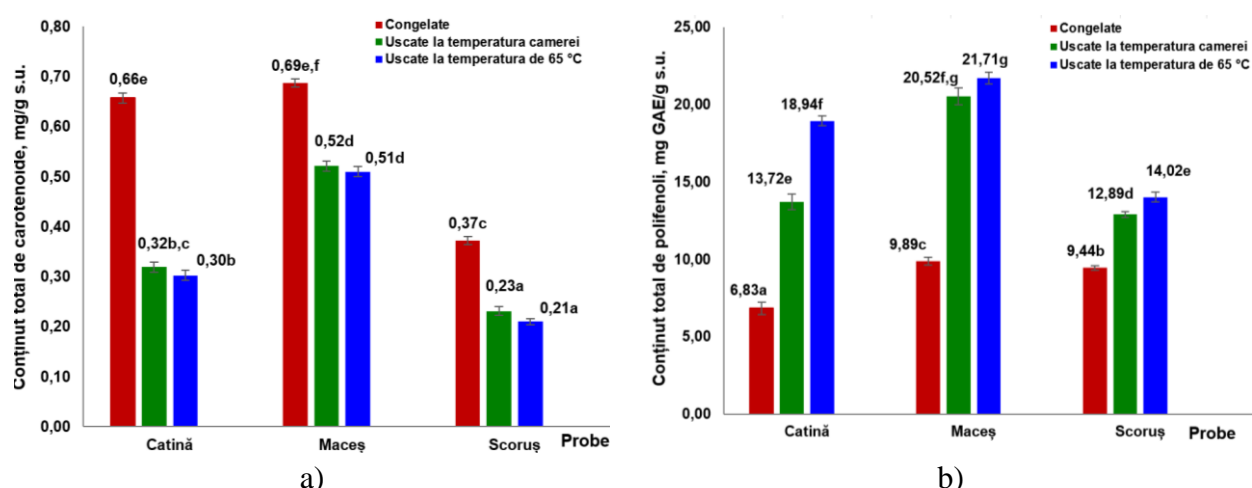


Fig. 4.9 Influența temperaturii de tratare a probelor asupra CTC (a) și CTP (b) extrași prin UAE

Unii cercetătorii au raportat, ca nu au fost observate modificări semnificative ale conținutului de β -caroten în frunzele de *Bidens pilosa* L. (Asteraceae) după păstrare timp de 16 săptămâni la -10°C . Nu s-a atestat nici o schimbare a conținutului de β -caroten în fasole verde și broccoli congelat la -20°C timp de 16 săptămâni (Dutta și alții, 2005). Pop și colab. (2014) au determinat CTC în extractele din șase soiuri de cătină congelată, constatând că acesta variază între 53 și 97 mg/100 g s.u., iar Criste și colab. (2020) analizând CTC în patru soiuri de cătină, au demonstrat că valorile sunt în intervalul 35,78 și 5,63 mg/100 g. Se sugerează, că variațiile

CTC sunt în dependența de compoziția genetică, originea, condițiile de creștere, stadiul de maturitate la recoltare, condițiile de păstrare și metodele de analiză (Popovici și alții, 2018a).

Skrypnik și colab. (2019) au raportat că în fructele de măceș de soiul *Rosa canina* L. și *Rosa rugosa* s-a determinat aproape același CTC, fiind 0,61 și 0,64 mg/g respectiv. Andersson și colab. (2011) au determinat CTC în patru soiuri de fructe de măceș ca *R. rubiginosa*, *R. dumalis*, *R. dumalis hybrid*, *R. spinosissima*, valorile fiind cuprinse între 1020,81 și 297,11 μg/g s.u. Zymone și colab. (2018) au determinat CTC în pudre obținute prin liofilizare din douăzeci de soiuri de fructe de scoruș și s-a constatat că valorile variază în intervalul foarte mare 39 (soiul *Kirsten Pink*) și 2659 μg/g s.u. (soiul *Dodong*).

Procesul de uscare a provocat reducerea considerabilă a CTC, iar rata de degradare a acestora este dependentă de structura chimică a compusului. Pulpa uscată este considerată mai susceptibilă de a suferi degradarea carotenoidelor din cauza creșterii suprafeței de contact cu agentul termic și formării porozității. În rezultat, în probele uscate la t camerei și la 65°C, în raport cu probele congelate, CTC s-a redus considerabil: în cazul cătinei de 2,1 ori, măceșelor de 1,3 ori și a scorușelor de 1,7 ori. S-a demonstrat, că valorile CTC în probele uscate la diferite t nu au fost semnificativ diferite: 0,32 - 0,30 mg/g s.u. în pudră de cătină; 0,52 – 0,51 mg/g s.u. în măceșe și 0,23-0,21 mg/g s.u. în scorușe. Acest fenomen poate fi explicat prin faptul, că deshidratarea în aer a expus carotenoidele la acțiunea oxigenului, provocând degradarea lor extensivă, transformând β -carotenul *trans* în diverși izomeri *cis*, ceea ce reprezintă unul dintre mecanismele degradării carotenoidelor din alimentele. Activitatea enzimelor lipoxigenazei și peroxidazei, responsabile de degradarea oxidativă, a contribuit, de asemenea, la reducerea conținutului de carotenoide.

În cazul uscării la temperatura agentului termic de 65°C s-a petrecut degradarea termică a carotenoidelor datorită distrugerii celulare din matricea vegetală, accelerând pierderile lor prin reacții de oxidare. Degradarea carotenoidelor poate fi cauzată și de peroxidarea lipidelor (Zielinska și alții, 2017). În timpul procesului de uscare s-a modificat neesențial culoarea pulpei din fructe de pădure din cauza brunificării non-enzimatice. Brunificarea non-enzimatică s-a datorat reacțiilor componentelor alimentare, cum ar fi prezența aminelor cu grupe carbonilice a zaharurilor reducătoare (aldehide și cetone), care au participat în lanțul reacțiilor Maillard și au condus la formarea pigmentilor bruni, cum ar fi melanoidinele, conducând la pierderea carotenoidelor. Compușii carbonici, prezintă un atom de carbon legat prin puntea dublă cu atomul de oxigen, format prin oxidare, a condus la degradarea carotenoidelor. Astfel, gradul de degradare a carotenoidelor a fost influențat de τ de încălzire, t agentului termic și conținutul de oxigen (Potes și alții 2017). Koca și colab. (2009) au studiat influența t de uscare (50, 60 și 70°C)

asupra CTC în fructele de măceș. Autorii au demonstrat, ca măceșele uscate la t agentului termic de 70°C conțin cea mai mare cantitate de carotenoide, constituind 0,17 mg/g.

Diagrama din fig 4.9b demonstrează evoluția CTP în probele tratate prin congelare și uscare la diferite temperaturi. S-a constatat ca randamentul maxim de extragere a fost obținut în probele uscate la 65°C, probele fiind aranjate în ordinea descrescătoare: măceșe – 21,71 mg GAE/g s.u.; cătină – 18,94 mg GAE/g s.u. și scorușe – 14,02 mg GAE/g s.u, iar cel mai mic CTP a fost obținut în cazul probelor congelate: măceșe – 9,89 mg GAE/g s.u.; scorușe - 9,44 mg GAE/g s.u. și cătină 6,83 mg GAE/g s.u. Deshidratarea pulpelor la 65°C a influențat integritatea pereților celulari ai fructelor de pădure și a condus la ruperea pielii. Modificările structurale din interiorul celulelor sunt ireversibile, provocând eliberarea compușilor legați de matricea vegetală și sporind disponibilitatea acestora. Aceste procese sunt responsabile pentru difuziunea mai intensă a compușilor, în special a polifenolilor, de la pielea spre pulpa (Marquez și colab. 2014). Deteriorarea peretelui celular a declanșat eliberarea enzimelor polifenoloxidazei și peroxidazei, dar t de uscare de 65°C a dezactivat aceste enzime, împiedicând pierderea compușilor polifenolici și, în consecință, valorile CTP sunt sporite, fig. 4.9b. Koca și colab. (2009) au obținut valorile maxime a CTP în extractele din fructe de măceș uscate la 50°C, fiind 53 mg/g. În cea ce privește probele congelate din fructe de pădure, t scăzute nu au avut un impact asupra modificării CTP. Pallag A. și colab. (2018) au demonstrat, că în fructele congelate și păstrate la t scăzute timp de 24 săptămâni, CTP, CTF și AA nu au fost afectate.

În cătină, măceșe și scorușe carotenoidele și polifenolii sunt antioxidanți importanți, care contribuie la proprietățile antioxidante totale ale fructelor, fig. 4.10.

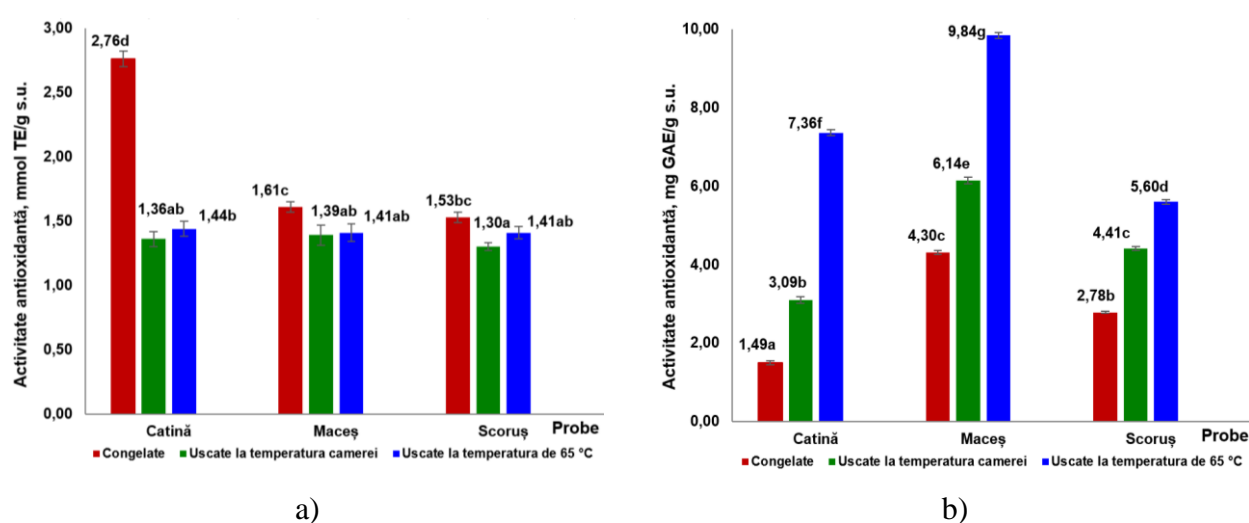


Fig. 4.10. Influența t de tratare a pudrelor asupra AA a extractelor hidroetanolicе, determinate prin testele DPPH (a) și prin stabilizarea nanoparticolelor de Ag (b)

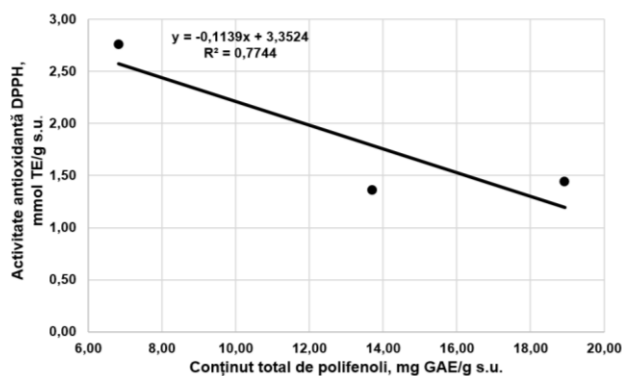
Valorile AA au fost măsurate prin două metode, prin testul DPPH și prin stabilizarea nanoparticulelor de Ag (Pintea și colab, 2015).

Cele mai ridicate valori ale AA determinate prin testul DPPH au fost obținute în extractele hidroetanoliche din fructe de pădure congelate: cătină – 2,76 mmol TE/g s.u.; măceș – 1,61 mmol TE/g s.u. și scoruș – 1,53 mmol TE/g s.u., iar în cazul stabilizării nano-particulelor de Ag, cele mai mare valori au fost obținute în extracte din pulpa uscată la 65°C: cătină – 7,36 mg GAE/g s.u.; măceșe – 9,84 mg GAE/g s.u. și scorușe – 5,60 mg GAE/g s.u.

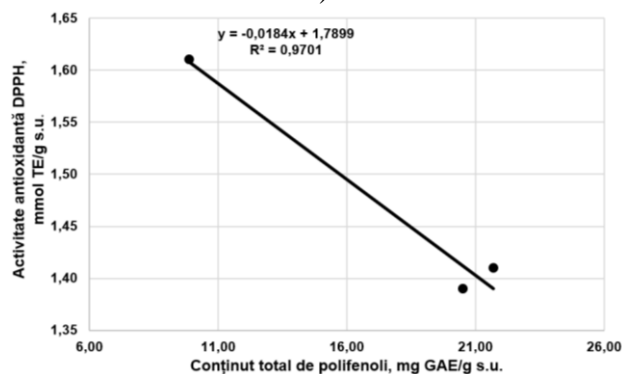
Koca și colab. (2009) au demonstrat că extractele obținute din măceșe uscate la 70°C au avut cea mai mare AA, măsurată prin FRAP, în raport cu probele uscate la 50 și 60°C, datorită reducerii τ de uscare. De asemenea, produsele de reacție Maillard pot acționa ca antioxidanți în alimentele uscate, individual sau sinergetic cu antioxidanții naturali (Mrkic și alții, 2006; Koca și alții, 2009). Andrei și colab. (2019) au folosit metoda de determinare a AA prin stabilizarea nanoparticulelor de Ag în extracte hidrometanoliche din frunzele plantelor aromatice (mărar, pătrunjel și țelină), constatând că AA a fost influențată de metodele de conservare (uscare și congelare) a frunzelor plantelor, iar cele mai mari valori ale AA au fost depistate în probele proaspete.

Sursele bibliografice atestă că aproximativ 85% din AA ai extractelor hidroalcoolice din materia vegetală se datorează prezenței antioxidanților hidrofilii (Leccese și colab., 2011). În acest context, a fost analizată corelația dintre CTP-AA măsurată prin testul DPPH, fig. 4.11 și prin stabilizarea nanoparticulelor de Ag, fig. 4.12 pentru extractele hidroetanoliche din fructe de cătină, măceș și scoruș. Corelațiile dintre CTP-AA (DPPH) în extractele din cătină, măceșe și scorușe este invers proporțională și este foarte bună pentru extractele de măceșe ($R^2=0,97$), bună pentru extractele de cătină ($R^2=0,77$) și moderată - pentru scorușe ($R^2=0,55$). În cazul AA determinate prin stabilizarea nanoparticulelor de Ag, corelația cu polifenolii totali este direct proporțională și este foarte bună pentru extractele de cătină ($R^2=0,89$), scorușe ($R^2=0,96$) și pozitiv moderată pentru măceșe ($R^2=0,66$).

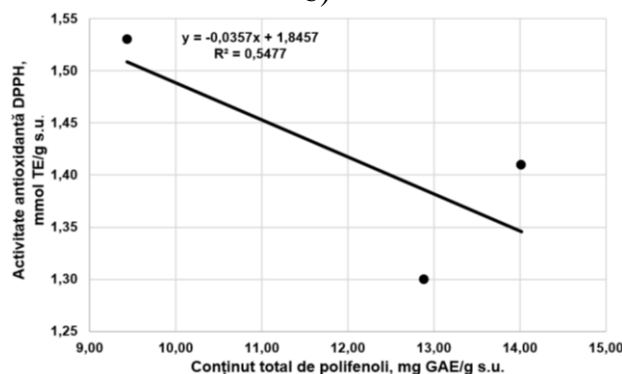
Carotenoidele sunt cunoscute drept captatori excelenți ai oxigenului singlet, care pot preveni formarea acestuia prin neutralizarea sensibilizanților excitați (Beutner și colab., 2001). Deși captează insuficient radicalii liberi, carotenoidele au capacitatea de a interacționa și de a neutraliza diverse specii de radicali care pot fi generați în interiorul celulelor, cu excepția radicalului peroxil (Rodriguez-Amaya, 2016). Wang și colab. (2010) au studiat planta chinezească *Lycium barbarum* L. și au constatat că fracția de flavonoide a fost mai eficientă în captarea radicalilor liberi DPPH, iar fracția de zeaxantină - în captarea radicalilor liberi hidroxilici.



a)

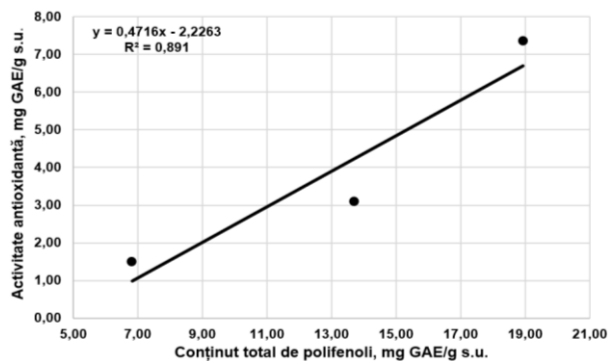


b)

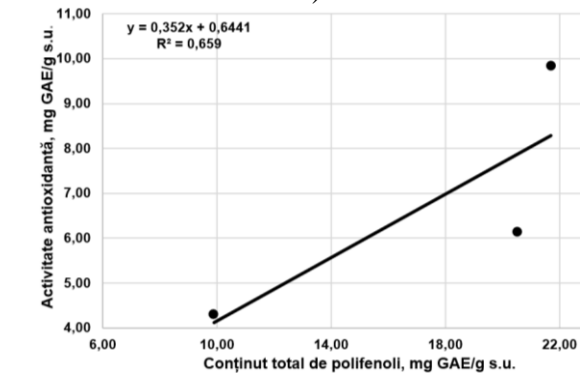


c)

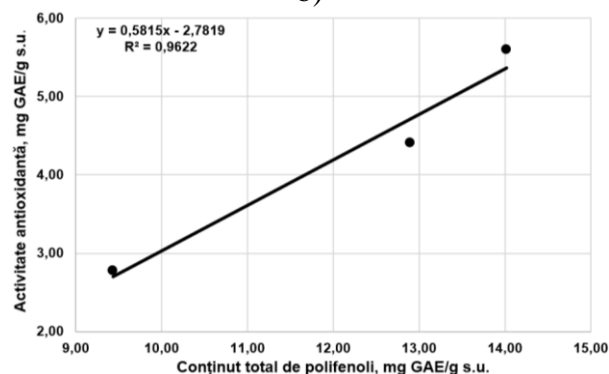
Fig. 4.11. Corelația dintre CTP-AA, determinată prin testul DPPH în extracte din fructe de pădure: a) cătină; b) măceș; c) scoruș



a)



b)



c)

Fig. 4.12. Corelația dintre CTP-AA, determinată prin stabilizarea nanoparticulelor de Ag în extracte din fructe de pădure: a) cătină; b) măceș; c) scoruș

Identificarea și cuantificarea carotenoidelor în extractele nesaponificate (tab. 4.11) și saponificate (tab. 4.12) din pulpele congelate de fructe de cătină, măceș și scoruș, obținute prin UAE a fost realizată prin cromatografia de lichide în faza inversă (RP-HPLC).

În extractele nesaponificate din pulpa congelată au fost identificate cantități semnificative de zeaxantină dipalmitat - 4,53 mg/100g s.u., all-*trans*- β -caroten - 0,79 mg/100g s.u., zeaxantină - 0,72 mg/100g s.u., luteina dipalmitat - 0,54 mg/100g s.u., zeaxantina palmitat stearat - 0,47 mg/100g s.u. Licopenul s-a determinat în cantitate mică - 0,14 mg/100g s.u. Au fost identificați esterii ai β -criptoxantinei, zeaxantinei și mutatoxantinei, cantitatea totală fiind de 2,8 mg/100g s.u.

Tabelul 4.11. Carotenoide identificate prin metoda RP-HPLC în extractele nesaponificate din fructe de pădure congelate*

Extract nesaponificat Carotenoid	Cătină, mg/100g s.u.	Măceș, mg/100g s.u.	Scoruș, mg/100g s.u.
Zeaxantină	0,72	0,35	-
α -criptoxantină	-	0,29	-
β -criptoxantină	0,23	0,28	0,35
Rubixantină	-	0,36	-
<i>cis</i> - β -caroten	0,20	0,29	0,58
All- <i>trans</i> - β -caroten	0,79	1,16	1,69
<i>Cis</i> - γ -caroten	-	0,64	-
γ -caroten	0,19	-	0,17
All- <i>trans</i> - γ -caroten	-	0,26	-
<i>Cis</i> -licopină	-	0,29	-
All- <i>trans</i> -licopină	-	1,77	-
Licopină	0,14	-	-
Luteină dipalmitat	0,54	-	-
Zeaxantină dipalmitat	4,53	-	-
Zeaxantină palmitat stearat	0,47	-	-
Esterii ai α -criptoxantinei/ β -criptoxantină/zeaxantină	-	4,95	-
Esterii ai β -criptoxantinei/ zeaxantinei/mutatoxantinei	2,80	-	-
Esterii ai β -criptoxantinei/ zeaxantinei	-	-	5,44

*extracție asistată de ultrasunete; $P \leq 0,05$.

Analizând cromatogramele extractelor nesaponificate și saponificate din pulpele congelate de fructe de cătină, s-a constatat că în extractele saponificate s-au identificat cantități importante de zeaxantină 2,54 mg/100g s.u. și all-*trans*- β -caroten 0,45 mg/100g s.u., iar în cantități mici au fost identificate *cis*- β -caroten 0,14 mg/100g s.u., γ -caroten 0,12 mg/100g s.u. și licopenul 0,11 mg/100g s.u. În extractele saponificate nu au fost identificați esterii ai β -criptoxantinei, zeaxantinei și mutatoxantinei, deoarece au fost hidrolizați, formând zeaxantină liberă în cantități considerabile, β -criptoxantină 0,25 mg/100g s.u. și mutatoxantină 0,33 mg/100g s.u.

Criste și colab. (2020), utilizând HPLC-PAD au identificat cinci compuși carotenoidici: luteină, zeaxantină, β -criptoxantină, *cis*- β -caroten și β -caroten în extractele saponificate din patru soiuri de fructe de cătină. Pop și colab. (2014) au raportat, că folosind metoda HPLC-PAD, în extractele nesaponificate din șase soiuri de fructe de cătină au fost identificați douăzeci și șapte de compuși carotenoidici, dintre care liberi au fost luteina, zeaxantina, β -criptoxantina, α -caroten γ -caroten, β -caroten și licopen. Frația de esterii ai carotenoidelor a fost reprezentată în principal de esterii ai zeaxantinei, urmată de esterii luteinei și criptoxantinei.

Tabelul 4.12 Carotenoide identificate prin metoda RP-HPLC în extractele saponificate din fructe de pădure congelate*

Carotenoid	Extract saponificat	Cătină, mg/100g s.u.	Măceș, mg/100g s.u.	Scoruș, mg/100g s.u.
Mutatoxantină		0,33	-	-
Luteină		0,38	-	-
Zeaxantină		2,54	1,99	1,11
α -criptoxantină		-	1,28	-
β -criptoxantină		0,25	0,74	1,37
Rubixantină		-	1,22	-
<i>Cis</i> - β -carotină		0,14	0,45	0,15
All- <i>trans</i> - β -carotină		0,45	1,84	1,78
<i>Cis</i> - γ -carotină		-	0,89	-
All- <i>trans</i> - γ -carotină		-	0,40	-
γ -carotină		0,12	-	0,10
<i>cis</i> -licopină		-	0,73	-
All- <i>trans</i> -licopină		-	2,72	-
Licopină		0,11	-	-

*extracție asistată de ultrasunete; $P \leq 0,05$.

În extractele nesaponificate din pulpa congelată de fructe de măceș au fost identificate și cuantificate: all-*trans*-licopen 1,77 mg/100g s.u., all-*trans*- β -caroten 1,16 mg/100g s.u., zeaxantină 0,35 mg/100g s.u. și rubixantină 0,36 mg/100g s.u. β -criptoxantină. *cis*- β -caroten și all-*trans*- γ -caroten sunt prezenți în cantități mici. Esterii α -criptoxantinei, β -criptoxantinei și zeaxantinei constituie 4,95 mg/100g s.u. În extractul saponificat din fructe congelate de măceș, compușii principali identificați au fost all-*trans*-licopen 2,72 mg/100g s.u., zeaxantină 1,99 mg/100g s.u., all-*trans*- β -caroten 1,84 mg/100g s.u., α -criptoxantină 1,28 mg/100g s.u., rubixantină 1,22 mg/100g s.u. și β -criptoxantină 0,74 mg/100g s.u. Esterii β -criptoxantinei, α -criptoxantinei și zeaxantinei, care au fost identificați în extracte nesaponificate au fost hidrolizați și s-au format compuși liberi de β -criptoxantină, α -criptoxantină și zeaxantină.

Medveckiene și colab. (2020) au cercetat structura chimică a carotenoidelor în pulpa a cinci soiuri de fructe de măceș și au constatat că luteina și zeaxantina variază între 12,89-20,53%, β -carotenul între 45,56-70,34%, α -carotenul între 6,97-13,51%, iar licopenul constituie 9,29-24,68% din cantitatea totală de carotenoide. Al-Yafeai și colab. (2018) au studiat profilul compușilor carotenoidici în extracte saponificate din fructele de măceș la diferite etape de maturare și au identificat xantofilele: violaxantina, luteina, zeaxantina și rubixantina, precum și β -caroten și licopen.

În extractul nesaponificat din pulpa congelată din fructe de scoruș au fost identificate și cuantificate: all-*trans*- β -caroten - 1,69 mg/100g s.u., β -criptoxantină - 0,35 mg/100g s.u.; *cis*- β -caroten - 0,58 mg/100g s.u., γ -caroten - 0,17 mg/100g s.u. Conținutul de esteri ai β -criptoxantinei și zeaxantinei a constituit 5,44 mg/100g s.u. În extractul saponificat din fructe de scoruș, compușii principali identificați au fost all-*trans*- β -caroten - 1,78 mg/100g s.u., β -criptoxantină

- 1,37 mg/100g s.u. și zeaxantină - 1,11 mg/100g s.u., iar γ -caroten a avut cel mai mic conținut, 0,1 mg/100g s.u. Esterii β -criptoxantinei și zeaxantinei nu au fost identificați, deoarece au fost hidrolizați și s-au format compușii liberi β -criptoxantină și zeaxantină.

Se constată, că pretratarea fructelor de pădure manifestă influență marcantă asupra compoziției CBA. Astfel, în pulpa din fructe de cătină, măceș și scoruș congelate se atestă cel mai mare CTC, iar în pulpa din fructe uscate la 65°C s-a demonstrat cel mai mare CTP.

4.4. Sinteza problematicii tratate și a rezultatelor obținute în capitolul 4

Pentru mărirea randamentului de recuperare a taninurilor în extractele hidroalcoolice din semințe de struguri s-a utilizat extracția asistată de PEF. S-a demonstrat, că extracția realizată la 65°C și asistată de PEF (U=165 V, n=900 impulsuri) a permis de a extrage o cantitate maximă de taninuri - 10,6 mg TAE/g s.u., datorită modificării permeabilității și ruperii membranelor celulare din matricea vegetală. Valorile AA sunt în corespundere cu randamentul maxim de extracție a taninurilor, constituind 92,70% DPPH inhibat. S-a constatat, că U are o influență mai importantă decât n, iar mărirea t de extracție de la 30 la 65°C prezintă un efect sinergetic cu parametrii PEF asupra randamentului de taninuri, influențând semnificativ fluiditatea și stabilitatea membranei celulare a semințelor de struguri. A fost brevetat un procedeu de extragere a polifenolilor din tescovină de struguri roșii prin extracția asistată de PEF.

S-a identificat profilul individual al compușilor fenolici în extracte hidroetanolicе din semințe de struguri. Analiza de sensibilitate a demonstrat că t influențează mai mult CT, decât AA, iar influențele n și U sunt mai reduse în raport cu t de extracție.

S-a demonstrat că MAE în raport cu extracția convențională a contribuit la sporirea randamentului CBA. În cazul CTP, cea mai mare eficacitate a fost înregistrată pentru cătină - de 1,89 ori, urmată de scorușe și de tescovină de struguri - de 1,7 ori, aronia - 1,28 ori, măceșe - de 1,24 ori, iar cel mai mic efect a fost atestat pentru extractele de păducel - de 1,13 ori. Pentru CTF, randamentul procesului de extracție a variat în modul următor: păducelul - de 1,6 ori, scorușele - de 1,4 ori, cătină și aronia - de 1,3 ori, iar pentru măceșe și tescovină - de 1,2 ori. A fost atestată creșterea ratei de extragere a CT în extractele hidroalcoolice: de tescovină de struguri - de 2,3 ori, de păducel - de 1,4 ori și de scorușe - de 1,3 ori, iar cea mai mică - pentru măceșe, de 1,1 ori. În cazul CTA, în extractele de tescovină de struguri randamentul de extragere a crescut de 1,4 ori și pentru aronia - de 1,1 ori.

S-a constatat, că valorile maxime ale AA în extractele vegetale corespund valorilor maxime a CTP, CTF, CT, CTA la 65°C în soluția EtOH de 60% (v/v). Au fost analizați polifenolii individuali și parametrii cromatici CIELab în extractele hidroetanolicе, obținute prin MAE. Analiza de

sensibilitate demonstrează influența redusă a t de extracție asupra conținutului de CBA și AA în extractele obținute prin MAE în raport cu influența C soluției EtOH.

S-a constatat că UAE, de asemenea, a influențat randamentul CBA în extractele EtOH de 60% (v/v) din fructe de cătină, măceș, păducel, aronia și tescovină de struguri. Creșterea t de extracție de la 30 la 65°C are o influență pronunțată asupra eficacității de extracție a CTP și CTA cu ultrasunete, iar mărirea τ de aplicarea UAE de la 10 la 60 min a condus la sporirea ne semnificativă a eficacității de extragere a CBA din cauza cavitației, care a modificat viteza difuziei și accelerat degradarea polifenolilor. Valorile ridicate ale AA corespund ratei de extragere a compușilor fenolici la 65°C și τ de UAE 10 min. Analiza parametrilor CIELab a demonstrat, că în extractele de aronia și tescovină de struguri culoarea roșie este predominantă; în extractele de măceș și de păducel - culoarea galben-portocalie; iar în extractul de cătină - culoarea galbenă. Analiza de sensibilitate atestă că influența t este mai esențială asupra CTP și AA în extractele vegetale decât τ UAE.

Influența tratărilor termice (congelării și uscării la temperatura camerei și la 65°C) a fructelor de cătină, măceș și scorușe asupra randamentului CTC, CTP și a AA, determinate prin testele DPPH și cu stabilizarea nanoparticulelor de Ag în extractele asistate de ultrasunete a demonstrat, că în pulpa congelată s-a determinat cel mai mare CTC, iar în pulpa uscată la 65 °C – cel mai mare CTP. Condițiile de uscare a pulpei din fructe de pădure au contribuit la reducerea considerabilă a CTC și la sporirea CTP.

Valori sporite ale AA, măsurate prin testul DPPH au fost obținute în extractele hidroetanolice din fructe de pădure congelate. Corelația dintre CTP-AA (DPPH) în extractele cercetate este invers proporțională și este foarte bună pentru extractele de măceș ($R^2=0,97$), bună pentru extractele de cătină ($R^2=0,77$) și moderată - pentru scorușe ($R^2=0,55$). În cazul stabilizării nanoparticulelor de Ag corelația dintre CTP-AA este direct proporțională și este foarte bună pentru extractele de cătină ($R^2=0,89$) și scorușe ($R^2=0,96$) și pozitiv moderată pentru măceșe ($R^2=0,66$).

Identificarea și cuantificarea carotenoidelor în extractele nesaponificate și saponificate din pulpă de fructe de cătină, măceș și scoruș congelate, obținute prin UAE a fost realizată prin cromatografia de lichide în faza inversă (RP-HPLC).

5. TEHNOLOGII DE STABILIZARE, ACTIVITATEA ANTIMICROBIANĂ ȘI BIOACCESIBILITATEA CBA

5.1. Influența pH asupra activității antioxidante și a stabilizării culorii ai extractelor vegetale

Culoarea atractivă este una dintre cele mai importante caracteristici senzoriale și un parametru semnificativ de calitate al extractelor din fructe de pădure și tescovina de struguri. Stabilitatea pigmentilor în extracte hidroetanolice depinde de structura lor chimică și de interacțiunile lor cu alte componente alimentare și poate fi afectată de pH, lumină, t de depozitare, prezența enzimelor, oxigenului etc. În lucrare s-a cercetat influența pH asupra AA, determinată prin testul ABTS, și a parametrilor cromatici CIELab în extractele hidroetanolice din fructe de măceș, cătină, aronia și tescovină de struguri, fig. 5.1, 5.2 și tab. 5.1. Modificările AA și parametrilor cromatici ai extractelor au fost studiate pentru diferite intervale de pH: 2,3-2,6; 3,5-3,8; 5,4-5,6; 7,0-7,4 și 8,0-8,8 (Cristea și Ghendov-Mosanu, 2020).

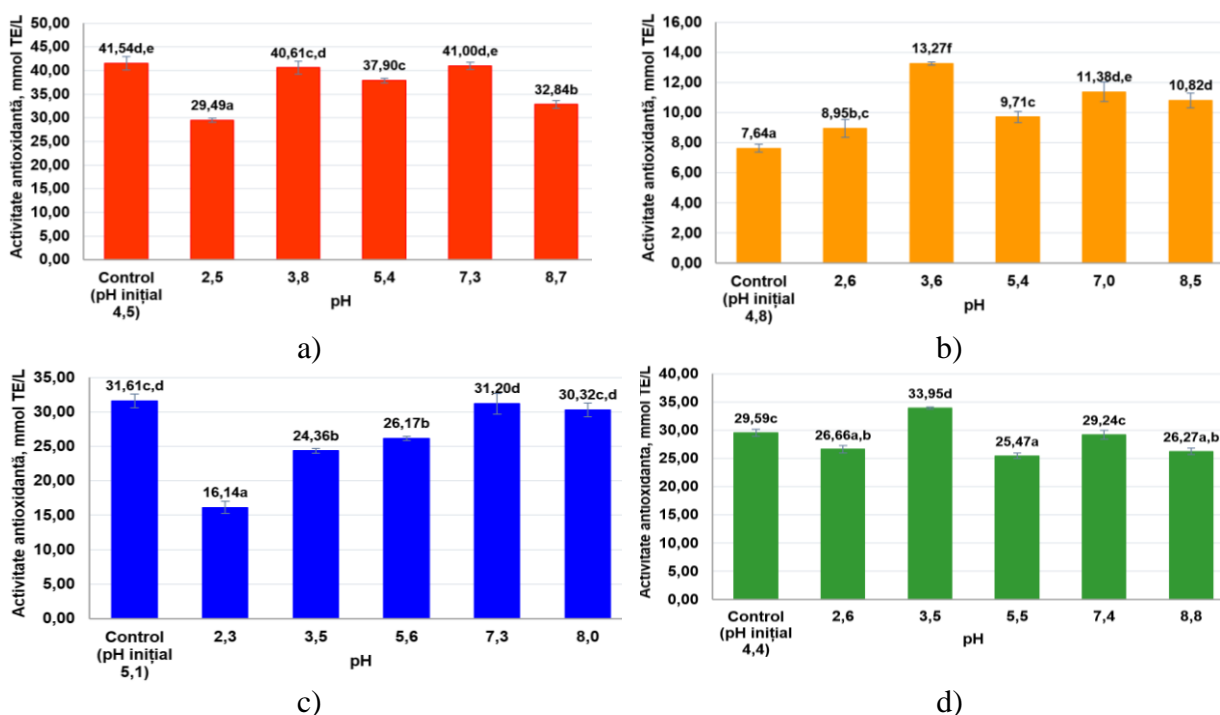


Fig. 5.1. Variația AA în funcție de modificarea pH-ului în extractele vegetale: a) măceș; b) cătină; c) aronia; d) tescovină de struguri

În extractul de măceș modificările esențiale ale AA s-au produs în mediul acid puternic, pH 2,5 și în mediul alcalin, la pH 8,7 cu 29% și cu 21% respectiv, luate în raport cu controlul, fig. 5.1a. În extractul de cătină, cel mai mare salt al AA s-a produs la pH 3,6, constituind 13,27 mmol TE/L, fiind de 1,7 ori mai mare decât în cazul controlului, iar în mediul neutru pH 7,0 și alcalin pH 8,5 s-a mărit de 1,5 ori și 1,4 ori respectiv, fig. 5.1b. În extractele de aronia valorile AA în mediul acid au

scăzut semnificativ în raport cu controlul: la pH 2,3 cu 48,9%, la pH 3,5 cu 23,0% și la pH 5,6 cu 17,2%. Pe de altă parte, în mediul alcalin AA în extractul de aronia nu s-a modificat esențial în comparație cu proba de referință, fig. 5.1c. Datele prezentate în fig. 5.1d demonstrează că evoluția pH de la 2,6 la 8,8 nu a modificat esențial valorile AA în extractele hidroetanolicе de tescovină de struguri în raport cu proba-martor, cu excepția pH 3,5 la care AA a crescut cu 15%.

AA a polifenolilor în extractele vegetale este legată de prezența grupărilor fenolice și de capacitatea lor de donare a electronilor la deprotonare. În condiții pH 7,0-7,4, polifenolii sunt stabilizați grație reacțiilor de polimerizare. În aceste reacții de polimerizare polifenolii pot forma noi părți oxidabile –OH în produsele lor polimerice, rezultând o activitate mai mare de inhibare a radicalilor liberi. În cazul flavonoidelor, mărirea numărului de grupuri libere de -OH contribuie la creșterea AA (Kim și Lee, 2004), iar taninurile polimerizate au proprietăți antioxidante mai mari decât taninurile monomerice (Ariga și Hamano, 1990). Valorile scăzute ale AA în condiții puternic acide în extractele de măceșe și de aronia s-a datorat faptului, că hidrolizarea acidului clorogenic a indus scăderea numărului de cofeoil. În cazul extractului de tescovină de struguri, valoarea scăzută a pH nu a influențat esențial AA, dar a contribuit la stabilitatea antocienilor, din cauza apariției în structura chimică a lor a cationului flavilium, foarte stabil (Castañeda-Ovando și alții, 2009). AA a diferitor extracte vegetale indică o puternică dependență de pH-ul sistemului. Yen și Duh (1993) au raportat, că extractul metanolic din coaja de arahide avea o capacitate antioxidantă mai mare în condiții pH-ului neutru și acid, iar extractele din subproduse de cacao – în condiții de pH bazic (Settharaksa și alții, 2012).

S-a analizat influența pH asupra parametrilor cromatici ai extractelor vegetale după ajustarea pH, tabelul 5.1. Evoluția pH de la 2,5 la 8,7 nu a modificat esențial culoarea extractului de măceșe, cu excepția mediului slab acid (pH 5,4) și alcalin (pH 8,7). În primul caz, reducerea luminozității aprox. cu 10 unități, a condus la întunecarea culorii extractului de măceș. În al doilea caz, au fost influențate a^* (2,4) și b^* (14,2), demonstrând prezența pigmentilor de nuanță roșie și de culoare galbenă respectiv. De asemenea, în acestea condiții a fost influențată C^* (14,4), prin reducerea nuanței gri și îmbunătățirea saturației culorii extractului de măceș. Valoarea unghiului de nuanță H° s-a redus de la $92,8^\circ$ la $80,4^\circ$ și s-a deplasat din cadrantul II trigonometric în cadrul I, în care se atestă culoarea galbenă cu nuanță portocalie.

În cazul cătinii, L^* extractul nu a fost influențat de evoluția pH, cu excepția mediului alcalin care a contribuit la scăderea valorilor a^* , tonurile fiind deplasate spre culoare verde (-7,8) și la ridicarea valorilor b^* , demonstrând prezența pigmentilor galbeni (26,9). În aceste condiții, de asemenea, s-a îmbunătățit C^* (28,0) în extractul de cătină prin reducerea nuanței gri,

iar unghiul de nuanță, care a crescut de la 99° la 106,1°, a demonstrat dominanța culorii galbene, fiind situat în cadranul II trigonometric.

Tabelul 5.1. Dependența parametrilor cromatici CIELab în funcție de evoluția pH-ului în extractele hidroetanolice din materia vegetală*

Parametrii CIELab	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE*
Extract de măceșe						
Control 2,5	97,3±0,0	-0,1±0,01	6,0±0,1	6,0±0,1	91,0±2,4	0,85±0,14
pH=2,5	98,1±0,1	-0,3±0,01	6,2±0,1	6,3±0,1	92,8±0,7	
Control 3,8	96,0±0,1	-0,1±0,01	6,8±0,1	6,8±0,1	90,8±0,3	2,29±0,30
pH=3,8	94,0±3,5	0,1±0,01	7,9±0,2	7,9±0,2	89,3±0,3	
Control 5,4	95,9±0,2	-0,2±0,01	9,1±0,1	9,1±0,1	91,2±4,3	16,30±0,24
pH=5,4	79,6±0,1	0,1±0,01	9,2±0,2	9,2±0,2	89,4±0,8	
Control 7,3	95,9±0,2	-0,2±0,1	9,1±0,1	9,1±0,1	91,3±0,3	1,78±0,33
pH=7,3	95,7±0,5	1,1±0,01	10,3±0,2	10,3±0,1	83,9±0,4	
Control 8,7	96,9±0,1	-0,1±0,01	7,3±0,1	7,3±0,1	91,0±0,7	8,46±1,21
pH=8,7	92,7±1,2	2,4±0,2	14,2±0,6	14,4±0,6	80,4±2,3	
Extract de cătină						
Control 2,6	98,3±0,5	-0,4±0,1	3,2±0,1	3,3±0,1	97,1±2,2	0,75±0,12
pH=2,6	98,7±0,6	-0,6±0,0	3,8±0,5	3,8±0,4	99,0±1,4	
Control 3,6	96,5±2,4	-0,4±0,3	5,6±0,1	5,6±0,0	94,1±0,5	0,60±0,10
pH=3,6	96,5±2,4	-0,4±0,3	6,2±1,6	6,2±1,6	93,7±0,8	
Control 5,4	98,3±0,5	-0,4±0,1	3,2±0,1	3,3±0,1	97,1±2,2	1,58±0,52
pH=5,4	99,6±0,0	-0,5±0,0	2,3±0,1	2,3±0,1	102,3±0,1	
Control 7,0	99,3±0,0	-0,6±0,0	3,0±0,1	3,0±0,1	101,4±0,1	5,14±0,10
pH=7,0	98,9±0,1	-2,4±0,0	7,8±0,1	8,1±0,1	107,1±4,6	
Control 8,5	96,5±2,4	-0,4±0,3	5,6±0,1	5,6±0,1	94,1±0,5	22,55±2,26
pH=8,5	96,2±1,9	-7,8±0,3	26,9±2,2	28,0±2,0	106,1±5,6	
Extract de aronia						
Control 2,3	75,7±0,1	19,1±0,1	8,1±0,1	20,8±0,1	23,0±0,4	18,76±3,61
pH=2,3	74,6±1,0	37,8±3,6	7,0±0,1	38,4±3,6	10,5±0,4	
Control 3,5	65,5±0,1	19,1±0,1	11,3±0,2	22,2±0,2	30,6±0,2	9,61±2,14
pH=3,5	57,2±2,2	23,8±0,5	12,5±0,1	26,9±0,4	27,7±0,7	
Control 5,6	54,4±0,2	35,5±0,1	16,4±0,3	39,1±0,2	24,8±0,1	4,38±1,37
pH=5,6	55,4±0,5	31,5±0,4	17,7±0,2	36,2±0,4	29,3±0,1	
Control 7,3	54,4±0,2	35,5±0,1	16,4±0,3	39,1±0,2	24,8±0,1	17,08±2,23
pH=7,3	45,5±2,4	21,6±0,4	20,8±0,1	30,0±0,4	43,9±0,2	
Control 8,0	67,4±0,3	24,5±0,5	11,5±0,2	27,1±0,5	25,1±0,1	14,51±0,45
pH=8,0	62,0±0,1	11,5±0,1	15,0±0,2	19,0±0,1	52,5±0,2	
Extract de tescovină de struguri						
Control 2,6	86,9±0,8	11,5±0,4	-2,7±0,2	11,8±0,3	346,8±0,5	39,56±3,04
pH=2,6	72,1±2,2	48,1±3,1	-5,3±0,1	48,4±3,1	353,7±0,5	
Control 3,5	83,5±0,1	14,9±0,1	-4,7±0,1	15,6±0,1	342,5±0,1	8,25±5,42
pH=3,5	81,4±4,5	22,2±3,2	-3,6±0,7	22,4±3,2	350,8±0,4	
Control 5,5	74,4±0,8	22,4±0,6	-5,5±0,3	23,0±0,6	346,2±0,9	12,72±0,88
pH=5,5	79,6±0,1	11,7±0,1	-1,0±0,1	11,7±0,1	355,1±1,6	
Control 7,4	74,4±0,8	22,4±0,6	-5,5±0,3	23,0±0,6	346,2±0,9	27,58±0,81
pH=7,4	77,2±0,1	-0,7±0,2	9,3±0,3	9,3±0,3	94,3±1,02	
Control 8,8	83,5±0,1	14,9±0,1	-4,7±0,1	15,6±0,1	342,5±0,1	26,62±0,41
pH=8,8	81,3±0,2	-3,2±0,1	14,7±0,5	15,1±0,4	102,3±0,3	

*rezultatele sunt prezentate ca medie±abatere standard

Mediul slab acid - pH 5,6 și neutru - pH 7,3 a redus valorile a L* ale extractului de aronia până la 55,4 și 45,5 respectiv, iar în rezultat culoarea extractelor s-a întunecat. În aceleași condiții, valorile a* au scăzut până la 31,5 și 12,6 respectiv, datorită reducerii pigmentilor de culoare roșie, iar b* s-a îmbunătățit până la 17,7 și 20,8 respectiv, demonstrând deplasarea culorii spre tonul galben. În mediu puternic acid - pH 2,3, se atestă îmbunătățirea esențială a componentei a*, valoarea fiind 37,8, datorită stabilizării cationului flavilium de culoarea roșie. Alt parametru care a fost îmbunătățit în aceste condiții este cromaticitatea C* 38,4, care demonstrează creșterea saturației culorii extractului. Valoarea H° 10,5° se află în cadranul I trigonometric, demonstrând dominanța culorii roșii, fig. 5.2a. În mediul alcalin, la pH 8, în extractul de aronia se atestă reducerea tonului roșu a* (11,5) și sporirea pigmentilor de culoarea galbenă b* (15,0). Modificarea acestor parametri cromatici a condus la scăderea valorii C* (19,0), s-a observat reducerea intensității culorii. Valoarea H° 52,5°, aflându-se în cadranul I trigonometric, demonstrează deplasarea culorii extractului spre portocaliu, fig. 5.2a.

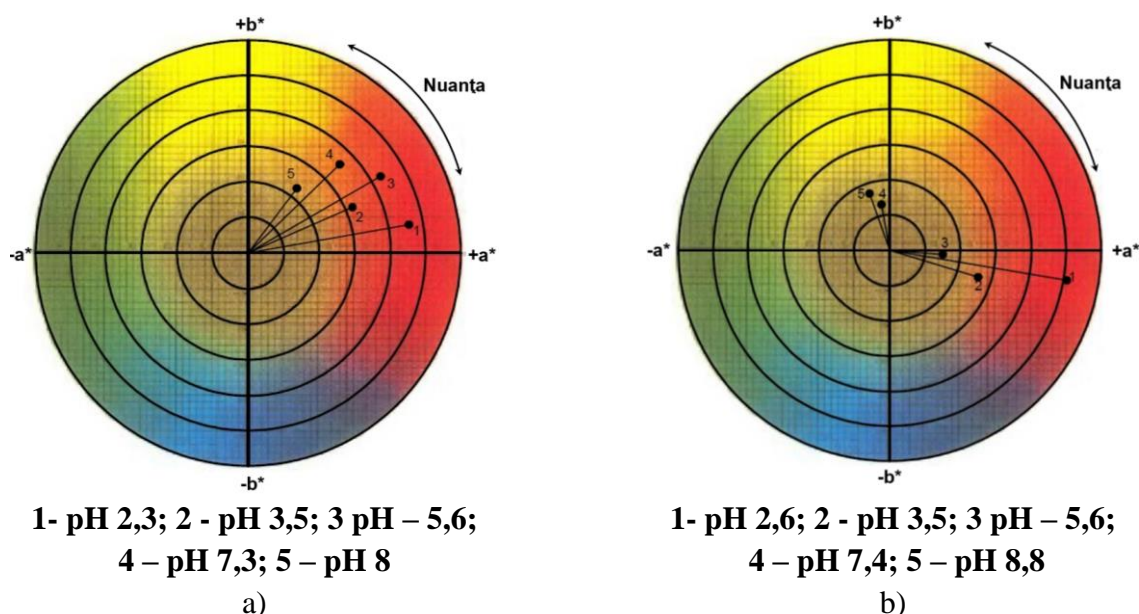


Fig. 5.2. Reprezentarea nuanței culorilor ai extractelor vegetale din fructe de aronia (a) și de tescovină de struguri (b) la modificarea pH-ului

În cazul extractului de tescovină, mediul puternic acid pH 2,5 a contribuit la scăderea valorii L* până la 72,1 și a îmbunătățit semnificativ nuanța roșie a* 48,1 datorită antocienilor, care având o structură cationică flavilium cu un atom de oxigen încărcat sunt stabiliți în prezența cationilor de H⁺. De asemenea, au scăzut valorile componente b* până la (-5,3), demonstrând prezența pigmentilor de culoarea albastră. În aceste condiții componenta C* a extractului de tescovină are valoare sporită - 48,4, demonstrând saturația culorii. H° a extractului se află în cadranul IV trigonometric, demonstrând dominanța culorii roșii, fig. 5.2b. La creșterea pH până la mediul bazic L* s-a modificat neesențial. În aceste condiții, s-a redus valoarea componente a* și deja valorile

sunt negative, din cauza deplasării tonurilor spre culoarea verde, iar valoarea componentei b^* a crescut până la 14,7, demonstrând dominanța culorii galbene, din cauza degradării antocienilor. Valorile C^* atestă prezența nuanței gri și saturația redusă a culorii extractului. $H^\circ 102,3^\circ$ se află în cadranul II trigonometric, în care predomină culoarea galbenă, fig. 5.2b.

Cum s-a menționat mai sus, la pH scăzut (2,3-2,6), culoarea antocienilor este roșie (AH^+), pe măsură ce valorile pH-ului cresc, antocienii pot suferi modificările după două căi posibile: deprotonare cu formarea compusului chinoidal de culoarea purpurie (A) sau hidratare, cu obținerea calconului incolor (C), fig. 5.3.

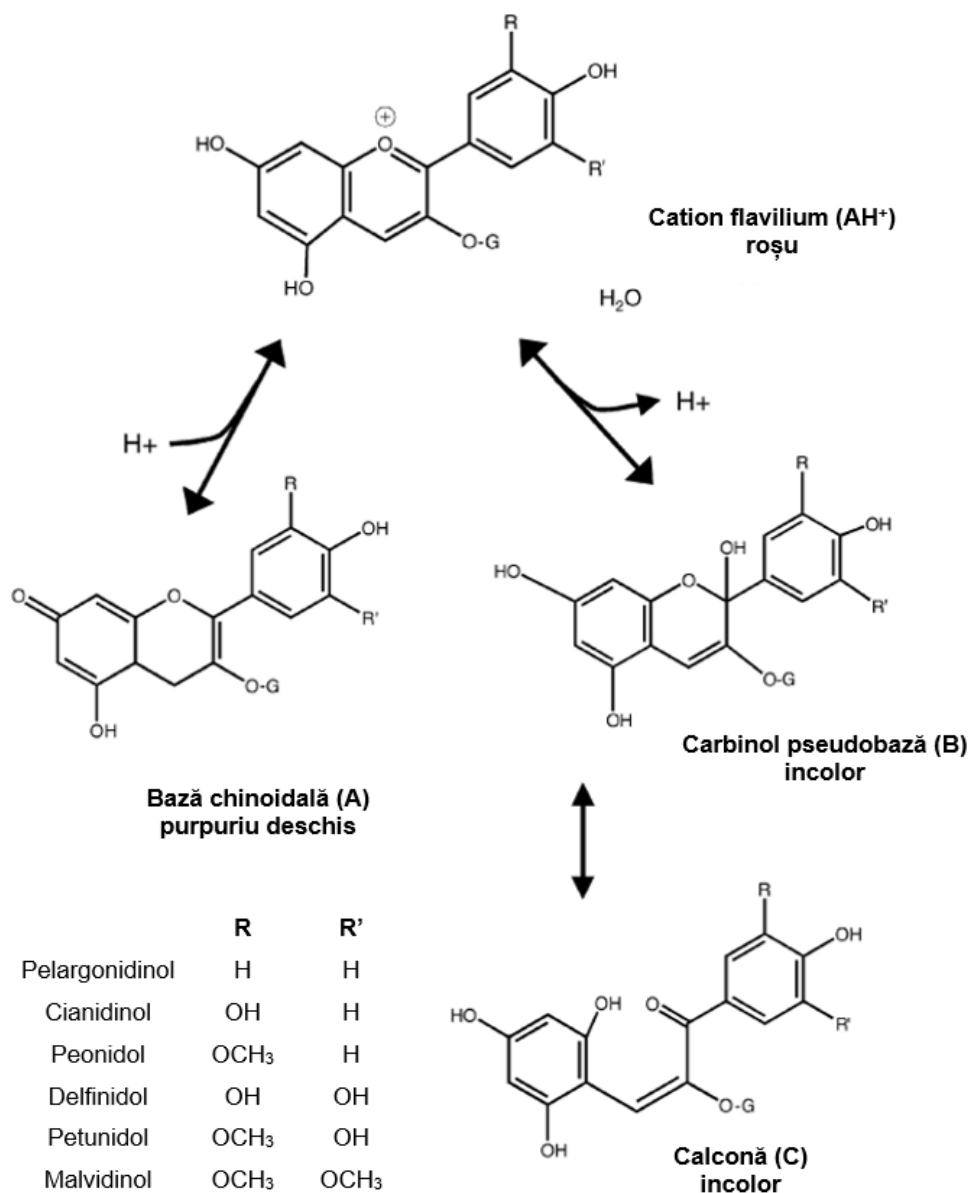


Fig. 5.3. Influența pH asupra structurii și culorii a antocienilor

Creșterea pH de la 2,6 la 8,8 diminuează probabilitatea tranzițiilor $\pi - \pi^*$ și p orbitalii din moleculele antocienilor se extind, formând un sistem conjugat. Modificarea culorii antocienilor de

la roșu în mediu acid la incolor în mediu alcalin este asociată atât cu creșterea structurii de rezonanță, cât și cu formarea unei structuri plane, care permite electronilor π să se răspândească mai uniform pe moleculă.

În tabelul 5.1 sunt prezentate valorile diferenței globale a culorii ΔE^* a extractelor vegetale la diferite valori pH ale mediului. Pentru analiza datelor obținute s-a acceptat, ca pragul de perceptibilitate pentru diferențele colorimetrice a extractelor să fie $\Delta E^* > 5$ (Cristea și alții, 2018). În extractele de măceșe, la pH 5,4 și 8,7, valorile ΔE^* sunt 16,3 și 8,46 respectiv. În extractele de cătină, mediul neutru și alcalin au modificat esențial culoarea probei, ΔE^* fiind 5,14 și 22,55. În extractele de aronia, modificările esențiale ale culorii s-au depistat în mediul puternic acid, neutru și alcalin, valorile ΔE^* sunt 18,76; 17,08 și 14,51 respectiv. În cazul tescovinei, la toate valorile a pH s-a observat modificarea culorii extractului, în special la pH 2,6, pH 7,4 și pH 8,8, valorile ΔE^* fiind 39,56; 27,58 și 26,62 respectiv.

Pentru a stabili influența pH asupra parametrilor CIELab și AA s-a apelat la analiza informațională, rezultatele fiind prezentate în fig. 5.4.

În cazul extractelor de cătină cea mai mare influență pH o are asupra H° (0,573 biți), urmată, la mare diferență, de cea asupra parametrului L^* și AA (influențe egale, cu 0,086 biți). Cele mai mici influențe (și egale) pH le are asupra a^* , b^* , C^* și ΔE^* (0,018 biți). Din fig. 5.4a se mai constată că între $a^* - C^*$ și $b^* - C^*$ există interdependențe mai mari chiar decât influențele pH asupra acestora, informația mutuală (influențe egale, cu 0,400 biți), fig. 5.4a.

Graful din fig. 5.4b demonstrează că la extractele de măceșe, cele mai mari influențe și egale pH le are asupra a^* , b^* , C^* și H° (0,191 biți), urmate, de cea asupra AA (0,086 biți), iar cele mai mici - asupra L^* și ΔE^* (influențe egale, cu 0,018 biți). În plus, se atestă prezența interdependențelor mari și egale între $a^* - C^*$, $b^* - C^*$ și $a^* - H^\circ$, $b^* - H^\circ$ (0,573 biți) chiar dacă influențele pH asupra acestor parametri a fost redusă.

În cazul extractelor de aronia cea mai mare influența pH o are asupra b^* (0,573 biți), urmată de cea asupra H° și C^* (influențe egale, cu 0,191 biți), asupra ΔE^* și AA (influențe egale, cu 0,123 biți). Cele mai mici influențe și egale pH le are asupra L^* și a^* (0,086 biți), fig. 5.4c

Graful din fig. 5.4d pentru extractul de tescovină prezintă că cele mai mari influențe ale pH asupra b^* și H° (0,191 biți), urmate de L^* , C^* , a^* și AA (0,123 biți). Cea mai mică influență o are asupra ΔE^* (0,086 biți). Din graf se mai observă că există interdependențe, între $b^* - H^\circ$ este cea mai accentuată (0,573 biți), fiind este urmată de $a^* - C^*$ (0,400 biți).

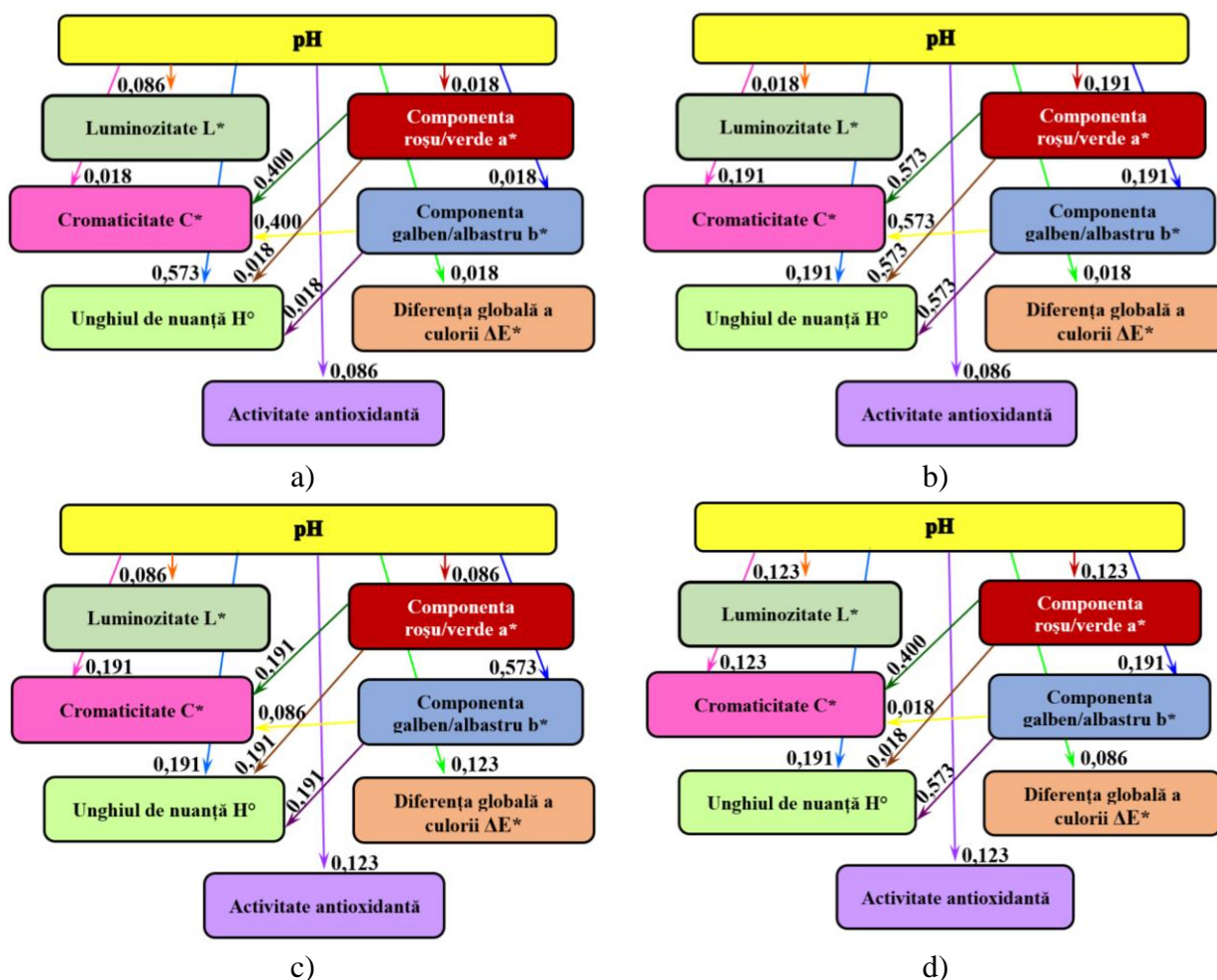


Fig. 5.4. Analiza informațională privind influența pH asupra parametrilor CIELab și AA în extractele vegetale: a) cătină; b) măceșe; c) aronia; d) tescovină de struguri

Rezultatele obținute în cadrul acestor cercetări atestă că se poate prezice modificările culorii extractelor în funcție de pH al mediului, știind structura chimică a pigmentilor. Este important de luat în considerare schimbările de culoare în timpul procesării alimentelor și de a ține cont de interacțiunile complexe din interiorul matricei alimentare.

5.2 Efectul ionilor metalici din alimente asupra stabilizării culorii și activității antioxidante ai extractelor vegetale din fructe de aronia și tescovina de struguri

Multiple surse bibliografice atestă că ionii metalici au capacitatea de stabilizare a extractelor vegetale de antocieni (Sigurdson și alții, 2016; Cortez și alții, 2017). Numai antocieni precum cianidinolul, delphinidolul și petunidolul sunt capabili de chelarea metalelor, deoarece au mai mult de o grupare hidroxil liberă în inelul croman. Starea de oxidare a ionilor metalici joacă un rol crucial în formarea complexelor antocieni-metal (Tachibana și alții 2014). Complexarea antocienilor cu ionii metalici poate conduce la creșterea intensității culorii, producând o deplasare hipercromică, dar poate schimba culoarea roșie spre albastru printr-o deplasare batocromică,

contribuind la stabilizarea culorii (Jorjong și alții, 2015; Cristea și alții, 2017). În acest context s-a cercetat efectul ionilor metalici Na^+ , K^+ și Ca^{2+} la concentrații de 0,001 M, 0,01 M și 0,1 M asupra stabilizării culorii, evaluate prin parametrii cromatici CIELab și AA a extractelor de aronia și tescovină de struguri, tab. 5.2 și fig. 5.5, 5.6.

Tabelul 5.2 Efectul ionilor metalici K^+ , Na^+ și Ca^{2+} la diferite concentrații asupra parametrilor cromatici CIELab ai extractelor hidroalcoolice vegetale*

Parametrii CIELab	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE^*
Extract de aronia						
Control	42,36±0,13	41,79±0,74	24,90±1,29	48,65±2,08	30,8±0,1	-
K^+ 0,001 M	45,85±0,37	38,64±0,34	21,01±0,27	43,98±0,45	28,5±0,1	6,10±1,12
K^+ 0,01 M	44,75±1,31	38,40±0,25	21,05±0,19	43,80±0,16	28,7±0,3	5,66±1,69
K^+ 0,1 M	46,16±0,07	41,11±0,21	25,15±0,36	48,20±0,36	31,5±0,2	3,87±1,07
Na^+ 0,001 M	43,91±0,52	41,00±0,34	22,78±0,21	46,90±0,30	29,1±0,2	2,74±1,22
Na^+ 0,01 M	44,05±0,51	42,39±1,54	22,93±0,10	48,20±1,32	28,4±0,8	2,66±1,48
Na^+ 0,1 M	43,95±0,54	41,17±0,54	22,52±0,34	46,93±0,62	28,7±0,1	2,93±1,05
Ca^{2+} 0,001 M	44,41±0,40	40,71±0,20	22,73±0,04	46,62±0,19	29,2±0,1	3,17±1,39
Ca^{2+} 0,01 M	44,29±0,25	41,46±0,48	22,71±0,09	47,27±0,41	28,7±0,3	2,94±1,23
Ca^{2+} 0,1 M	42,35±0,15	45,01±0,23	23,48±0,04	50,77±0,21	27,5±0,1	3,52±1,35
Extract de tescovină de struguri						
Control	65,60±0,12	30,00±0,19	-7,14±0,09	30,84±0,16	346,6±0,8	-
K^+ 0,001 M	68,96±0,68	27,89±0,81	-5,75±0,5	28,48±0,88	348,4±0,3	4,20±0,93
K^+ 0,01 M	68,52±0,15	29,54±0,52	-6,29±0,22	30,21±0,55	348,0±0,9	3,08±0,36
K^+ 0,1 M	67,27±0,20	32,44±0,47	-7,23±0,10	33,24±0,48	347,4±0,1	2,96±0,29
Na^+ 0,001 M	65,76±0,14	31,61±0,33	-7,66±0,18	32,52±0,35	346,4±0,9	1,70±0,17
Na^+ 0,01 M	65,79±0,52	31,95±0,37	-7,81±0,21	32,89±0,40	346,3±0,7	2,07±0,45
Na^+ 0,1 M	65,88±0,10	35,99±0,28	-9,18±0,10	37,14±0,30	345,7±0,1	6,33±0,09
Ca^{2+} 0,001 M ¹	59,82±2,68	45,55±6,70	-9,80±0,88	46,60±6,74	347,8±0,3	16,80±7,03
Ca^{2+} 0,01 M ²	51,59±0,72	64,65±1,15	-9,40±0,42	65,33±1,08	351,7±0,4	37,44±1,79
Ca^{2+} 0,1 M ³	47,46±0,94	69,00±0,19	-6,25±1,07	69,29±0,16	355,0±2,1	43,02±1,28

¹pH=4,1±0,1 determinat în extract după adăugarea Ca^{2+} ; ²pH=3,7±0,1 determinat în extract după adăugarea Ca^{2+} ; ³pH=3,2±0,1 determinat în extract după adăugarea Ca^{2+} ; *rezultatele sunt prezentate ca medie±abatere standard.

Rezultatele din tab. 5.2. rezumă că ionii metalici, potențial prezenți în medii alimentare - K^+ , Na^+ și Ca^{2+} la anumite concentrații contribuie la modificarea parametrilor cromatici ai extractelor de aronia și tescovină de struguri. În cazul extractelor de aronia prezența ionilor de K^+ în intervalul concentrațiilor de la 0,001M până la 0,1M a condus la îmbunătățirea L*, valoarea maximă fiind 46,16 (0,1M) și la deschiderea culorii extractului. În raport cu proba-control, valorile a* au scăzut din cauza reducerii conținutului de pigmenți de culoare roșie 38,40 (0,01M), iar la concentrații de 0,001M și 0,01M valorile b* demonstrează scăderea pigmenților de culoare galbenă, 21,01 și 21,05 respectiv. De asemenea, concentrațiile reduse de K^+ au avut impact asupra C*, valorile au scăzut fiind 43,98 (0,001M) și 43,80 (0,01M), astfel s-a redus

saturația culorii extractelor. Efectul ionilor de Na^+ asupra modificării culorii extractelor de aronia s-a demonstrat prin ΔE^* , valorile fiind 6,10 (0,001M) și 5,66 (0,01M), luând în considerare că pragul de perceptibilitate pentru diferențele colorimetrice este $\Delta E^* > 5$. În cazul ionilor de Na^+ în concentrații 0,001M – 0,1M în extractele de aronia au sporit valorile L^* (43,91 - 44,05) și s-au redus valorile componentei b^* (22,52 - 22,93). Valorile ΔE^* demonstrează că modificarea culorii extractelor este neînsemnată în raport cu controlul. Ionii de Ca^{2+} la concentrație de 0,1M au avut cel mai semnificativ efect asupra parametrilor cromatici ai extractelor de aronia prin creșterea valorii parametrului a^* (45,01), C^* până la 50,77 și scăderea H° până la 27,5°. Totuși, ionii de Ca^{2+} nu au modificat vizibil culoarea extractelor în raport cu controlul, deoarece valorile ΔE^* sunt mai mici decât pragul de perceptibilitate ($\Delta E^* > 5$), tab. 5.2.

În cazul extractelor de tescovină de struguri, influența semnificativă a ionilor de K^+ asupra parametrilor cromatici s-a demonstrat la concentrația de 0,001 M. Comparând valorile parametrilor cromatici la acțiunea ionilor de K^+ , Na^+ și Ca^{2+} la diferite concentrații s-a constatat, ca ionii K^+ (0,001M) au contribuit la deschiderea culorii extractului de tescovină, valoarea L^* fiind 68,96. În aceste condiții se atestă reducerea tonului roșu a^* (27,89) și tonului albastru b^* (-5,75), valorii C^* (28,48) și creșterea H° (348,4°). Toate aceste schimbări ale parametrilor cromatici ai extractelor de tescovină au influențat valoarea ΔE^* 4,2, dar pragul de perceptibilitate a diferențelor colorimetrice a extractelor nu a fost atins.

Modificările culorii extractului de tescovină au fost obținute în prezența ionilor de Na^+ la concentrația de 0,1M, fiind ameliorată nuanța roșie a^* 35,99, nuanța albastră b^* (-9,18) și C^* 37,14, iar H° a scăzut până la 345,7°. Valoarea ΔE^* a constituit 6,33, demonstrând modificarea vizibilă a culorii extractului în raport cu proba-martor.

Ionii de Ca^{2+} la concentrații 0,001M, 0,01M și 0,1M au avut cel mai important efect asupra parametrilor cromatici CIELab în extractele de tescovină de struguri. S-a evidențiat o dependență directă dintre creșterea concentrației ionilor de Ca^{2+} și efectul îmbunătățirii culorii extractelor de tescovină, fig. 5.5. Rezultatele din tab. 5.2 atestă scăderea valorilor L^* de la 59,82 (0,001M) până la 47,46 (0,1M) și întunecarea culorii extractelor de tescovină. S-a evidențiat îmbunătățirea nuanței roșie a^* de la 45,55 până la 69,00, iar nuanța albastră b^* s-a redus de la -9,80 până la -6,25. Valorile C^* atestă influența esențială asupra saturației culorii extractului de tescovină, iar valorile H° au demonstrat dominanța culorii roșii, fig. 5.5. Influența ionilor de Ca^{2+} asupra culorii extractului în raport cu controlul s-a demonstrat prin valorile ΔE^* , 16,80 (0,001M), 37,44 (0,01M) și 43,02 (0,1M), acestea fiind mult mai mari decât pragul de perceptibilitate ($\Delta E^* > 5$).

Ameliorarea culorii extractului de tescovină s-a datorat probabil procesului de polimerizare a compușilor fenolici și complexării antocienilor cu ioni metalici (Mei și alții, 2014). De asemenea, s-a evidențiat faptul că mărirea concentrației ionilor de Ca^{2+} de la 0,001M până la 0,1M a condus la scăderea treptată a pH-ului în extractele de tescovină de la 4,1 până la 3,2, contribuind la stabilizarea ionului de flaviliu în mediul acid. Procedul de stabilizare a culorii extractului de tescovină de struguri a fost brevetat (Cristea și alții, 2015a).

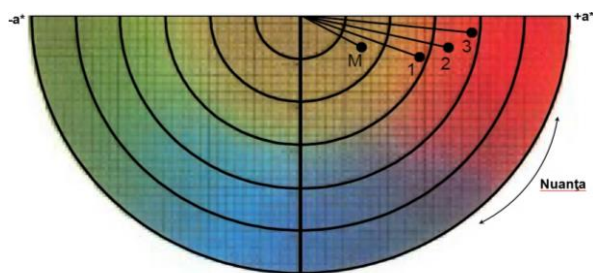


Fig. 5.5. Reprezentarea nuanței culorilor ai extractelor din tescovina de struguri la diferite concentrații ionilor metalice Ca^{2+} : M - proba-control; 1 - Ca^{2+} 0,001 M; 2 - Ca^{2+} 0,01 M; 3 - Ca^{2+} 0,1 M

Cercetările realizate au demonstrat, că ioni metalici acționează diferit asupra stabilității antocienilor. Acest fenomen este legat, probabil, de proprietățile structurii hidroxilice în poziția orto-a antocienilor. Xiao și Wang (2012) au raportat că ioni metalici de Na^+ și concentrații reduse de K^+ afectează slab și parțial stabilitatea antocienilor, iar Ca^{2+} ar putea să reducă absorbția antocienilor în extractele de porumb purpuriu. Mei și colab. (2014) au observat că ioni de K^+ și Ca^{2+} nu au prezentat niciun efect evident asupra absorbției antocianinei în extractele de porumb purpuriu. Castañeda-Ovando și colab. (2009) au evaluat efectul ionilor de Ca^{2+} asupra stabilității antocienilor, demonstrând că aceștia sunt capabili să complexeze și să stabilizeze cianidinolul în conformitate cu constantele de stabilitate estimate prin electroforeză capilară. Chen și colab. (2019) au demonstrat că utilizarea concentrațiilor mari de NaCl (<500 mM) nu stabilizează culoarea extractului de antocieni din ridichea roșie.

Figura 5.6. demonstrează influența diferitor concentrații a ionilor metalici Na^+ , K^+ și Ca^{2+} asupra AA, determinate prin testul ABTS, în extractele vegetale din fructe de aronia și tescovina de struguri.

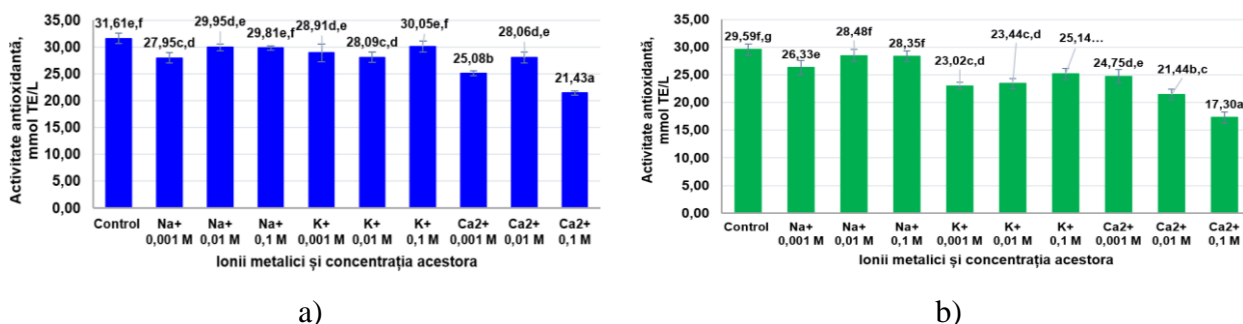


Fig. 5.6 Efectul ionilor metalici de Na^+ , K^+ și Ca^{2+} la diferite concentrații asupra AA în extractele hidroalcoolice: a) de aronia; b) de tescovina de struguri

În extractele de aronia, adăugarea ionilor metalici la concentrații 0,001M, 0,01M și 0,1M nu a influențat semnificativ AA, cu excepția ionilor de Ca^{2+} . La cea mai mare concentrație de ioni de Ca^{2+} (0,1M), AA s-a redus cu 32,2% în raport cu controlul. În extractele de tescovină de struguri, s-a observat o dependență directă dintre scăderea AA și mărirea concentrației ionilor metalici de Ca^{2+} , valorile fiind respectiv 24,75 mmolTE/L (0,001M), 21,44 mmolTE/L (0,01M) și 17,30 mmolTE/L (0,1M). În cazul ionilor de Na^+ , K^+ asemenea dependență nu a fost remarcată. Probabil, complexarea între antocieni sau derivații flavonoidelor cu ioni metalici contribuie la reducerea AA a compușilor bioactivi, deoarece atomii de oxigen fiind fixați de ionul metalic nu mai sunt disponibili pentru reacțiile de oxidare (Castañeda-Ovando și alții, 2009).

Stabilizarea chimică a pigmentilor naturali de culoare roșie în extractele din fructe de aronia și tescovină de struguri este necesară pentru aplicarea lor în formularea alimentelor, acesta fiind o alternativă importantă pentru substituirea coloranților sintetici.

5.3. Activitatea microbiostatică a materiei vegetale asupra microorganismelor patogene

O preocupare importantă pentru sănătatea publică sunt toxiinfecțiile alimentare, care rezultă din consumul de alimente contaminate cu bacterii patogene și/sau toxinele acestora. FAO/OMS a raportat că îmbolnăvirile din cauza alimentelor contaminate prezintă o problemă de sănătate extrem de răspândită în lume și o cauză importantă a reducerii productivității economice (Quinlan, 2013). *Staphylococcus aureus* și *Escherichia coli* prezintă cele mai frecvente cauze ale îmbolnăvirilor în masă a populației, cauzate de alimente contaminate (Adley și Ryan, 2016). *Klebsiella pneumoniae* aparține familiei *Enterobacteriaceae* și prezintă un patogen, responsabil pentru infecțiile nosocomiale, urinare, a tractului respirator și a infecțiilor sângelui, fiind responsabil pentru mai mult de 70% din infecții, contaminarea fiind posibilă în urma manipulării alimentelor (Li și alții, 2014). În acest context, identificarea și evaluarea agenților antimicrobieni, capabili de a inhiba dezvoltarea acestor bacterii patogene din alimente, cu scopul asigurării consumatorilor cu produse alimentare sigure și sănătoase, este relevantă. Scopul cercetărilor a fost investigarea activității antimicrobiene (AAM), determinarea concentrației minime inhibitorie (CMI), concentrației minime bactericide (CMB) și efectului bactericid a pudrelor din fructe de cătină, măceșe, păducel, aronia și tescovină de struguri asupra microorganismelor patogene Gram-pozitive - *Staphylococcus aureus* și Gram-negative: *Escherichia coli* și *Klebsiella pneumoniae*.

În tabelul 5.3 sunt prezentate rezultatele privind AAM a pudrelor vegetale din fructe de pădure și din tescovină de struguri.

Tabelul 5.3. Activitatea antimicrobiană a pudrelor vegetale asupra microorganismelor patogene*

Pudră vegetală	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 13883
	Diametrul zonei de inhibiție completă a creșterii, mm		
Cătina	22±1	18±1	17±1
Măceșe	16±1	10±1	9±1
Aronia	10±1	7±1	7±1
Păducel	10±1	8±1	7±1
Tescovină de struguri	11±1	9±1	7±1

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard

În urma testărilor efectuate s-a constatat că pudrele vegetale au realizat o AAM de diferit nivel față de toate microorganismele patogene cercetate. Pudrele din cătina au avut o AAM mai pronunțată față de microorganismele Gram-pozitive și Gram-negative, în comparație cu alte pudrele vegetale. Diametrul zonei de inhibiție a constituit 22 mm pentru *S. aureus*, 18 mm pentru *E. coli* și 17 mm pentru *K. pneumoniae*. Pudrele de măceșe au realizat AAM pronunțată față de *S. aureus*, diametrul zonei de inhibiție fiind 16 mm, iar față *E. coli* și *K. pneumoniae*, AAM a fost mai redusă, diametrele zonelor de inhibiție fiind 10 mm și 9 mm respectiv. Pudrele vegetale din aronia, păducel și tescovina de struguri au manifestat AAM slabă față de microorganismele testate (Ghendov-Moșanu și alții, 2018c, 2019d).

Potențialul antimicrobian a pudrelor vegetale, probabil, se atribuie conținutului de compuși polifenolici, în special derivațiilor de quercetină și acidului galic. AAM ale polifenolilor poate implica diverse mecanisme, și anume destabilizarea și permeabilizarea membranei citoplasmatică și inhibarea enzimei de către produsele oxidate, posibil prin reacția cu grupări sulfhidril sau prin interacțiuni mai nespecifice cu proteinele, cu formarea chinonelor reactive care pot reacționa cu aminoacizii și cu proteinele, inhibând sinteza acizilor nucleici atât a bacteriilor Gram-negative, cât și a celor Gram-pozitive (Cushnie și alții, 2006). Acidul galic poate modifica hidrofobia bacteriană, în timp ce quercetina conduce la bacteriostaza prin deteriorarea pereților și a membranelor celulare (Borges și alții, 2013; Wang și alții, 2018). Wang și colab. (2018) au studiat efectele quercetinei asupra ultrastructurii peretelui celular al *E. coli* și *S. aureus*. S-a demonstrat că *E. coli* tratată cu quercetină prezintă o membrană celulară deteriorată, densitatea endochilemului a fost inegală, conținutul citoplasmatic s-a scurs și cavitația celulară a fost evidentă. În cazul *S. aureus* tratată cu quercetină, pilii extracelulari au fost aruncați, membrana celulară a fost deteriorată, densitatea endochilemului a fost neuniformă, liza cromatinei și cavitația regiunii nucleare au fost vizibile. Activitatea β-galactozidazei și concentrațiile proteinelor solubile în *E. coli* și *S. aureus* au crescut semnificativ odată cu creșterea concentrațiilor de quercetină. Modificările activității β-galactozidazei

și concentrației proteinelor solubile a bacteriei testate au arătat, că permeabilitatea membranei celulare a fost afectată de quercetină.

CMI, CMB și efectul bactericid al pudrelor vegetale analizate asupra microorganismelor patogene, capabile să provoace contaminarea produselor alimentare sunt prezentate în tabelul 5.4. S-a demonstrat, că *S. aureus* manifestă o sensibilitate importantă față de toate pudrele studiate, având diferit nivel de AAM. Pudra de cătină a avut cele mai mici valori ale CMI și CMB, de 1,95 mg/mL și 3,90 mg/mL respectiv, fiind urmată de pudra de măceșe cu valorile CMI și CMB – 3,91 mg/mL și 7,81 mg/mL respectiv. Pudra de păducel, în comparație cu alte probe, a avut cele mai mari valori ale CMI și CMB, de 41,66 mg/mL și 83,88 mg/mL respectiv. *E. coli* a prezentat rezistență la pudra de aronia, iar *K. pneumoniae* a manifestat rezistență la pudrele de aronia, păducel și tescovină de struguri. Pudrele de cătină și de măceșe au manifestat efect bactericid împotriva tuturor microorganismelor patogene studiate; pudrele de păducel și de tescovină de struguri împotriva *S. aureus* și *E. coli*, iar pudra de aronia este activă numai împotriva *S. aureus*.

Tabelul 5.4. CMI, CMB și efectul bactericid a pudrelor vegetale asupra microorganismelor patogene*

Microorganisme patogene	CMI, mg/mL	CMB, mg/mL	CMB/CMI	Efect bactericid
Pudră de cătină				
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	1,95±0,12	3,90±0,23	2	+
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	7,81±0,37	15,6±0,7	2	+
<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 13883	15,60±0,50	31,25±1,25	2	+
Pudră de măceșe				
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	3,91±0,15	7,81±0,21	2	+
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	31,25±0,98	62,50±1,80	2	+
<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 13883	62,50±2,10	125±5	2	+
Pudră de aronia				
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	15,63±0,37	31,25±0,62	2	+
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	-**	-	-	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 13883	-	-	-	-
Pudră de păducel				
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	41,66±1,35	83,33±2,47	2	+
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	62,50±2,20	125±5	2	+
<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 13883	-	-	-	-
Pudră de tescovină de struguri				
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	7,81±0,19	15,62±0,41	2	+
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	62,50±1,57	125±5	2	+
<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 13883	-	-	-	-

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; **"-"- nu a manifestat efect bactericid

Sensibilitatea microorganismelor patogene față de pudrele vegetale se poate datora structurii peretelui celular și membranei exterioare. Bacteriile Gram-pozitive (*S. aureus*) sunt mai sensibile la acțiunea pudrelor vegetale decât bacteriile Gram-negative (*E. coli* și *K. pneumoniae*) (Cowan, 1999).

Acest fenomen poate fi explicat prin diferențele semnificative în straturile exterioare ale bacteriilor Gram-pozitive. Permeabilitatea peretelui celular al microorganismelor Gram-negative este redusă datorită nivelului ridicat de fosfolipide în peretele celular, comparativ cu bacteriile Gram-pozitive. În același timp, bacteriile Gram-negative au o membrană exterioară și un spațiu periplasmic, care nu se regăsesc în bacterii Gram-pozitive (Lopez și alții, 2005). Rezistența bacteriilor Gram-negative față de substanțele antibacteriene este legată de suprafața hidrofilă a membranei lor exterioare, care constă din molecule de lipopolizaharidă. Moleculele de lipopolizaharidă prezintă o barieră pentru penetrarea numeroaselor molecule antibacteriene și sunt asociate cu enzimele din spațiul periplasmic, capabile să rupă moleculele introduse din exterior (Nikaido, 1996). În fig. 5.7 - 5.9 se prezintă AAM a diferitor tipuri de pudre vegetale asupra tulpinilor microorganismelor patogene de *S. aureus*., *E. coli* și *K. pneumonia*.

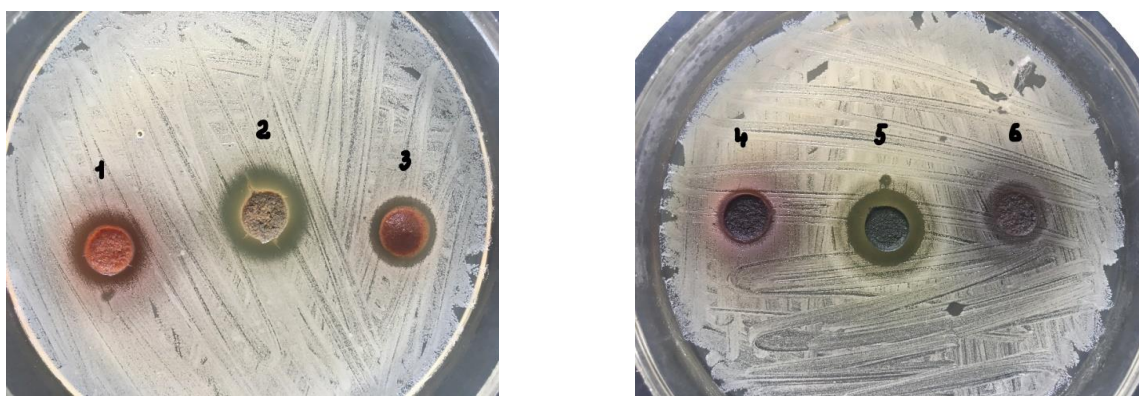


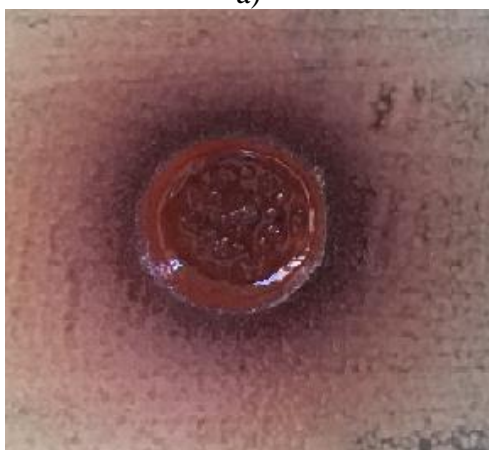
Fig. 5.7. Activitatea antimicrobiană a diferitor tipuri de pudră vegetală asupra tulpinii de *S. aureus*: 1- păducel; 3- măceșe; 4 - aronia; 5- cătină; 6- tescovină de struguri

Criste și colab., 2020 au analizat activitatea antimicrobiană a extractelor din frunze și din fructe de cătină asupra *S. aureus*, *B. cereus* și *P. aeruginosa*, demonstrând ca extractele din fructe au manifestat activitate mai slabă decât extractele din frunze. Tulpina *P. aeruginosa* a prezentat o sensibilitate puțin mai mare față de extracte decât *S. aureus*, iar *B. cereus* a prezentat cea mai mare rezistență la extractele din fructe de cătină. Efectul antibacterian a diferitor specii de măceș (*R. canina*, *R. rugosa* și *R. damascena*) a fost investigat împotriva tulpinilor de bacterii Gram-pozitive și Gram-negative. S-a confirmat prezența compușilor antimicrobieni în diferite părți ale plantei, în flori, semințe și fructe de măceș (Mármol și alții, 2017). Rezultatele obținute de Olech și colab. (2016) atestă existența unei corelații dintre conținutul de polifenoli, capacitatea antioxidantă și potențialul antibacterian al extractelor de măceșe. Zhang și colab. (2020) au demonstrat că extractele din fructe de păducel prezintă cel mai puternic potențial antibacterian împotriva bacteriilor *S. aureus*. Ei presupun, că acțiunea antimicrobiană a extractului de păducel asupra *S. aureus* s-a manifestat prin deteriorarea peretelui celular și a integrității membranei celulare,

inhibând activitatea enzimelor intracelulare și crescând numărul de specii reactive de oxigen. Este posibil, de asemenea, schimbarea expresiei genelor asociate și inducerea apoi a apoptozei *S. aureus*. În plus, s-a demonstrat că AAM a extractului de păducel împotriva *S. aureus* a fost eficientă și în matricea alimentară (lapte integral).

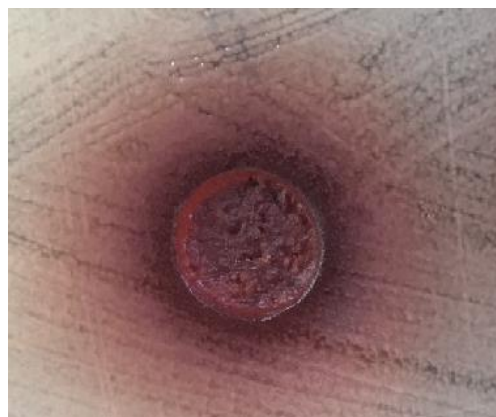


a)

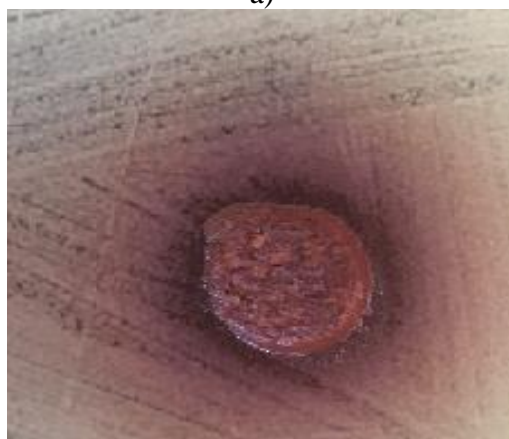


b)

Fig. 5.8. Activitatea antimicrobiană a pudrei de măceșe asupra tilpiniilor de *Escherichia coli* (a) și *Klebsiella pneumonia* (b)



a)



b)

Fig. 5.9. Activitatea antimicrobiană a pudrei de păducel asupra tilpiniilor de *Escherichia coli* (a) și *Klebsiella pneumonia* (b)

Un alt studiu a dezvăluit AAM a extractelor din fructe de aronie asupra *B. cereus*, *E. coli*, *P. aeruginosa* și *S. aureus*. Rezultatele obținute atestă că bacteriile Gram-pozitive sunt mai sensibile la extractele de aronie în comparație cu bacteriile Gram-negative. Este posibil ca un astfel de efect să fie cauzat de antocieni (Cisowska și alții, 2011). Extractele din tescovină și semințele de struguri, având în compoziția lor flavonoide și derivații acestora, au manifestat AAM împotriva bacteriilor Gram-pozitive *S. aureus*, *B. cereus*, *B. subtilis* și *B. coagulans* și Gram-negative *E. coli* și *P. aeruginosa* (Jayaprakasha și alții, 2003; Anastasiadi și alții, 2009).

Pudrele vegetale din fructe de cătină, măceș, păducel, aronia și tescovina de struguri au demonstrat un potențial antimicrobian important asupra microorganismelor patogene studiate și

pot fi utilizate în industria alimentară pentru a reduce gradul de contaminare microbiană a materiilor prime și alimentelor.

5.4 Bioaccesibilitatea carotenoidelor din fructe de cătină, măceș și scoruș

Pe măsură ce potențialele beneficii pentru sănătate ale CBA, în special a carotenoidelor din fructe de cătină, măceș și scoruș sunt cunoscute, există un interes deosebit pentru determinarea biodisponibilității acestor compuși, care au fost utilizați în continuare în formularea alimentelor funcționale. Biodisponibilitatea carotenoidelor se referă la fracția carotenoidelor ingerate care rămân disponibile în funcțiile fiziologice normale sau pentru depozitare în corpul uman (Rodriguez-Amaya, 2016). Absorbția carotenoidelor include descompunerea matricei alimentare și eliberarea lor, dispersarea particulelor în emulsie lipidică, solubilizarea micelilor mixte în sărurile biliare, absorbția carotenoidelor de către celulele mucoasei intestinale și încorporarea în lipoproteinele limfatice (Furr și Clark, 1997). Biodisponibilitatea carotenoidelor este influențată de factori legați de alimentele ce conțin carotenoide și factorii fiziologici, care descriu starea consumatorului. Factorii legați de alimentele sunt: cantitatea și structura carotenoidelor, natura matricei alimentare, starea fizică și locația intracelulară a carotenoidelor, dimensiunile particulelor alimentului, metoda de procesare a alimentelor, interacțiunea cu alte carotenoide și aportul altor constituenți alimentari (Castenmiller și West, 1998). Mai există și factori legați de starea fiziologică a consumatorului: absorbția slabă a lipidelor, infecțiile, factorii genetici etc. (Rodriguez-Amaya, 2016).

Studiile realizate pe subiecți umani sunt necesare pentru determinarea exactă a biodisponibilității relative a carotenoidelor. Totuși, astfel de studii sunt costisitoare, complexe și necesită mult timp, de aceea sunt limitate la utilizarea unor probe alimentare. Dar există o necesitate de evaluare a unui număr mai mare de eșantioane de alimente, obținute prin diferite tratamente de procesare sau obținerea informației privind biodisponibilitatea carotenoidelor din alimentele deja existente sau surse potențiale. În acest context, au fost dezvoltate metode simple, ieftine, rapide și reproductibile *in vitro*, prezentând simularea digestiei umane pentru screeningul bioaccesibilității relative ale carotenoidelor (Etcheverry și alții, 2012). **Bioaccesibilitatea** se referă la cantitatea de compus ingerat, care este eliberat din matricea alimentară în timpul procesului de digestie și devine disponibil pentru absorbția intestinală (Rodriguez-Amaya, 2016). Minekus și colab. (2014) au elaborat un model de digestie simulată *in vitro*, care include fazele orale, gastrice și intestinale, imitând condițiile fiziologice *in vivo*, ținând cont de prezența enzimelor digestive și de concentrațiile acestora, pH, timpul de digestie și concentrațiile sărurilor.

În figura 5.10 sunt prezentate valorile bioaccesibilității carotenoidelor din fructe de cătină, măceș și scoruș. S-a constatat, ca cea mai mare valoare a bioaccesibilității carotenoidelor o au fructele de scoruș - 15,3%, urmate de cătină - 9,1% și măceș -7,5%. Kaulmann și colab. (2016) au constatat că cea mai mare bioaccesibilitate a carotenoidelor din patru soiuri de varză și de prune a constituit 11%. Aschoff și alții (2015) au demonstrat că bioaccesibilitatea carotenoidelor din segmente de portocale proaspete și omogenizate prezintă 10,8 și 11,9% respectiv. Tudor și alții (2020) au raportat că bioaccesibilitatea carotenoidelor din uleiul de cătină constituie 18,04%, iar din emulsie ulei-apă – 27,97%.

Rezultatele obținute atestă, că disponibilitatea carotenoidelor depinde de structura matricei vegetale și de prezența anumitor componente ale matricei (Yonekura și Nagao, 2007). În fructele de pădure, carotenoidele sunt asociate cu proteine: carotenii și licopenul formează complexi cu proteinele încorporate în cromoplaste, în timp ce luteina este localizată în cloroplaste (Al-Yafeai și Böhm, 2018). Formarea complexilor între carotenoide și compuși proteici, dar și starea cristalină a carotenoidelor reduc bioaccesibilitatea lor (Schweiggert și colab., 2014).

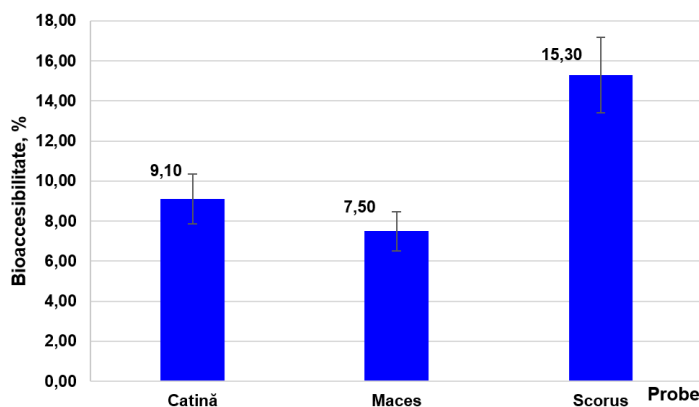


Fig. 5.10 Bioaccesibilitatea carotenoidelor din fructe de cătină, măceș și scoruș

Operațiile de procesare, în special uscarea și măcinarea, prin reducerea dimensiunilor particulelor, precum și procesele enzimatice din timpul digestiei, care înmoaie și distrug pereții celulari, perturbând complexe proteină-carotenoide, favorizează eliberarea carotenoidelor, sporind bioaccesibilitatea lor (Parker, 1997). Efectul pozitiv al procesării alimentelor asupra bioaccesibilității carotenoidelor corelează pozitiv cu studiile *in vivo* asupra biodisponibilității carotenoidelor, confirmând faptul, că consumul alimentelor vegetale procesate îmbunătățește biodisponibilitatea carotenoidelor (Van Het Hof și alții, 2000). Van Zeben și Hendriks au raportat o creștere de cinci ori a concentrației carotenelor în plasma unor femei care consumau morcovi fierți omogenizați comparativ cu morcovii neomogenizați (Hedren și alții, 2002). Cercetările realizate de Törönnen și colab. (1996) au demonstrat, că răspunsul concentrației serice a β -carotenului la femei a fost aproape de două ori mai mare după consumul sucului de morcovi în comparație cu morcovi cruzi. Literatura de specialitate atestă, că grăsimile vegetale adăugate în alimentele ce conțin pigmenții carotenoidici contribuie la o ușoară eliberare a carotenoidelor și îmbunătățește bioaccesibilitatea lor

(Rodriguez-Amaya, 2016; Al-Yafeai și Böhm, 2018). Studiile privitor la digestia *in vitro* au evidențiat faptul, că bioaccesibilitatea licopenului a fost foarte limitată (de la 0,1% în tomatele crude până la 1,5% în piureul de roșii), a carotenelor, de asemenea, a fost mică (aproximativ 4% în piureul de morcov până la 14% în sucul de morcov), în timp ce bioaccesibilitatea luteinei a fost cea mai mare (de la 37% în frunzele de spanac proaspăt până la 48% în spanacul fiert) (Reboul și alții, 2006). Cum s-a menționat mai sus, componentele alimentare, în special poliesterii zaharozei, celuloza, pectina, sterolii și stanolii vegetali, cationii divalenți afectează negativ absorbția carotenoidelor (Yonekura și Nagao, 2007; Biehler și colab., 2011).

În tabelul 5.5 sunt prezentate carotenoidele identificate prin metoda RP-HPLC în extracte nesaponificate din fructe de cătină, măceș și scoruș după digestia, realizată *in vitro*.

Tabelul 5.5. Carotenoidele identificați prin metoda RP-HPLC în extracte nesaponificate din fructe de cătină, măceș și scoruș după digestia, realizată *in vitro*

Extract Carotenoid*	Cătină, mg/100g s.u.	Măceș, mg/100g s.u.	Scoruș, mg/100g s.u.
Luteină	0,15	-	
Zeaxantină	0,19	0,14	0,15
α -criptoxantină	-	0,12	-
β -criptoxantină	0,13	0,12	0,14
Rubixantină	-	0,14	-
<i>cis</i> - β -caroten	0,08	0,07	0,07
<i>all-trans</i> - β -caroten	0,10	0,09	0,10
Licopen	-	0,78	-
Esterii ai β -criptoxantinei /zeaxantinei/mutatoxantinei	1,70	-	-
Esterii ai β -criptoxantinei/ zeaxantinei	-	-	0,57

*P \leq 0,05.

În extractul din pulpa de cătină au fost identificate: zeaxantină, luteină, β -criptoxantină, *all-trans*- β -caroten, *cis*- β -caroten și esteri ai β -criptoxantinei, zeaxantinei și mutatoxantinei. În extractul nesaponificat din pudră de măceșe s-au identificat licopenul, zeaxantina, rubixantina, α - și β -criptoxantina, iar în extractul de scorușe au fost identificați esteri ai β -criptoxantinei și zeaxantinei, zeaxantina liberă, β -criptoxantină, *all-trans*- β -caroten și *cis*- β -caroten.

Bioaccesibilitatea carotenoidelor poate fi influențată de izomerii acelorași compus, dar care au un comportament diferit în micelă. Izomerii *trans* ai carotenoidelor au o probabilitate mai mică de a fi încorporați în miclele decât izomerii *cis*, deoarece izomerii *trans* au tendințe de a forma agregate, sau din cauza solubilității reduse a lor (Failla și colab., 2012). O micelarizare mai mare a fost depistată în cazul *cis*-licopenului și *cis*- β -carotenului în raport cu *trans*-licopenul și *trans*- β -carotenul (Al-Yafeai și Böhm, 2018). Carotenoidele din matricea vegetală pot fi încorporate în mod diferit în miclele și pot concura la nivelul de intrare în micelă (van Het Hof și

colab., 2000). Potrivit Garrett și colab. (1999), transferul diferențial al carotenoidelor în micelle depinde de hidrofilicitatea lor. Astfel, luteina este micelarizată într-o măsură mai mare decât α -caroten și β -caroten, iar xantofilele (zeaxantină, criptoxantină, rubixantină) prezintă o bioaccesibilitate mai mare decât carotenii, probabil, din cauza grupărilor hidroxil, contribuind la creșterea solubilității lor în structurile micelare (Mapelli-Brahm și alții, 2017).

Compararea rezultatelor diferitor studii privind bioaccesibilitatea carotenoidelor *in vitro* este foarte dificilă. Dar cu toate acestea, metodele *in vitro* pot ajuta în identificarea matricelor alimentare promițătoare pentru eliberarea carotenoidelor, condițiilor de procesare a alimentelor, condițiilor de păstrare, de creștere și de cultivare etc., precum și pentru determinarea impactului lor potențial asupra biodisponibilității nutrienților.

5.5. Sinteza problematicei tratate și a rezultatelor obținute în capitolul 5

Valoarea pH manifestă influențe specifice asupra AA a extractelor hidroetanolicе din fructe de măceș, cătină, aronia și tescovină de struguri. Pentru extractele de măceș modificările esențiale s-au produs la pH 2,5 și la pH 8,7; în extractele de cătină, cel mai mare salt al AA s-a produs la pH 3,6, iar la pH 7,0 și pH 8,5, AA s-a mărit de 1,5 ori și 1,4 ori respectiv; pentru aronia valorile AA în mediu acid au scăzut semnificativ, iar în mediul alcalin AA nu s-a modificat esențial. În extractele de tescovină AA nu s-a modificat esențial în intervalul pH 2,6 - 8,8 în raport cu controlul. Creșterea pH de la 2,6 la 8,8 diminuează probabilitatea tranzițiilor $\pi-\pi^*$ și p orbitalii din moleculele antocienilor se extind, formând un sistem conjugat. Modificarea culorii antocienilor de la roșu în mediu acid la incolor în mediu alcalin este asociată atât creșterii structurii de rezonanță, cât și cu formarea unei structuri plane, care permite electronilor π să se răspândească mai uniform pe moleculă.

Analiza informațională a stabilit influența pH asupra parametrilor CIELab și AA, demonstrând că în extractele de cătină cea mai mare influență pH o are asupra H° (0,573 biți); în extractele de măceș, cele mai mari influențe și egale pH le are asupra a^* , b^* C^* și H° (0,191 biți); la extractele de aronia cea mai mare influență pH o are asupra b^* (0,573 biți), iar în cazul tescovinei cele mai mari influențe și egale pH le are asupra b^* și H° (0,191 biți).

Ionii de Ca^{2+} au cel mai important efect asupra parametrilor cromatici ai extractelor de tescovină, fapt care se datorează procesului de polimerizare a polifenolilor și complexării antocienilor. În extractele de aronia ionii de Ca^{2+} , au redus AA cu 32,2% în raport cu proba de control, iar în extractele de tescovină a fost atestată o dependență directă dintre reducerea AA și concentrația ionilor de Ca^{2+} . Cauza cea mai probabilă este complexarea antocienilor sau

derivaților flavonoidelor cu ioni metalici, aceștia contribuind la reducerea AA a CBA prin indisponibilizarea atomilor de oxigen legați de ionul metalic.

Pudrele vegetale au realizat o AAM de nivel variat față de microorganismele patogene cercetate, datorită conținutului diferit de polifenoli, în special a derivațiilor de quercetină și acidului galic. Pudra de cătină a avut cele mai mici CMI și CMB, fiind urmată de măceșe, tescovină, aronia și păducel. *E. coli* a prezentat rezistență față de aronia, iar *K. pneumoniae* a manifestat rezistența față de pudrele de aronia, păducel și tescovină de struguri. Pudrele de cătină și de măceșe au manifestat efect bactericid împotriva tuturor microorganismelor patogene studiate; pudrele de păducel și de tescovină de struguri - împotriva *S. aureus* și *E. coli*, iar pudra de aronia - numai împotriva *S. aureus*.

S-a determinat bioaccesibilitatea carotenoidelor din pudre de cătină, măceș și scoruș. S-a constatat, ca cea mai mare valoare a bioaccesibilității carotenoidelor o au fructele de scoruș - 15,3%, urmate de catină - 9,1% și măceș -7,5%. S-a determinat profilul individual al carotenoidelor identificate prin metoda RP-HPLC în extracte nesaponificate de cătină, măceșe și scorușe după digestia gastro-intestinală, realizată *in vitro*.

6. TEHNOLOGII DE FABRICARE A PRODUSELOR FUNCȚIONALE FĂINOASE ȘI ZAHAROASE

6.1. Elaborarea tehnologiei de fabricare a pastelor făinoase din făină de grâu cu adăugarea pudrelor vegetale din fructe de măceș și aronia

Obiectivul principal al cercetărilor prezentate constă în elaborarea tehnologiei de fabricare a pastelor făinoase din făină de grâu de panificație cu pudre din fructe de măceș și de aronia, utilizați în calitate de amelioratori pentru întărirea glutenului, coloranți naturali și pentru a diversifica sortimentul de produse funcționale. Cercetările efectuate s-au axat pe următoarele direcții: determinarea indicilor fizico-chimici și organoleptici ai făinii de grâu și a pudrelor din fructe de măceș și aronia; cercetarea influenței pudrelor din fructe de măceș și aronia asupra comportării reologice și a proprietăților empirice ale aluatului; indicatorilor de calitate și parametrilor cromatici ai produselor finite; activității antioxidante și a termenului de valabilitate pentru paste făinoase fortificate.

6.1.1. Influența adaosului vegetal asupra proceselor biochimice și reologice ale aluatului din făină de grâu

Pentru fabricația pastelor făinoase s-a utilizat făină de grâu de panificație de calitate superioară și pudre din fructe de măceș și de aronia. Făina de grâu de panificație utilizată pentru cercetare corespunde calității superioare, având conținutul de gluten umed $32,4 \pm 0,1\%$, gluten uscat – $11,1\%$, valoarea calității glutenului la aparatul IDK - $84,0 \pm 1$ u.c., care corespunde glutenului satisfăcător slab și grupei de calitate a II (HG nr.68, 2009). Pudrele de măceș și de aronia se caracterizează prin conținut sporit de acizi organici, zahăr, fibre alimentare și grăsimi, luate în raport cu făina de grâu, tab. 2.2. În acest context, compoziția chimică a pudrelor vegetale poate influența semnificativ calitatea, conținutul glutenului umed și comportarea reologică a proprietăților empirice ale aluatului. Au fost utilizate pudre vegetale de aronia și măceș cu granulozitatea de $60 \pm 10 \mu$ și amestecate în cantități de 1,5%, 3% și 5% față de masa făinii de grâu.

S-a studiat influența concentrațiilor de pudre de măceș și de aronia asupra calității glutenului umed și conținutului de gluten uscat în făină de grâu de calitate superioară, tab. 6.1. Analiza datelor experimentale atestă, ca introducerea pudrelor vegetale conduce la reducerea cantității de gluten umed, în cazul măceșului cu 9,6% și aroniei cu 2,2% în raport cu PM. Acest fapt poate fi explicat prin mărirea masei totale a aluatului din cauza adăugării pudrelor vegetale și reducerii capacității de hidratare a glutenului ca urmare a creșterii proprietăților elastice a glutenului.

Tabelul 6.1. Influența concentrației de pudre de măceșe și aronia asupra indicatorilor fizico-chimici ai glutenului și aluatului*

Indicator	PM	Concentrația pudrei de măceșe în aluat, %			Concentrația pudrei de aronia în aluat, %		
		M1,5	M3	M5	A1,5	A3	A5
Conținut de gluten umed, %	32,4±0,1	31,4±0,1	29,8±0,1	29,3±0,2	31,9±0,1	31,2±0,1	30,7±0,2
Conținut de gluten uscat, %	11,1±0,1	10,9±0,1	10,5±0,2	10,4±0,1	10,9±0,1	10,9±0,1	10,8±0,1
Calitate la aparatul IDK, u.c.	84±1	81±1	79±1	77±1	82±1	80±1	78±1
Aciditate activă, pH	5,85±0,01	5,45±0,01	5,18±0,01	4,97±0,01	5,72±0,01	5,54±0,01	5,39±0,01
Activitatea apei, a _w , u.c.	0,734±0,001	0,730±0,002	0,728±0,001	0,725±0,001	0,732±0,002	0,729±0,001	0,726±0,001

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard

De asemenea, s-a redus conținutul de gluten uscat cu 2,7% pentru probe cu aronia și cu 6,3% pentru probe cu măceșe. Aceasta reducere s-a datorat faptului că pudrele vegetale, având o capacitate mai mare de hidratare decât făina de grâu, au condus la insuficiența de apă pentru hidratarea proteinelor glutenice și glutenul nehidratat a fost spălat parțial în timpul experimentului. Proprietățile elastice ale glutenului s-au modificat semnificativ: inițial calitatea glutenului a PM a corespuns la 84 u.c., aparținând grupului „satisfăcător slab”, la dozarea concentrației pudrelor vegetale de 5% valorile calității glutenului la aparatul IDK au constituit 77 u.c. (măceș) și 78 u.c.(aronia), ce corespunde glutenului ”bun” și grupei de calitate întâi. Îmbunătățirea calității glutenului s-a datorat acțiunii acizilor organici (citric, ascorbic, malic etc.) din pudrele vegetale asupra proteinelor din făină de grâu cu formarea legăturilor disulfidice -S-S- în interiorul matricei glutenice (Ghendov-Moșanu, 2018a).

Calitatea glutenului poate fi influențată și de prezența lipidelor din pudrele vegetale. Interacțiunea dintre lipide și proteinele glutenice în timpul frământării aluatului a condus la modificarea însușirilor fizice ale glutenului și la formarea structurii glutenice cu proprietăți elastico-plastice. Este cunoscut ca structura glutenului depinde de prezența lipidelor în aluat. Îndepărtarea lipidelor privează capacitatea glutenului de a se plia în straturi, ceea ce este caracteristic pentru acesta. Producții primari ai oxidării lipidice, peroxizii și hidroperoxizii pot ameliora proprietățile fizice ale aluatului prin întărirea scheletului glutenic.

Substanțele pectice din pudrele vegetale, formând complexe cu proteinele din făină contribuie la creșterea proprietăților elastice ale glutenului. De asemenea, glucidele din pudre, interacționând cu proteinele glutenice, formează glicoproteine, care prin punțile de carbohidrați conduc la întărirea structurii matricei glutenice. Astfel, adăugarea pudrelor vegetale la frământarea aluatului influențează semnificativ cantitatea și calitatea glutenului de făină de grâu.

S-a efectuat analiza de sensibilitate prin indicele Sobol privind influența concentrației pudrelor de măceșe și de aronia asupra calității glutenului din făină de grâu, fig. 6.1.

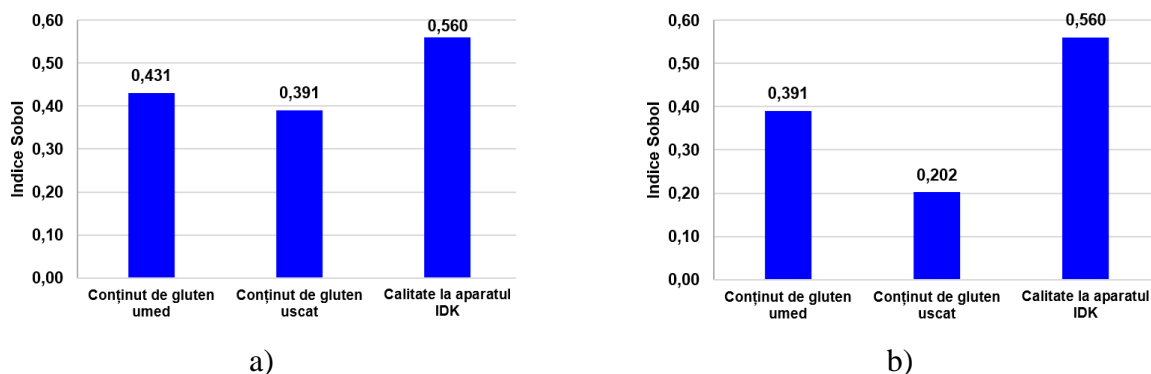


Fig. 6.1. Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol privind influența concentrației pudrelor de măceșe (a) și de aronia (b) asupra calității glutenului din făină de grâu, $P \leq 0,05$

Diagramele din fig. 6.1 rezultă că la pudrele de măceșe și de aronia, concentrația acestora are cea mai mare influență asupra calității glutenului determinate la aparatul IDK, valoarea indicelui Sobol fiind 0,560. În continuare, concentrația are influență asupra conținutului de gluten umed (0,431 și 0,391 respectiv) și apoi asupra conținutului de gluten uscat (0,391 și 0,202 respectiv). În plus, valorile indicelui Sobol sunt mai mari la pudra de măceșe decât la pudra de aronia.

Adiționarea pudrelor a contribuit la modificarea culorii glutenului. Proba-martor avea o culoare de nuanță cenușie, din cauza enzimei polifenoloxidazei, care în prezența oxigenului și umezelii a catalizat descompunerea oxidativă a aminoacidului tirozină, formând compușii de culoare închisă - melaninele. Glutenul cu aronia, la variația concentrației de la 1,5 la 5%, s-a colorat de la un violet-cenușiu până la violet-roșietic închis, datorită antocienilor, iar probele cu pudră de măceșe, la aceleași concentrații, au fost colorate de la portocaliu-cafeniu deschis până la portocaliu-gălbui, datorită pigmentilor carotenoidici.

Adăugarea pudrelor de aronia în concentrații de 3 și 5% a contribuit la reducerea acidității active a glutenului, stabilizând astfel culoarea antocienilor. Aciditatea activă a probei-martor a constituit 5,85, iar în cazul probelor cu aronia, la concentrații de la 1,5% la 5%, pH a scăzut de la 5,72 până la 5,39 respectiv. Astfel, pH are un efect deosebit asupra culorii antocienilor, deoarece la protonare și deprotonare molecula se schimbă, din cauza ruperii legăturii duble conjugate, modificând culoarea antocienilor. În cazul probelor de măceșe, pH s-a modificat de la 5,45 (1,5%) până la 4,97 (5%) datorită compușilor cu caracter acid, în special acizilor organici. Activitatea apei a_w a aluatului pentru toate probele cercetate s-a modificat în intervalul 0,725-0,734 și se încadrează în intervalul 0,63–0,79 u.c., în care antocienii din aronia au stabilitatea cea mai mare (Fennema's Food Chemistry, 1996).

În cazul glutenului din probele cu măceșe culoarea poate fi influențată de lipoxigenaza din făina de grâu și din pudrele de măceșe, conducând la decolorarea carotenoidelor. Dar unii cercetători presupun, că pigmentii carotenoidici din făină de grâu nu se descompun și nu se decolorează anume în procesul de fabricație a pastelor făinoase, deoarece deja în faza inițială de frământare a aluatului grăsimile făinii de grâu, în care sunt dizolvați acești pigmenti, interacționează cu proteinele glutenice, formând agregate lipo-proteice, astfel, protejând carotenoidele de distrugerea enzimatică și sub influența iluminatului (Osipova, 2012). De aceea, în tehnologia de fabricare a pastelor făinoase cu pudre de măceșe s-a prevăzut adăugarea uleiului de floarea-soarelui pentru protejarea pigmentilor carotenoidici de acțiunea lipoxigenazei.

Comportarea reologică a aluatului cu și fără pudre de măceșe și de aronia a fost studiată la Alveograf. În tabelul 6.2 sunt prezentate caracteristicile reologice ale aluaturilor cu pudre din fructe de măceșe și de aronia la concentrații 1,5%, 3% și 5% față de masa făinii de grâu de calitate superioară în raport cu proba-martor (fără pudră).

Tabelul 6.2. Caracteristici reologice ale aluatului cu pudre din fructe de măceș și de aronia la concentrații 1,5%, 3% și 5% în raport cu proba-martor*

Caracteristicile reologice	PM	Concentrația pudrei de măceșe în aluat, %			Concentrația pudrei de aronia în aluat, %		
		M1,5	M3	M5	A1,5	A3	A5
Presiunea maximă, P, mm	77±2	82±1	90±1	107±1	86±1	90±1	93±1
Extensibilitate, L, mm	32±0,5	36±0,5	39±1,0	41,0±0,5	39±0,5	42±0,5	45±0,5
Indice de umflare, IG, cm ^{3/2}	12,5±0,2	13,4±0,1	13,8±0,1	14,2±0,2	13,8±0,1	14,4±0,1	14,9±0,1
Energia de deformare, W, 10 ⁻⁴ J	92±2	124±2	143±2	167±2	129±2	151±2	160±2
Raport P/L	2,41±0,09	2,28±0,10	2,31±0,16	2,61±0,21	2,21±0,14	2,14±0,10	2,07±0,12

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard

Rezultatele din tabelul 6.2 denotă, că în raport cu PM, introducerea pudrelor vegetale a influențat semnificativ creșterea presiunii maxime, P, sau tenacității aluatului și a condus la formarea aluatului cu rezistență maximă la deformare. În cazul probelor cu concentrația de 5%, P a crescut de 1,39 ori pentru probe cu măceșe și de 1,21 ori pentru probe cu aronia. Acest fenomen se datorează acidului ascorbic din fructe de pădure, care în prezența oxigenului inclus în aluat la frământare oxidează grupările sulfhidril –SH, care aparținând la doua molecule proteice formează punții disulfidice -S-S- întărind glutenul din făina de grâu (Bordei, 2005). În figura 6.2 se prezintă reacția ipotetică de oxidare a proteinelor din făina de grâu, care conduce la modificarea proprietăților reologice ale aluatului.

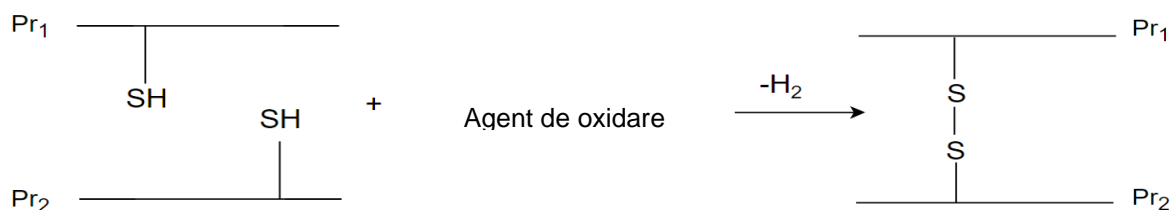


Fig. 6.2. Reacția ipotetică de oxidare a proteinelor (Pr₁ și Pr₂) din făina de grâu, care conduce la modificarea proprietăților reologice ale aluatului (Bordei, 2005)

În aceasta reacție pot participa proteinele aglutenice, formând un aluat mai elastic și mai rezistent la întindere, fie o moleculă de proteină aglutenică și una glutenică, având ca efect obținerea unui aluat mai puțin elastic, fie ambele, molecule proteice glutenice cu efect de creștere a elasticității aluatului (Bordei, 2005). După părerea lui Tsen (1969), acidul ascorbic are acțiune amelioratoare datorită mecanismului enzimatic în care acesta se oxidează până la acid dehidroascorbic în prezența oxigenului atmosferic și a enzimei ascorbat-oxidaza. Apoi acidul dehidroascorbic se reduce până la acid ascorbic în prezența dehidroascorbic reductazei și a unui donor de hidrogen reprezentat de glutatationul redus. Mecanismul este continuat de sistemul glutatation redus (2G-SH) – glutatation oxidat (G-S-S-G) și enzima glutatation-reductaza. Reacția se finalizează prin oxidarea grupărilor –SH din proteine cu participarea unei dehidrogenaze specifice și a sistemului $\text{NADH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NAD}$, fig. 6.3.

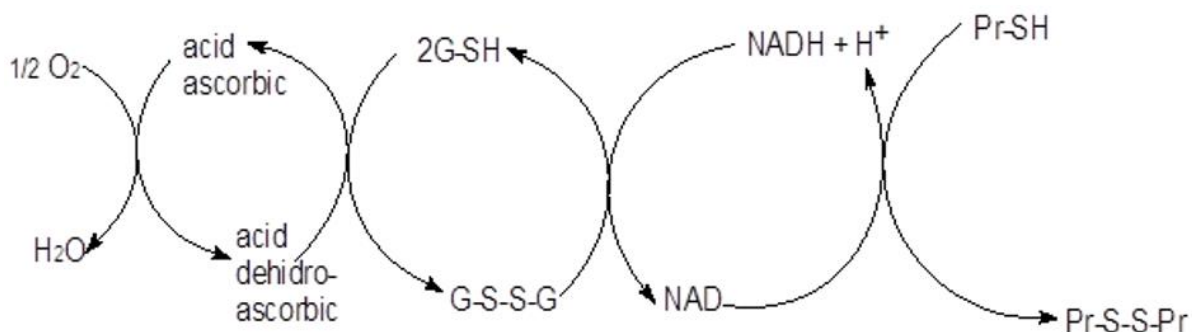


Fig. 6.3. Mecanismul enzimatic ipotetic de oxidare a grupărilor sulfhidril a proteinelor în prezența acidului ascorbic (Tsen, 1965)

Nakamura și Kurata (1997) consideră că mecanismul de acțiune amelioratoare al acidului ascorbic se datorează acțiunii acidului dehidroascorbic ca oxidant și a produșilor intermediari de oxidare neenzimatică a acidului ascorbic în acid dehidroascorbic, prin radicalul superoxid. În figura 6.3 se prezintă mecanismul nonenzimatic de oxidarea a grupărilor sulfhidril a proteinelor în prezența acidului ascorbic. Oxidarea acidului ascorbic în acid dehidroascorbic are loc prin cedarea unui electron către oxigenul molecular și formarea intermediară a acidului monodehidroascorbic și a unui radical superoxid ($\text{O}^{2\cdot}$). Acest radical este redus foarte rapid la apă oxigenată printr-o reacție enzimatică de dismutare, însoțită de formarea radicalului

hidroxiperoxil ($\cdot\text{OOH}$). Acesta oxidează radicalul tiolat ($\text{RS}\cdot$) formând legături disulfidice $-\text{S}-\text{S}-$. Reacția este mediată de ioni de Cu și Fe . După mecanismul neenzimatic de oxidare acțiunea amelioratoare a acidului ascorbic în aluat se datorează radicalului superoxid ($\text{O}_2^{\cdot-}$), care se formează intermediar în reacția de oxidare a acidului ascorbic la acid dehidroascorbic. Avantajul utilizării acidului ascorbic ca ameliorator este viteza de acțiune medie pe toată durata procesului tehnologic de fabricare a aluatului (Nakamura și Kurata, 1997), fig. 6.4.

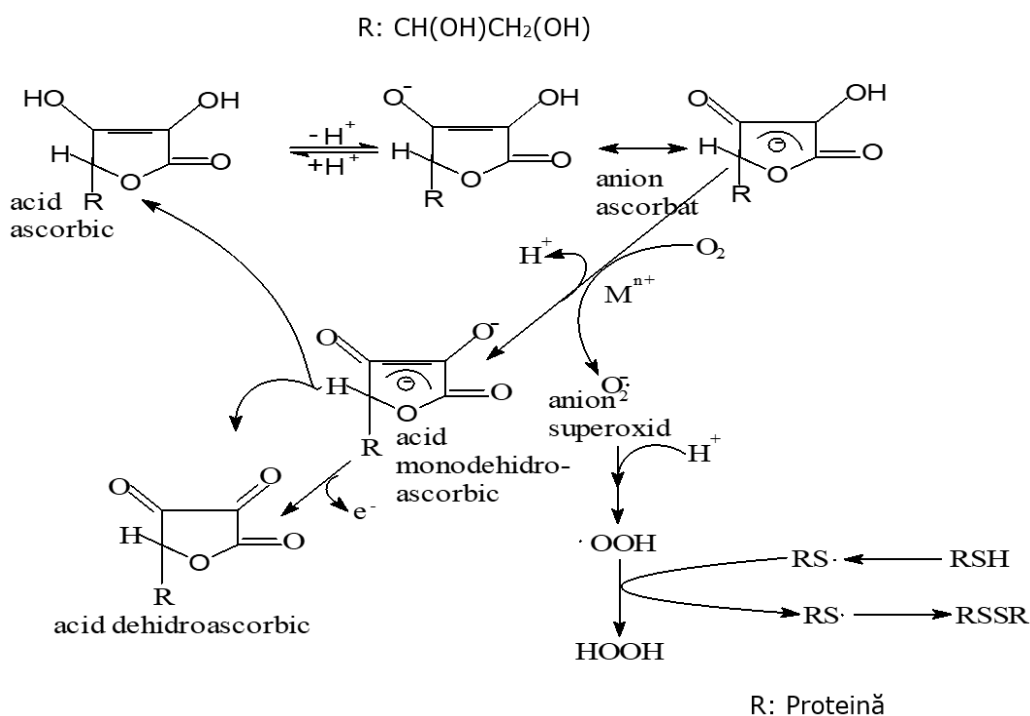


Fig. 6.4. Mecanismul nonenzimatic de oxidare a grupărilor sulfhidril a proteinelor în prezența acidului ascorbic (Nakamura și Kurata, 1997)

Creșterea tenacității aluatului poate fi influențată și de prezența fibrelor din fructe de pădure. Această creștere poate fi explicată prin mărirea capacității de absorbție a aluatului de grâu, datorită prezenței fibrelor insolubile, conducând la scăderea cantității de apă liberă prin absorbția cantității mai mare de apă din aluat.

Valoarea extensibilității aluatului, L , este strâns legată de rezistența aluatului la deformare. În probele cu aronia la concentrația de 5% valoarea L este de 1,41 ori mai mare, decât în PM , iar în probele cu măceșe la aceeași concentrație de 1,28 ori mai mare. Creșterea valorii L a aluatului se explică prin faptul, că pectinele din pudre în apă formează o carcasă puternică datorită convergenței grupărilor metoxil hidrofobe, iar grupele carboxilice libere disociază în ioni, care interacționează cu grupele $-\text{NH}_3^+$ pe suprafața proteinei, astfel îmbunătățind proprietățile structurale și mecanice ale aluatului (Кенийз, 2014). Prezența redusă a acizilor organici în pudre de aronia nu au permis întărirea semnificativă a glutenului. În probele cu

măceșe valoarea L a aluatului este mai mică din cauza conținutului sporit de acizi organici din pudre, care contribuie la scăderea pH a aluatului. În mediul acid solubilitatea gliadinei crește, se reduce cantitatea de gluten umed în aluat și se modifică proprietățile reologice ale aluatului. Anume gliadina este responsabilă de extensibilitatea glutenului (Bordei, 2005).

Indicele de umflare, G, arată extensibilitatea aluatului, gradul de reținere a gazelor din aluat și depinde direct de valoarea L a aluatului. Conținutul de pectină și de acizi organici influențează semnificativ asupra G. Astfel, în probe cu pudre G este mai mare decât în PM. În probele cu măceșe acesta a crescut de 1,12 ori, iar în probe cu aronia de 1,19 ori.

Energia de deformare, W, exprimă energia necesară pentru umflarea bulei de aluat înainte de ruperea sa. Pentru a vedea influența adăugării pudrelor vegetale asupra calității făinii de grâu, a fost aleasă făina cu gluten slab. Din cauza aceasta PM având energia de deformare $92 \cdot 10^{-4}$ J, nu se recomandă pentru panificație, deoarece nu se formează aluat de consistență standardizată, dar poate fi utilizată la fabricarea produselor făinoase (pastelor, turtelor etc.). Adăugarea pudrei vegetale la făina de grâu conduce la creșterea energiei de deformare. În probe cu măceșe W crește de 1,82 ori și cu aronia – de 1,74 ori în raport cu proba-martor. În probele cu măceșe aceasta îmbunătățire se datorează creșterii P a aluatului, iar în probele cu aronia - din cauza măririi L. Astfel, făina de grâu, îmbunătățită prin adăugarea pudrelor din fructe de pădure poate fi recomandată pentru fabricația produselor făinoase.

Raportul de configurare (de formă) al curbei, P/L, exprimă raportul între proprietățile elastice și vâscozice ale aluatului (Steffe, 1996). În cazul PM raportul de P/L a constituit 2,41. În probele cu aronia, valorile P/L s-au redus de la 2,21 (1,5%) până la 2,07 (5%). În probele cu măceșe la concentrații 1,5% și 3% valorile P/L au scăzut, fiind 2,28 și 2,31 respectiv, iar la concentrația 5% a crescut până la 2,61.

S-a realizat analiza de sensibilitate privind influența concentrației pudrelor de măceșe și de aronia asupra caracteristicilor reologice ale aluaturilor, fig. 6.5.

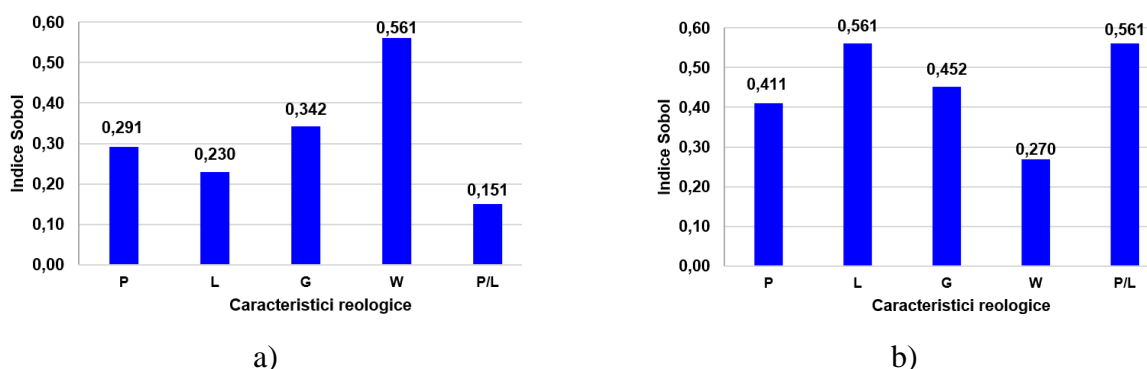


Fig. 6.5. Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol privind influența concentrației pudrei de măceșe (a) și de aronia (b) asupra caracteristicilor reologice ale aluatului, $P \leq 0,05$

Din diagrame rezultă, că la pudra de măceșe cea mai mare influență a concentrației este asupra W (0,561), iar cea mai mică asupra raportului P/L (0,15). Pentru pudra de aronia cea mai mare influență este asupra L și P/L (0,561), iar cea mai mică - asupra W (0,270). De asemenea, se constată că pentru pudra de aronia influența concentrației este în general mai mare decât pentru pudra de măceșe. Astfel, în probele cu măceșe prezența cantității mărite de acid ascorbic și de acizi organici au avut un efect predominant asupra proteinelor glutenice, conducând la mărirea P aluatului. În cazul probelor cu aronia un efect esențial au avut substanțele pectice, care au îmbunătățit L aluatului.

6.1.2. Influența concentrației de pudre de măceșe și de aronia asupra indicatorilor de calitate ai pastelor făinoase

Un punct esențial în tehnologia de fabricare a pastelor făinoase este sporirea valorii nutritive a produsului finit și îmbunătățirea indicatorilor de calitate prin utilizarea adaosurilor vegetale. Pentru elaborarea tehnologiei de fabricare a pastelor făinoase cu adaosuri vegetale se recomandă ca dozarea lor să nu depășească 3-5% în raport cu făină consumată, pentru a nu reduce cantitatea de gluten umed (Osipova, 2012). Scopul acestor cercetări constă în dezvoltarea tehnologiei de fabricație a pastelor făinoase din făină de grâu de panificație de calitate superioară cu pudre din fructe de măceș și de aronia. Pentru cercetare s-au utilizat diferite concentrații de pudre de măceșe și aronia 1,5%; 3% și 5% în raport cu masa făinii de grâu consumate. De asemenea, s-au adăugat 5% de ulei de floare-soarelui rafinat și dezodorizat în toate probele, deoarece lipidele adăugate în aluat îmbunătățesc însușirile de panificație a făinii de grâu, proprietățile pastelor făinoase la fierbere și împiedică oxidarea lipidelor din aluat, din cauza prezenței antioxidanților naturali - tocoferolilor (Dexter, 1983; Yanishlieva, 2001). Acest fapt atestă ca lipidele adăugate participă în stabilizarea scheletului glutenic, formând compuși complecși cu amiloza din amidon, împiedicând eliminarea în procesul de fierbere a pastelor făinoase. Astfel, lipidele proprii ale făinii de grâu și lipidele adăugate suplimentar au un rol important asupra formării structurii aluatului și a calității produselor finite. Rețeta de fabricare a pastelor făinoase cu adaos de pudră vegetală se prezintă în tabelul 6.3.

Tabelul 6.3. Rețeta de fabricare a pastelor făinoase

Materia primă	Cantitate de materie, kg			
	PM	A1,5/M1,5	A3/M3	A5/M5
Făină de grâu de c/s	100	100	100	100
Ulei vegetal de floare-soarelui	5	5	5	5
Pudră vegetală de aronia/măceșe	-	1,5	3	5
Total	105	106,5	108	110

Notă: A - pudra de aronia; M - pudră de măceșe.

La prepararea aluatului cu umiditatea $34\pm 1\%$, s-a utilizat făină de grâu de panificație de calitate superioară, suspensie macerată de pudre vegetale și ulei vegetal de floare soarelui, fig. A6.1. Macerarea pudrelor vegetale s-a efectuat cu apă fierbinte la t de $65\pm 1^\circ\text{C}$, τ de $30\pm 1\text{min}$, cu scopul intensificării procesului de extracție a pigmentilor naturali. S-a demonstrat că pudrele macerate, utilizate în timpul frământării colorează cu intensitate sporită și uniformă aluatul, iar însușirile culinare ale pastelor făinoase fierte sunt superioare. Cantitatea de apă utilizată pentru macerarea pudrelor a constituit aproximativ jumătate din cantitatea necesară pentru hidratarea făinii pentru obținerea aluatului de o anumită consistență. Durata de frământare a aluatului constituie $20\pm 2\text{min}$.

Sursele bibliografice atestă că stabilitatea culorii pastelor făinoase poate fi realizată prin frământarea aluatului sub vid (Banu, 2009; Osipova, 2012). Acest fapt se datorează excluderii oxigenului din aer, astfel, se stopează oxidarea pigmentilor carotenoidici în prezența lipoxigenazei și antocienilor în prezența polifenoloxidazei (efect de brunificare). De asemenea, suprafața netedă a pastelor făinoase se obține prin înlăturarea bulelor de aer din straturile interioare ale aluatului, conducând la creșterea transparenței pastelor, deoarece un număr mai mare de pigmenti absorb selectiv lumina, care pătrunde la o adâncime mai mare a produsului, astfel încât ochiul uman percepe o culoare mai intensă a pastelor (Osipova, 2012). După frământare s-a realizat operația tehnologică de compactare, care permite formarea aluatului cu proprietăți elasto-plastice. Modelarea pastelor făinoase s-a realizat prin tăierea transversală a fâșiilor de aluat, apoi tăierea firelor cu anumite dimensiuni și înfășurarea lor, formând gHEMELE.

Uscarea pastelor modelate a decurs în două etape. Operația de preuscare s-a realizat cu aer cald la $57\pm 2^\circ\text{C}$ și ϕ de $78\pm 2\%$ până la atingerea u a pastelor de $20\pm 1\%$ și uscare finală cu aer la $43\pm 2^\circ\text{C}$ și ϕ de $78\pm 1\%$, până la atingerea u_f a pastelor $11\pm 1\%$. Apoi pastele au fost supuse stabilizării, pentru repartizarea uniformă a umezelii în produs și scăderii treptate a t a pastelor până la t de depozitului, pentru a exclude formarea fisurilor. Durata operației constituie $6\pm 1\text{h}$.

Ambalarea pastelor s-a efectuat în pungi de hârtie pergaminată de culoare întunecată pentru a exclude impactul iluminatului și a oxigenului. Depozitarea pastelor s-a realizat la $18\pm 2^\circ\text{C}$ și ϕ de $73\pm 2\%$, pentru a evita fluctuațiile bruște de t și formarea condensatului pe suprafața pastelor făinoase, fig. A6.1 (Banu, 2009). Pastele făinoase obținute conform tehnologiei descrise din făina de grâu de panificație de calitate superioară cu adaos de pudre de măceșe și aronia fac parte din grupa C și sunt de calitate superioară (clasa 1) (HG nr.775, 2007). În fig. 6.6 sunt prezentate probele de paste cu adaos de aronia și de măceșe la concentrația optimă de 3% în raport cu PM, conform tehnologiei descrise mai sus.

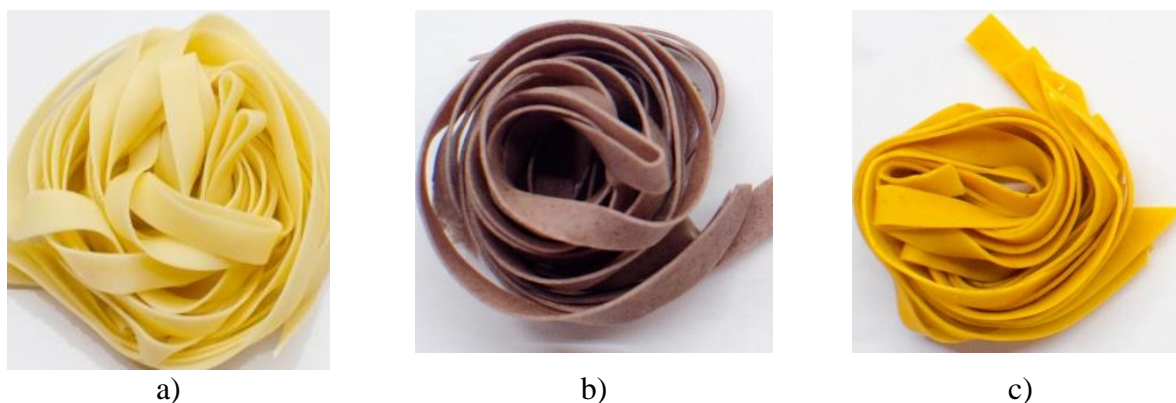


Fig. 6.6. Probe de paste făinoase fără (a) și cu adaos din fructe de aronia (b) și de măceș (c) la concentrația optimă de 3%

Aprecierea calității pastelor făinoase cu adaos vegetal s-a realizat prin analiza senzorială și fizico-chimică, tab. 6.4. Pentru aprecierea senzorială a pastelor făinoase s-a utilizat metoda de profil evaluată cu 5 puncte.

Tabelul 6.4. Influența concentrației de adaos vegetal asupra calității pastelor făinoase*

Indicator de calitate	Denumirea probei							
	PM	A1,5	A3	A5	M1,5	M3	M5	
Punctaj totalizat organoleptic (PT)	13,5±0,5	16,0±0,5	19,4±0,5	17,5±0,5	17,1±0,5	19,0±0,5	18,5±0,5	
Fracția masică de umiditate (FMU), %	7,4±0,1	8,0±0,1	8,7±0,1	9,1±0,1	8,0±0,1	8,9±0,1	9,5±0,1	
Aciditate (Ac), grade	după o zi de la fabricație	1,3±0,1	1,5±0,1	1,8±0,1	2,0±0,1	1,6±0,1	2,0±0,1	2,4±0,1
	după 75 zile de la fabricație	1,4±0,1	2,0±0,1	2,4±0,1	3,8±0,1	2,9±0,1	3,4±0,1	3,8±0,1
	după 150 zile de la fabricație	2,0±0,1	3,5±0,1	3,8±0,1	5,1±0,1	4,1±0,1	4,8±0,1	5,2±0,1
Fracția masică de produse sparte (FMPS), %	6,8±0,1	5,3±0,1	5,9±0,1	6,4±0,1	5,8±0,1	6,2±0,1	6,6±0,1	
Creșterea în volum la fierbere (CV), %	255,2±5,2	294,7±10,4	300±15,2	318,8±12,3	290±7,2	294,7±11,2	295±9,1	
Conținutul de s.u. în apă de fierbere (CSU), %	6,1±0,1	6,2±0,1	6,2±0,1	6,3±0,1	6,5±0,1	6,6±0,1	6,8±0,1	
Durata de fierbere (DF), min	9±1	9±1	10±1	11±1	9±1	10±1	11±1	

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard.

S-a constatat că pastele făinoase cu pudre de măceșe au avut o culoare galben-portocalie, care se datorează naturii pigmentilor și anume carotenoidelor, all-*trans*-licopenului, zeaxantinei, criptoxantinei, care predomină în pudra de măceșe. Acești pigmenti în prezența grăsimilor vegetale au contribuit la colorarea mai intensă a pastelor făinoase. În cazul pastelor cu aronia, culoarea a fost violetă-roșietică, datorându-se antocienilor din fructe de aronia. De asemenea,

suprafața pastelor a fost netedă, fără urme de făină, de culoare uniformă și cu aspect sticlos în secțiune. Gustul și mirosul a fost plăcut, caracteristic pudrelor utilizate. După fierbere pastele făinoase cu pudre au schimbat forma ghemului, ceea ce nu a fost considerat ca încălcare, nu s-au lipit și culoarea pastelor a fost menținută. S-a observat, că pastele fierte cu pudre vegetale au duritate mai mare decât PM, din cauza fibrelor vegetale din pudrele de aronia și de măceș, care au o capacitate mărită de absorbție a apei, datorită interacțiunilor dintre apă și grupările hidroxil din polizaharide prin lipirea hidrogenului (Mildner-Szkudlarz și alții, 2011).

Pentru menținerea culorii, mirosului și gustului plăcut a pastelor făinoase cu pudre vegetale, se recomandă păstrarea pastelor în locuri întunecate pentru a exclude impactul oxigenului și a iluminatului. Astfel, concentrația optimă a pudrelor vegetale din fructe de măceș și de aronia pentru fabricația pastelor făinoase constituie 3% în raport cu masa făinii de grâu.

Deoarece pastele cu pudre vegetale sunt produse inovatoare și nu sunt reglementări tehnice, care determină calitatea lor, s-au luat în considerare indicatorii de calitate pentru pastele cu produse din tomate (HG nr.775, 2007). S-a efectuat analiza fizico-chimică a pastelor făinoase fortificate în raport cu PM, s-a evaluat fracția masică de umiditate, evoluția acidității în timp, fracția masică de produse sparte și însușirile culinare (creștere în volum la fierbere, conținutul de substanță uscată în apa de fierbere și durata de fierbere), tab.6.4.

Se atestă, că adiționarea pudrelor vegetale a contribuit la mărirea FMU a pastelor făinoase. Aceasta creștere poate fi explicată de prezența fibrelor din fructe de pădure care au capacitate mare de absorbție și pentru formarea aluatului de aceeași consistență a fost nevoie de mai mare cantitate de apă. Pentru paste făinoase cu pudre vegetale cu concentrația de 5%, FMU a crescut de 1,2 ori pentru aronia și de 1,3 ori pentru măceșe.

După prima zi de la fabricație s-a determinat Ac a pastelor făinoase, pentru a stabili influența concentrației pudrelor vegetale, compoziției și conținutului acizilor organici prezenți în fructe de măceș și de aronia. Astfel, valorile Ac s-au mărit în raport cu PM în felul următor: de 1,5 ori (A5) și de 1,8 ori (M5), tab. 6.4.

S-a cercetat evoluția Ac a pastelor făinoase în funcție de concentrația și tipul pudrelor vegetale încorporate la păstrarea pastelor făinoase timp de 150 zile. S-a constatat, că după 75 zile de păstrarea Ac PM s-a modificat, în probe cu aronia a sporit de la 1,33 ori (A1,5) până la 1,9 ori (A5), iar în cazul probelor de măceșe a crescut de la 1,81 ori (M1,5) până la 1,58 ori (M5). În următoarele 75 zile de păstrare a pastelor, aciditatea a crescut de 1,43 ori (PM), de 1,75 ori (A1,5), de 1,58 ori (A3) și 1,34 ori (A5). În cazul probelor de măceșe a crescut de 1,41 ori (M1 și M3) și de 1,37 ori (M5). Creșterea Ac în probele de cercetare se datorează formării substanțelor cu caracter acid în timpul reacțiilor de oxidare enzimatică a lipidelor. Valorile Ac a probelor

testate nu au depășit valoarea maximă de 10 grad., prevăzută de reglementări tehnice (HG nr.775, 2007). În cazul pastelor cu măceșe, carotenoidele ca antioxidanți naturali au format punți trainice cu lipidele din aluat ceea ce a prevenit oxidarea lor, în rezultat, s-a păstrat culoarea pastelor făinoase și a crescut bioaccesibilitatea carotenoidelor. Depozitarea pastelor cu adaos vegetal peste 150 zile a contribuit la modificarea gustului și mirosului pastelor făinoase, din cauza grăsimilor libere, care au fost supuse unei rânceziri oxidative enzimatică.

S-a demonstrat, că adiționarea materiei vegetale a redus FMPS în raport cu PM, care variază în intervalul 5,3-6,6% și nu depășește 19% (HG nr.775, 2007). S-a determinat DF pentru pregătirea pastelor făinoase cu adaos de materie vegetală, τ fiind 10 ± 2 min pentru toate probele cercetate. Componentele bogate în fibre, cum sunt pudre de aronia și de măceșe, sporesc capacitatea de absorbție a apei din amestecul în care sunt încorporate, datorită interacțiunii grupărilor hidroxil ale polizaharidelor, conducând la mărirea durității pastelor făinoase (Mildner-Szkudlarz și alții, 2011).

Înșușirile culinare ale pastelor, în special CV la fierbere și CSU în apa de fierbere s-au determinat la DF 10 ± 2 min. S-a demonstrat, ca CV este influențat de tipul și concentrația materiei vegetale adiționate. Conform surselor bibliografice acest indicator pentru paste făinoase cu adaosuri nutritive trebuie să constituie min. 250 % (Banu, 2009). În cazul probelor cu aronia (A5) acest indicator a crescut de 1,25 ori și pentru probele cu măceșe (M5) – de 1,16 ori în raport cu PM. La mărirea CV a pastelor făinoase la fierbere a contribuit conținutul de fibre alimentare din pudre vegetale și părțile insolubile din amidon (amilopectină), care se caracterizează printr-o mai mare capacitate de legare a apei (Mildner-Szkudlarz și alții, 2011).

O altă însușire tehnologică a pastelor făinoase evaluată a fost CSU. S-a constatat, că la fierberea pastelor cu pudre de măceșe pierderea substanțelor uscate în apă a fost mai semnificativă decât în cazul pastelor cu aronia și PM. Acest fenomen poate fi explicat prin aceea, că în pudrele de măceșe se conține o mai mare cantitate de amidon decât în pudră de aronia și, în condiții de fierbere, părțile solubile din amidon (amiloza) și alte componente solubile, inclusiv polizaharidele non-amidonice trec în apa de fierbere, care devine tulbure și grosieră (Aravind și alții, 2012). De asemenea, prezența fibrelor alimentare din materia vegetală a influențat structura de rezistență a pastelor făinoase (Gallegos-Infante și alții, 2010). Pentru toate probele obținute acest indicator de calitate se află în concordanță cu datele obținute și de alți autorii (Santana și Meireles, 2014).

Este bine cunoscut faptul că adiționarea CBA de origine vegetală influențează AA a produselor alimentare (Quadir și alții, 2016). AA a fost determinată în condițiile digestiei gastrice *in vitro*, fig.6.7. PM nu a manifestat AA, valorile fiind negative -9,47% inhibat. Aceasta se explica prin faptul, că în condiții digestiei gastrice (pH acid) *in vitro*, amidonul de făină de grâu se descompune în glucoză, care la rândul său prezintă un efect prooxidant (Pilar de Torre și

alții, 2019). AA a pastelor a fost îmbunătățită prin adăugarea pudrei de aronia și de măceș în concentrații 1,5% - 5% și a constituit 2,42 – 18,42% inhibat și 4,15-22,71% inhibat respectiv. Astfel, la concentrații mari de pudră vegetală din fructe de aronia și de măceș efectele antioxidante ale CBA depășesc cele prooxidante ale glucozei, și ca rezultat, AA are valori pozitive.

S-a efectuat analiza de sensibilitate prin indicele Sobol privind influența concentrației pudrelor de măceș și de aronia asupra indicatorilor de calitate și AA a pastelor făinoase, fig. 6.8. Concentrația pudrei de măceș

influențează cel mai mult asupra Ac, FMPS și DF (0,561) și cel mai puțin asupra PT (0,050). În cazul pudrei de aronia, concentrația influențează cel mai mult asupra DF (0,560) și mai puțin asupra PT (0,060). AA este influențată într-o măsură mai mare de concentrația pudrei de aronia (0,393) decât de concentrația pudrei de măceș (0,362).

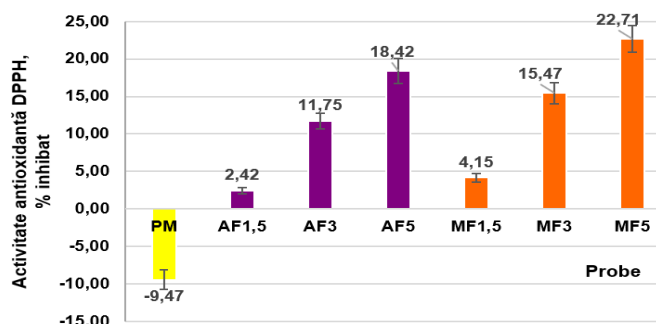


Fig. 6.7. AA (% DPPH inhibat) determinată în condițiile digestiei gastrice *in vitro* a pastelor făinoase fierte

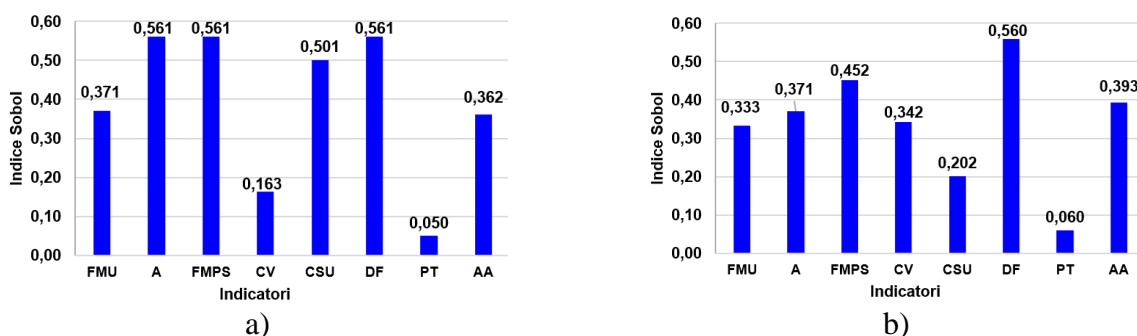


Fig. 6.8. Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol privind influența concentrației pudrelor de măceș (a) și de aronia (b) asupra calității și AA a pastelor făinoase

Rezultatele analizei CIELab a pastelor făinoase crude (C) și fierte (F) cu pudre de aronia și de măceș sunt prezentate în tabelul 6.5. Valorile L* a pastelor crude au scăzut odată cu mărirea concentrației pudrelor vegetale adăugate, indicând că probele s-au întunecat din cauza culorii pudrelor încorporate (aronia - violetă-roșietică și măceș – galben-portocalie) care diferă de culoare albă (făină de grâu). Componenta a* pentru probele cu pudre a crescut în raport cu PM. În cazul pastelor cu aronia, această creștere se datorează prezenței antocienilor, iar a pastelor cu măceș – xantofilelor. Valorile b* pentru toate probele sunt pozitive. În cazul pastelor cu aronia, b* este mai mică de 2,16 ori (AC5) în raport cu PM, iar în cazul probelor cu măceș, creșterea valorilor b*

depinde de mărirea concentrației pudrei adionate, astfel a crescut de la 1,29 ori (MC1,5) până la 1,68 ori (MC5), datorită carotenoidelor de culoare galbenă.

Tabelul 6.5. Influența pudrelor de aronia și măceșe în paste făinoase crude și fierte asupra parametrilor cromatici*

Paste făinoase	Parametrii cromatici			
	L*	a*	b*	ΔE^*
PMC	77,35±1,02	0,51±0,12	16,01±0,15	8,06±0,15
PMF	72,00±0,95	-0,16±0,06	10,01±0,45	
AC1,5	60,12±0,52	0,43±0,11	8,17±0,31	18,89±1,09
AF1,5	42,17±0,32	-1,26±0,32	2,52±0,41	
AC3	57,48±0,45	1,54±0,16	8,20±0,15	19,07±1,41
AF3	38,96±1,21	0,84±0,15	3,71±0,65	
AC5	54,06±1,03	2,41±0,21	8,24±0,37	18,59±1,36
AF5	36,03±1,34	0,53±0,14	4,13±0,65	
MC1,5	65,51±0,47	-1,51±0,05	22,95±0,14	10,70±0,95
MF1,5	55,40±1,03	1,36±0,19	20,96±1,32	
MC3	64,24±0,24	3,91±0,17	27,41±0,47	17,87±1,47
MF3	48,59±1,24	2,90±0,31	18,83±1,02	
MC5	61,03±0,67	7,13±0,17	29,82±0,65	17,28±1,32
MF5	46,72±1,30	4,39±0,21	20,52±1,14	

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard

Operația de fierbere a pastelor făinoase a contribuit la scăderea valorilor tuturor parametrilor cromatici L*, a* și b*, din cauza procesului de degradare termică a pigmentilor și eliminării lor în apă de fierbere. Diferența de culoare ΔE^* a PM și a probei cu măceș (1,5%), fiind de 8,06 și 10,70 respectiv prezintă o ușoară schimbare a culorii pastelor făinoase. În celelalte cazuri fierberea a condus la schimbări majore a culorii, cauzată de degradarea termică și eliminarea în apa de fierbere. În rezultat, în pastele cu pudre de aronia diferența de culoare ΔE^* ajuns la valorile maxime până la 19,07, iar în probele cu măceșe – până la 17,87. În matricele alimentare antocienii și carotenoidele sunt sensibile la căldură, astfel încât procesele care implică tratări termice trebuie să fie menținute un timp redus (Cervantes-Paz și alții 2014).

Umiditatea redusă a pastelor și condițiile de păstrare la 18°C și ϕ până la 75% au contribuit la stabilitatea microbiologică a pastelor făinoase. Astfel, analizând evoluția acidității pastelor făinoase păstrate timp de 150 de zile în pungi de hârtie pergaminată de culoare întunecată în condiții descrise mai sus a permis stabilirea termenului de valabilitate până la 5 luni. Utilizarea CBA din pudre de aronia și de măceșe a permis valorificarea făinii de grâu de panificație cu gluten slab în fabricarea pastelor făinoase de calitate și diversificarea sortimentului de alimente funcționale.

6.2. Produse de cofetărie făinoase cu adaos de materie vegetală din fructe de cătină, măceș și păducel

Elaborarea alimentelor de generație nouă pentru asigurarea consumatorilor cu fibre alimentare, antioxidanții, vitaminele prezintă un interes deosebit (Sturza și alții, 2016a). Scopul cercetării științifice prezintă elaborarea tehnologiei de fabricare a turtelor dulci glazurate cu utilizarea adaosurilor de pudră din fructe de cătină, măceșe și păducel pentru diversificarea sortimentului de produse funcționale. S-a utilizat adaos de pudră vegetală în concentrații de 2 și 4% f.m.f., iar pentru glazurare s-a folosit siropul fortificat cu extracte din materialele vegetale menționate în cantitate de 2% f.m.s. cu conținut de substanță uscată $85\pm 1\%$.

Turtele dulci au fost obținute din făină de grâu de calitate superioară și alte componente, conform rețetei cu adaos de pudră vegetală din fructe de pădure, tab. 6.6.

Tabelul 6.6. Rețeta de fabricare a turtelor glazurate cu pudre vegetale*

Materia primă	Consumul de materii pentru 1 t de produs finit, kg	
Făină de grâu de c/s	600,0	
Zahăr cristal	300,0	
Sirop de glucoză	150,0	
Ouă de găină	75,0	
Carbonat de amoniu	10,2	
Pudra de cătină/măceșe	12	-
Pudra de păducel	-	24
Total	1147,2	1159,2

*Pudra de cătină și de măceșe s-a utilizat în concentrație de 2% f.m.f., iar pudra de păducel – în concentrație de 4% f.m.f.

În fig. A6.3 este prezentată schema-bloc de fabricare a turtelor fortificate cu pudre și extracte din fructe de pădure. Pregătirea aluatului pentru turte constă din două etape: pregătirea siropului (din zahăr, sirop de glucoză și apă) și frământarea aluatului, cu caracteristici reologice potrivite pentru acest tip de produs. Pregătirea siropului prevede dizolvarea zahărului și glucozei în apă, încălzirea cu amestecarea continuă la $105\pm 1^\circ\text{C}$, până la atingerea concentrației de $32,0\pm 0,1^\circ\text{Brix}$. Siropul răcit până la $34\pm 1^\circ\text{C}$ este utilizat pentru prepararea aluatului din restul materiei prime și auxiliare conform rețetei. Făina de grâu și pudra vegetală, având aceeași granulozitate, se amestecă înainte de frământare. Durata de frământare a aluatului constituie 15 ± 2 min. La finele frământării, u aluatului trebuie să fie $21,0\pm 0,5\%$ și t de $34\pm 1^\circ\text{C}$, deoarece nerespectarea acestor condiții conduce la obținerea produselor finite cu defecte (Banu, 2009).

Următoarea operație importantă în tehnologia de fabricare a turtelor dulci este repaosul și răcirea aluatului timp de 12-20 ore la t de $15\pm 2^\circ\text{C}$. Modelarea aluatului se realizează prin decupare, grosimea bucăților de semifabricate, fiind 11 ± 1 mm. Procesul de coacere se petrece la $175\pm 1^\circ\text{C}$ pentru a asigura încălzirea lentă a semifabricatelor, dar și din cauza afănătorului, care

afânează intens aluatul la aceasta etapă, contribuind la creșterea volumului turtelor. Durata de coacere constituie 15 ± 1 min. Operația de glazurare se realizează după răcirea turtelor coapte. Siropul pentru glazurare se pregătește din amestec de zahăr și apă în proporție de 1:0,4, apoi se fierbe sub amestecare continuă la $113 \pm 1^\circ\text{C}$ timp de 24 ± 1 min, se răcește până la $55 \pm 1^\circ\text{C}$ și se adaugă extractul concentrat din fructe de pădure cu CSU de $85,0 \pm 1\%$ în cantitate de 2% f.m.s., fig. A6.2. Glazurarea se realizează într-un aparat cilindric cu rotire, timp de câteva minute. Apoi turtelile glazurate sunt uscate la $62 \pm 1^\circ\text{C}$ timp de 6 min, ambalate în cutii și depozitate.

S-a cercetat influența adaosului de pudre vegetale și duratei de păstrare asupra indicilor organoleptici, indicatorilor fizico-chimici, stabilității microbiologice și AA, determinate *in vitro* în turte dulci glazurate în prima zi, în a 25 zi și în a 45 zi de la coacere, tab. 6.7.

Analiza senzorială s-a realizat pentru a prezice nivelul de acceptare a produsului de către consumatori. În general, adăugarea pudrei vegetale a influențat pozitiv indicii senzoriali, în special gustul, mirosul și culoarea, iar în cazul păducelului - consistența turtelor. Cel mai mare PT a fost obținut la turte cu concentrația adaosului de 2%, cu excepția păducelului – 4%. Probele C4 și M4 au manifestat un miros puternic și gust specific a fructelor de pădure, conducând la reducerea PT 23,0 și 23,8 respectiv în raport cu probele cu concentrația de 2%: 24,2 (C2) și 24,6 (M2).

Tabelul 6.7. Influența concentrației pudrei vegetale și duratei de păstrare asupra calității, stabilității microbiologice și activității antioxidante în turte dulci glazurate*

Indicator		Denumirea probei						
		PM	C2	C4	M2	M4	P2	P4
1		2	3	4	5	6	7	8
Punctaj totalizat organoleptic (PT)	în prima zi de la coacere	23,2±0,2	24,2±0,1	23,0±0,1	24,6±0,2	23,8±0,1	24,1±0,2	24,6±0,2
	în a 25 zi de la coacere	21,5±0,1	23,5±0,1	22,0±0,1	23,4±0,2	22,8±0,1	23,7±0,1	24,4±0,2
	în a 45 zi de la coacere	20,0±0,2	21,4±0,1	20,6±0,1	21,8±0,1	21,0±0,1	22,2±0,1	23,6±0,1
Frația masică de umiditate, % (FMU)	în prima zi de la coacere	10,31±0,11	14,01±0,12	14,71±0,14	14,01±0,15	14,68±0,18	15,03±0,10	15,24±0,12
	în a 25 zi de la coacere	9,50±0,12	12,96±0,09	13,68±0,08	13,41±0,17	13,87±0,15	14,24±0,06	14,66±0,10
	în a 45 zi de la coacere	9,15±0,14	10,93±0,11	11,19±0,11	11,96±0,14	12,12±0,16	13,02±0,10	13,74±0,11
Alcalinitate, grade (Al)	în prima zi de la coacere	1,9±0,1	1,8±0,1	1,7±0,1	1,8±0,1	1,7±0,1	1,9±0,1	1,8±0,1
	în a 25 zi de la coacere	1,8±0,1	1,7±0,1	1,6±0,1	1,7±0,1	1,6±0,1	1,8±0,1	1,7±0,1
	în a 45 zi de la coacere	1,8±0,1	1,7±0,1	1,6±0,1	1,7±0,1	1,6±0,1	1,8±0,1	1,7±0,1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Indice de îmbibare, % (I)	în prima zi de la coacere	153±3	155±5	158±7	157±6	161±9	160±11	163±9
	în a 25 zi de la coacere	158±7	159±8	167±11	160±8	169±14	167±16	172±13
	în a 45 zi de la coacere	160±10	163±7	170±12	165±5	174±11	171±10	180±12
NTG, % de la numărul maxim admisibil	în prima zi de la coacere	9,0	3,7	1,6	5,3	4,2	6,8	5,3
	în a 25 zi de la coacere	15,4	12,9	8,7	14,9	13,0	15,0	14,3
	în a 45 zi de la coacere	26,3	22,7	18,1	25,4	21,7	26,1	24,3
Activitate antioxidantă DPPH, % inhibat (AA)	în prima zi de la coacere	-12,31± 1,82	8,14± 0,59	10,47± 1,07	12,71± 1,75	16,84± 1,05	6,11± 0,41	7,84± 0,69
	în a 25 zi de la coacere	-13,45± 1,54	5,29± 0,26	7,34± 0,39	8,74± 1,89	12,41± 1,74	4,74± 0,31	5,46± 0,29
	în a 45 zi de la coacere	-14,05± 2,14	3,45± 0,19	5,87± 0,50	4,63± 0,87	7,69± 0,63	1,65± 0,11	2,75± 0,20

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard

În cazul probelor cu păducelul mărirea concentrației de pudră de la 2% la 4% a avut un efect pozitiv, deoarece s-a îmbunătățit consistența turtelor din cauza cantității mărite de substanțe pectice, care au reținut umezeala în interiorul turtelor, în rezultat PT a crescut de la 24,1 (P2) până la 24,6 (P4). De aici rezultă că pudra de cătină și de măceșe au influențat pozitiv proprietățile organoleptice a turtelor dulci într-o concentrație mai mică, iar pudra de păducel – într-o concentrație mai mare (Ghendov-Moșanu și alții, 2020b).

În timpul păstrării turtelor de 25 zile la PM PT s-a redus de la 23,2 (în prima zi de la coacere) până la 21,5 din cauza pierderii prospețimii, iar în probele cu adaos vegetal acest punctaj s-a modificat neesențial. În următorii 20 de zile de păstrare, deja turtele cu cătină și cu măceș au pierdut în prospețime, s-a modificat aspectul și culoarea lor din cauza oxidării carotenoidelor din fructe de pădure, în special la probe C4 (20,6) și M4 (21,0). În cazul turtelor cu păducelul, consistența s-a modificat neesențial, iar PT s-a redus P2 (22,2) și P4 (23,6). Astfel, din punct de vedere organoleptic, concentrația și durata de păstrare optimi depind de tipul pudrei adiționate: pentru cătină și măceșul - 2% și 25 zile, iar pentru păducelul - 4% și 45 zile, tab. 6.7.

FMU în turtele a fost influențată de cantitate de pudră vegetală adiționată, deoarece pentru a obține o consistență optimă a aluatului a fost mărită cantitate necesară de apă pentru frământare. Cea mai mare FMU în probele cercetate a fost determinat în probele C4 (14,71%), M4 (14,68) și P4 (15,24%) în raport cu PM (10,31%), din cauza prezenței fibrelor alimentare, care au capacitatea

de a lega și a reține umezeala în aluat, împiedicând îndepărtarea ei în procesul de coacere (Ghendov-Moșanu și alții, 2020b). În primele 25 de zile de păstrare, FMU s-a redus în toate probele cercetate. Cea mai mare reducere s-a determinat la PM cu 7,8%, iar cea mai mică la P4 cu 3,8%, demonstrând influența pozitivă a substanțelor pectice din fructe de păducel, care au reținut umezeala în interiorul turtelor. În următorii 20 de zile de păstrare, FMU a continuat să reducă, ca cea mai mică valoare a fost atinsă la PM (9,15%), iar cea mai mare - la P4 (13,74%), demonstrând menținerea prospețimii. Astfel, pentru a menține prospețimea turtelor cu cătină și cu măceș, aceștia trebuie să fie păstrate până la 25 de zile, iar probele cu păducel 45 de zile.

Datele din tab. 6.7 rezumă ca în toate probele studiate valoarea Al corespunde normelor admisibile și nu depășește limita de 2 grade (HG 204, 2009), iar în turtelile cu pudre vegetale acest indicator este mai mic în raport PM, probabil din cauza neutralizării bicarbonatului de amoniu de acizii organici din materia vegetală. În timpul păstrării a probelor, valorile Al au scăzut neînsemnat.

Capacitate de sorbție care este exprimată prin indice de îmbibare (I) prezintă o caracteristică importantă pentru turte dulci, tab. 6.7. Conform standardului, pentru acest tip de produse făinoase, I trebuie să fie minimum 150% (GOST 15810-2014). Se atestă că mărirea concentrației de pudră în turtelile fortificate sporește valorile I în probele de C4 (158%), M4 (161%) și P4 (163%) în raport cu PM (153%). De asemenea s-a constatat că în timpul păstrării de 45 zile, valorile I au crescut la toate probele cercetate, în special la concentrații de pudră de 4%: C4 (170%), M4 (174%) și P4 (180%). Acest fapt, probabil, se datorează cedării umezelii de către probele studiate și conținutului mărit de fibre alimentare în pudrele vegetale.

Rezultatele din tab. 6.7 demonstrează că turtelile fortificate au prezentat o stabilitate microbiologică mai mare comparativ cu PM, care a fost determinată prin NTG. De asemenea, adăugarea pudrei în concentrație de 4% la fabricarea turtelor a condus la o reducere importantă a NTG. Aceasta se explică prin proprietățile antimicrobiene ale compușilor fenolici, în special flavonoidelor și taninurilor pudrele vegetale, care împiedică dezvoltarea microorganismelor și permit stabilizarea alimentelor (Ghendov-Moșanu și alții, 2018). Acest fenomen este posibil prin reacția cu grupări sulfhidril sau prin interacțiuni cu proteine, cu formarea reactivilor chinone, care pot reacționa cu aminoacizii și proteinele, inhibând sinteza acizilor nucleici atât a bacteriilor Gram-negative, cât și a Gram-pozitive (Cushnie și Lamb, 2006). S-a observat că pe parcursul a 45 de zile de păstrare în toate probele cercetate NTG s-a sporit, dar a fost menținut în limita tolerabilă (HG 221). În cazul probelor cu pudre vegetale, flavonoidele, datorită prezenței grupărilor -OH, tind să fie încorporate în membrana și peretele celular al microorganismului, care au condus la modificarea fluidității și permeabilității acestora, a determinat slăbirea membranei, contribuind la moartea celulelor microbiene (Cendrowski și alții, 2020).

CBA din pudre vegetale pot influența esențial nu numai stabilitatea microbiologică, dar și AA a alimentelor (Yanishlieva și Marinova, 2001). Prezența antioxidanților naturali poate să reducă gradul de oxidare a lipidelor din produse alimentare (Kumar și Pandey, 2013). S-a cercetat AA a turtelor dulci determinată prin testul DPPH *in vitro*, în condițiile digestiei gastrice, tab. 6.7. Probele fortificate cu pudrele vegetale, la concentrații 2% și 4% manifestă AA, iar în cazul PM valorile sunt negative (-12,31 % inhibat). Valorile AA în turtele depind de tipul fructelor de pădure, de calitatea și cantitatea CBA în pudre. În timpul păstrării de 45 zile, valorile AA au scăzut în toate probele investigate, în special în turte ce conțin pigmenții carotenoidici. Probabil, în acestea probe s-a redus conținutul de carotenoide din cauza izomerizării geometrice și oxidării în timpul păstrării turtelor dulci (Rodriguez-Amaya, 2015).

S-a apelat la analiza de sensibilitate privind influența concentrației pudrelor vegetale și duratei de păstrare asupra calității, stabilității microbiologice și AA a turtelor, tab. 6.8.

Tabelul 6.8. Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol privind influența concentrației pudrelor vegetale și a duratei de păstrare asupra calității, stabilității microbiologice și activității antioxidante a turtelor dulci*

Indicator		Probe de turte cu pudre vegetale		
		Cătină	Măceșe	Păducel
		Indice Sobol		
Punctaj totalizat organoleptic (PT)	în prima zi de la coacere	0,051	0,051	0,142
	în a 25 zi de la coacere	0,230	0,080	0,051
	în a 45 zi de la coacere	0,081	0,232	0,092
Frația masică de umiditate (FMU), %	în prima zi de la coacere	0,230	0,232	0,051
	în a 25 zi de la coacere	0,081	0,232	0,220
	în a 45 zi de la coacere	0,081	0,232	0,220
Alcalinitate (Al), grade	în prima zi de la coacere	0,230	0,08	0,051
	în a 25 zi de la coacere	0,051	0,050	0,011
	în a 45 zi de la coacere	0,051	0,050	0,011
Indice de îmbibare (I), %	în prima zi de la coacere	0,033	0,211	0,233
	în a 25 zi de la coacere	0,033	0,032	0,081
	în a 45 zi de la coacere	0,230	0,232	0,090
NTG, % de la numărul maxim admisibil	în prima zi de la coacere	0,081	0,232	0,212
	în a 25 zi de la coacere	0,050	0,051	0,141
	în a 45 zi de la coacere	0,230	0,082	0,052
Activitate antioxidantă DPPH (AA), % inhibat	în prima zi de la coacere	0,081	0,083	0,091
	în a 25 zi de la coacere	0,081	0,083	0,091
	în a 45 zi de la coacere	0,230	0,083	0,050

*P≤0,05

Se rezultă că în prima zi de păstrare, concentrația pudrei de cătină influențează cel mai mult și egal mărimile FMU și Al (0,230) și cel mai puțin I (0,033). După 25 de zile și 45 zile de păstrare, influențele concentrației pudrei asupra mărimilor FMU și Al scad și au aceleași valori la cele două durate (0,081 și 0,051 respectiv). De asemenea, mai rezultă că în a 25 zi de la coacere,

concentrația pudrei de cătină a influențat cel mai mult asupra PT (0,230) și cel mai puțin asupra I (0,033), fiind aceeași ca după în prima zi de la coacere). În plus, se mai observă că în a 45 zi de la coacere, concentrația pudrei de cătină a influențat cel mai mult și egal asupra I, NTG și AA (0,230), astfel se constată o creștere mare a influenței concentrației asupra acestor trei mărimi menționate. În cazul măceșului, în prima zi de păstrare, concentrația pudrei influențează cel mai mult și egal mărimile FMU și NTG (0,2321) și cel mai puțin PT (0,05), tab. 6.8. În plus, se mai rezultă că în a 25 zi de păstrare, concentrația pudrei de măceșe a influențat cel mai mult asupra FMU (0,232) și cel mai puțin asupra I (0,032). De asemenea, se mai observă că în a 45 zi de păstrare, concentrația pudrei de măceșe a influențat cel mai mult și egal asupra FMU, I și PT (0,232) și cel mai puțin asupra AI (0,050). Datele din tab. 6.8 demonstrează că în prima zi de păstrare, concentrația pudrei de păducel influențează cel mai mult mărimea I (0,233) și cel mai puțin FMU și AI (0,051). Se mai rezultă că în a 25 zi de păstrare, concentrația pudrei de păducel a influențat cel mai mult asupra FMU (0,220) și asupra NTG (0,141) și cel mai puțin asupra AI (0,011). De asemenea, se mai observă că în a 45 zi de păstrare, concentrația pudrei de păducel a influențat cel mai mult asupra FMU (0,220 - ca în a 25 zi de păstrare) și cel mai puțin asupra AI (0,011 - ca în a 25 zi de păstrare).

În urma efectuării analizei organoleptice, fizico-chimice și stabilității microbiologice a turtelor glazurate cu pudră și extracte vegetale s-a stabilit termenul de valabilitate a sortimentului elaborat. Comparând rezultatele obținute cu reglementări tehnice în vigoare pe tot parcursul evaluării, s-a constatat că adaosul vegetal a influențat pozitiv indicatorii de calitate și s-a stabilit concentrația optimă și durata de păstrare a turtelor dulci glazurate: cu cătină și măceșul - 2% și 25 zile, iar cu păducelul – 4% și 45 zile respectiv (Ghendov-Moșanu și alții, 2015c, 2016d).

Rezultatele cercetărilor au evidențiat faptul că pudrele de cătină, măceșe și păducel și extractele din acestea pot fi recomandați în fabricarea turtelor dulci glazurate, pentru sporirea valorii biologice, pentru îmbunătățirea proprietăților nutritive și caracteristicilor organoleptice, pentru majorarea termenului de valabilitate a produsului, evitând utilizarea aditivilor de sinteză.

6.3. Produse de cofetărie zaharoase funcționale cu adaos de materie vegetală

Produsele de cofetărie zaharoase sunt solicitate de copii de diferite vârste (Ghendov-Moșanu, 2018a). De obicei, în tehnologia fabricării acestor alimente sunt utilizați coloranți de sinteză care la consumul îndelungat pot afecta sănătatea consumatorilor. Astfel, există o necesitate în elaborarea tehnologiei de fabricare a produselor zaharoase cu coloranți naturali, care vor fi benefice pentru sănătatea organismului uman (Ghendov-Moșanu, 2018b). Aplicarea CBA din pudre și extracte alcoolice din fructe de cătină, măceș, aronia și tescovina de struguri în

crearea produselor zaharoase pentru înlocuirea coloranților de sinteză este actuală (Ghendov-Moșanu și alții, 2016a; Ghendov-Moșanu, 2018g; Opreș și alții, 2020).

6.3.1. Elaborarea tehnologiei de fabricare a bomboanelor de tip jeleu funcționale

Utilizarea extractelor din materia vegetală horticolă autohtonă în procesul de fabricație a bomboanelor gelificate, va permite obținerea alimentelor cu valoare biologică sporită și înlocuirea coloranților și substanțelor de aromă sintetici. Scopul cercetărilor constă în elaborarea tehnologiei de fabricare a bomboanelor de tip jeleu cu extracte hidroalcoolice concentrate din fructe de cătină, măceș, aronia și tescovina de struguri pentru a diversifica sortimentul de bomboane (Ghenov-Moșanu și alții, 2016a, 2020c).

Pentru bomboanele cu aronia și tescovină de struguri concentrațiile extractelor hidroalcoolice au fost de 1,0; 1,5 și 2,0% f.m.p. și PMA cu colorant sintetic azorubină 0,03 % f.m.p.; iar pentru bomboanele cu cătină și măceș concentrațiile extractelor au fost de 1,0; 2,0 și 3,0% f.m.p. și PMT cu tartrazină 0,02 % f.m.p. În tabelul 6.9 este prezentată rețeta de fabricare a bomboanelor de tip jeleu cu un conținut optim de extract din fructe de măceș, cătină, aronia și tescovina de struguri și cu coloranții sintetici tartrazina și azorubina.

Tabelul 6.9. Rețeta jeleurilor cu extract din fructe de pădure, tescovină de struguri și cu coloranți sintetici

Materii prime	Consumul de materii pentru 1 t de produs finit, kg			
Zahăr	357,14			
Melasă	392,86			
Gelatină	57,14			
Amidon de porumb	42,86			
Sorbitol	35,71			
Acid citric	10,00			
Extract din fructe de măceș/cătină	20,00	-	-	-
Extract din fructe de aronia/tescovină de struguri	-	15,00	-	-
Azorubină	-	-	0,03	-
Tartrazină	-	-	-	0,02
Total	915,71	910,71	896,01	895,91

Nota: pentru jeleuri cu cătină și măceș concentrația optimă 2% f.m.p., iar pentru probe cu aronia și tescovina – 1,5% f.m.p.

Procesul tehnologic de obținerea jeleurilor prevede trei etape:

1. Pregătirea siropului de zahăr-melasa-sorbitol cu conținut de s.u. 78,0±0,1% și la t de 65±1°C.
2. Prepararea amestecului sirop-amidon de porumb cu s.u. 78,0±0,1% în aceleași condiții.
3. Prepararea masei gelatinoase cu s.u. 78,0±0,1% pe baza amestecului obținut mai sus cu adăugarea gelatinei pregătite pentru producere.

Etapele de pregătire a materiei către producerea jeleurilor conform rețetei, sunt prezentate în fig. A7.1. Adăugarea extractelor vegetale concentrate cu conținut de s.u. $85\pm 1\%$ s-a realizat la etapa de prepararea masei gelatinoase la $64\pm 1^\circ\text{C}$, pentru a evita impactul termic asupra conținutului de CBA. Masa gelatinoasă obținută a fost turnată în matrița presărată cu amidonul de porumb. Procesul de răcire a bomboanelor s-a realizat la $5\pm 1^\circ\text{C}$ până la obținerea jeleurilor cu structura fermă. Apoi jeleurile au fost scoase din forme, uscate la $45\pm 1^\circ\text{C}$ până la conținut de s.u. min. 70%, răcite la temperatura mediului ambiant, ambalate în pungi și depozitate în locuri uscate în absența luminii.

În jeleurile obținute s-a analizat evoluția caracteristicilor senzoriale, indicatorilor fizico-chimici și stabilitatea microbiologică în timpul păstrării de 50 de zile, iar parametrii cromatici și activitatea antioxidantă DPPH *in vitro* au fost determinați în a 5-a zi de la producere.

Aspectul bomboanelor de tip jeleu cu extracte vegetale în raport cu PMA și PMT sunt reprezentate în fig. 6.9. Indicii organoleptici (consistența, culoare, aspectul, gustul și miros) au fost evaluate după sistemul de 5 puncte. Valorile ridicate ale PT organoleptic denotă că pentru jeleurii cu cătină și cu măceș concentrația optimă de extract constituie 2% f.m.p., iar pentru bomboanele cu aronia și cu tescovina de struguri – 1,5% f.m.p., tab. 6.10 și 6.11. În timpul păstrării jeleurilor cu extracte naturale și cu coloranți sintetici, PT a scăzut la toate probele analizate, dar totuși la concentrații optime de extracte valorile au fost cele mai ridicate: 22,9 (C2); 22,8 (M2); 22,6 (A1,5) și 22,9 (T1,5).



Fig. 6.9. Aspectul bomboanelor de tip jeleu cu extracte vegetale în raport cu PM

Datele din tab. 6.10 și 6.11 denotă că există dependența directă dintre mărirea concentrației de extract vegetal adăugat la prepararea jeleurilor și creșterea FMSU, din cauza conținutului sporit de substanță uscată în extractele concentrate $85\pm 2\%$. În a 5-a zi de la producere FMSU la jeleurii se modifică în felul următor: cu cătină variază de la 72,22% (C1) până la 72,65% (C3); cu măceș crește de la 74,41% (M1) până la 75,83% (M3); la probele cu aronia variază de la 72,12% (A1) până la 73,81% (A2) și cu tescovină de struguri - de la 72,91%

(T1) până la 75,06% (T2). În probele cu coloranți sintetici acest indicator constituie 71,38% (PMT) și 71,17% (PMA). În timpul păstrării, în a 50-a zi de la producere, în medie valorile FMSU au scăzut nesemnificativ: la probe cu coloranți sintetici cu 2,46%, la jeleuri cu cățina cu 3,03%, cu măceșul cu 1,56%, cu aronia cu 3,06% și cu tescovina cu 2,86%. Reducerea nesemnificativă a acestui indicator se datorează faptului că rețeta bomboanelor include gelatina și sorbitolul, care au capacitatea de a reține umezeala.

Tabelul 6.10. Influența concentrației extractelor din cățină și măceș și duratei de păstrare asupra calității, stabilității microbiologice și activității antioxidante a jeleurilor*

Indicator		Denumirea probei						
		PMT	C1	C2	C3	M1	M2	M3
Punctaj totalizat organoleptic (PT)	în a 5-a zi de la producere	21,9± 0,2	22,4± 0,1	23,7± 0,1	22,8± 0,2	23,1± 0,1	23,4± 0,2	22,8± 0,2
	în a 50-a zi de la producere	21,0± 0,1	21,2± 0,1	22,9± 0,1	22,0± 0,2	22,3± 0,1	22,8± 0,1	22,2± 0,2
Frația masică a substanțelor uscate, % (FMSU)	în a 5-a zi de la producere	71,38± 0,20	72,22± 0,20	72,43± 0,22	72,65± 0,21	74,41± 0,33	75,04± 0,28	75,83± 0,36
	în a 50-a zi de la producere	69,58± 0,26	70,11± 0,25	70,19± 0,25	70,41± 0,28	73,39± 0,21	73,95± 0,48	74,41± 0,33
Aciditate, grad. (Ac)	în a 5-a zi de la producere	14,1± 0,1	16,5± 0,1	16,7± 0,1	17,0± 0,1	16,4± 0,2	16,7± 0,1	17,1± 0,1
	în a 50-a zi de la producere	14,5± 0,1	17,0± 0,1	17,1± 0,1	17,5± 0,1	16,7± 0,2	16,9± 0,1	17,5± 0,1
Numărul total de germeni, UFC/g (NTG)	în a 5-a zi de la producere	55±4	31±2	28±4	23±4	41±5	33±5	31±6
	în a 50-a zi de la producere	248±24	242±43	227±12	209±24	229±11	227±23	220±15
Frația masică a substanțelor reducătoare, % (FMSR)	în a 5-a zi de la producere	13,49± 0,12	13,10± 0,12	13,41± 0,18	14,05± 0,09	15,48± 0,25	15,64± 0,24	15,92± 0,14
Activitate antioxidantă, % inhibat (AA)	în a 5-a zi de la producere	-58,95± 1,98	3,74± 0,47	10,34± 1,23	14,36± 1,95	5,86± 0,54	11,10± 1,47	16,14± 1,79

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard.

Tabelul 6.11. Influența concentrației extractelor din aronia și tescovina și duratei de păstrare asupra calității, stabilității microbiologice și activității antioxidante a jeleurilor*

Indicator		Denumirea probei						
		PMA	A1	A1,5	A2	T1	T1,5	T2
Punctaj totalizat organoleptic (PT)	în a 5-a zi de la producere	21,9± 0,2	22,2± 0,1	23,4± 0,1	22,9± 0,2	22,5± 0,1	23,6± 0,2	23,3± 0,2
	în a 50-a zi de la producere	21,1± 0,1	21,7± 0,1	22,6± 0,1	22,5± 0,2	21,7± 0,1	22,9± 0,1	22,6± 0,2
Frația masică a substanțelor uscate, % (FMSU)	în a 5-a zi de la producere	71,17± 0,26	72,12± 0,25	73,45± 0,19	73,81± 0,22	72,91± 0,21	74,91± 0,24	75,06± 0,24
	în a 50-a zi de la producere	69,46± 0,19	70,05± 0,21	70,71± 0,33	71,90± 0,26	70,73 0,66±	72,38± 0,19	73,40± 0,23
Aciditate, grad. (Ac)	în a 5-a zi de la producere	14,1± 0,1	15,7± 0,1	16,1± 0,1	16,5± 0,1	14,4± 0,2	14,7± 0,1	15,0± 0,2
	în a 50-a zi de la producere	14,4± 0,2	16,2± 0,1	16,5± 0,1	16,7± 0,1	14,7± 0,1	15,0± 0,1	15,4± 0,2
Numărul total de germeni, UFC/g (NTG),	în a 5-a zi de la producere	55±4	45±3	34±2	32±3	27±2	24±1	22±1
	în a 50-a zi de la producere	253±20	227±27	215±14	208±32	240±22	228±17	205±21
Frația masică a substanțelor reducătoare, % (FMSR)	în a 5-a zi de la producere	13,55± 0,11	14,87± 0,11	14,93± 0,15	15,11± 0,12	15,09± 0,17	15,16± 0,30	15,29± 0,10
Activitate antioxidantă, % inhibat (AA)	în a 5-a zi de la producere	-27,62± 1,63	5,37± 0,65	8,93± 0,75	10,63± 1,05	6,32± 0,47	9,56± 0,32	15,78± 1,12

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard

Următorul indicator fizico-chimic de calitate care a fost determinat în dinamică a fost Ac jeleurilor. S-a observat că există o dependență directă dintre creșterea Ac a probelor și mărirea dozajului de extracte vegetale adiționate la fabricarea bomboanelor. Astfel, în a cincea zi de la producere, valorile Ac s-au modificat în limitele 14,1-14,5 grad. pentru PM; 16,5-17,0 grad. pentru cătină; 16,4-17,1 grad. pentru măceșe; 15,7-16,5 pentru aronia și 14,4-15,0 grad. pentru tescovina de struguri. Mărirea Ac a jeleurilor este cauzată de prezența acizilor organici (malic, citric, ascorbic etc.) în extractele obținute din fructe de pădure și tescovină de struguri. În a 50-a zi de la producere, în

probele cercetate valorile Ac au crescut neesențial. Cele mai mari creșteri de Ac au fost determinate la concentrații de 3% la probe cu cătină și măceșe (17,5 grad.) și la concentrații de 2% la jeleuri cu aronia (16,7 grad.) și cu tescovină (15,4 grad.), iar în cazul PMT și PMA a constituit 14,5 și 14,4 grad. În plus, cea mai mare creștere a Ac s-a observat în probele ce conțin extractele vegetale cu cel mai mare conținut de acizi organici.

Un alt indicator de calitate, care a fost determinat în a cincea zi de la producere a fost FMSR, tab. 6.10 și 6.11. Datele prezentate atestă creșterea neesențială a valorilor acestui indicator odată cu adăugarea extractelor vegetale, variind în limitele 13,10% - 15,92% și nu depășește valoarea maximă 60% (HG 204, 2009).

S-a determinat stabilitatea microbiologică a jeleurilor cu extracte vegetale în raport cu coloranți de sinteză, tab. 6.10 și 6.11. Rezultatele microbiologice au demonstrat, că în a cincea și a cincizecea zi de la producere, NTG corespunde valorii admise reglementate de 1000 UFC/g de produs (SanPiN 2.3.2.1078-01). Jeleurile cu extracte vegetale prezintă o stabilitate microbiologică mai sporită decât PMT și PMA. În plus, concentrații de extracte de 2% (aronia și tescovina) și 3% (cătină și măceșe) au condus la o scădere semnificativă a NTG. Acest fapt se datorează AAM a CBA, în special polifenolilor din extracte din fructe de pădure și tescovină de struguri, care au stopat dezvoltarea microorganismelor, stabilizând jeleurile în timpul păstrării. În a cincizecea zi de păstrare, în raport cu PMT și PMA, valorile NTG în probele cu concentrații maxime de extracte vegetale s-au redus: cătină cu 15,7%, măceșe cu 11,3%, aronia cu 17,8% și tescovina de struguri cu 18,9%. Prin urmare, substituirea coloranților sintetici tartrazina și azorubina cu extracte vegetale va permite mărirea termenului de valabilitate a bomboanelor de tip jeleu.

În a cincea zi de la producere s-a investigat AA a jeleurilor determinată *in vitro*, în condițiile digestiei gastrice, tab. 6.10 și 6.11. PMT și PMA nu au manifestat AA, valorile fiind negative $-58,95 \pm 1,98\%$ și $-27,62 \pm 1,63\%$ DPPH inhibat respectiv, indicând o acțiune oxidantă, în timp ce probele cu extracte vegetale au avut valori pozitive ale AA, care au crescut odată cu mărirea concentrației extractului adăugat. Astfel, la adăugarea extractelor de cătină și de măceșe la concentrații 1% - 3%, AA a crescut în intervalul 3,74-14,36% și 5,86-16,14% DPPH respectiv, iar în cazul aroniei și tescovinei la concentrații 1%-2%, AA a sporit în limita 5,37-10,63% și 6,32-15,78% DPPH inhibat.

Rezultatele cercetărilor atestă că în a 50-a zi de la producere indicatorii de calitate corespund valorilor admise, conform actelor normative în vigoare, fapt care presupune prelungirea termenului de valabilitate cu cel puțin 2 luni.

Pentru a determina în ce măsură concentrația și durata de păstrare au influențat calitatea, stabilitatea microbiologică și AA a jeleurilor, s-a apelat la analiza de sensibilitate, tab. 6.12. În a

cincea zi de la producere PT organoleptic este influențat de concentrația extractului adiționat într-o măsură mai mare decât în a cincizecea zi. Cea mai mare valoare a indicelui Sobol s-a determinat la probele cu aronia (0,286), urmată de probele cu cătină și tescovină de struguri (0,231) și probele cu măceșe (0,182). FMSU în măsură egală este influențată de concentrația extractelor și de durata de păstrare a jeleurilor. Cea mai mare valoare și egală a indicelui Sobol s-a determinat la probele cu măceșe, aronia și tescovina de struguri (0,236), iar în cazul jeleurilor cu cătină aceasta influență a fost redusă (0,082). Ac a jeleurilor a fost influențată de concentrația extractelor în a cincea zi de la producere într-o măsură mai mare decât în a cincizecea zi. În plus, în a cincea și în a cincizecea zi cel mai mare indice Sobol a fost determinat la probele cu cătină (0,558 și 0,234 respectiv), iar cel mai mic la jeleurii cu aronia (0,184 și 0,082 respectiv).

Tabelul 6.12. Analiza de sensibilitate prin indicele Sobol privind influența concentrației extractelor vegetale și duratei de păstrare asupra calității, stabilității microbiologice și activității antioxidante a jeleurilor*

Indicator		Probe de jeleurii cu extracte vegetale			
		Cătină	Măceșe	Aronia	Tescovină de struguri
		Indice Sobol			
Punctaj totalizat organoleptic (PT)	în a 5-a zi de la producere	0,231	0,182	0,286	0,231
	în a 50-a zi de la producere	0,059	0,094	0,093	0,094
Frația masică a substanțelor uscate, % (FMSU)	în a 5-a zi de la producere	0,082	0,236	0,236	0,236
	în a 50-a zi de la producere	0,082	0,236	0,236	0,236
Aciditate, grad. (Ac)	în a 5-a zi de la producere	0,558	0,252	0,184	0,231
	în a 50-a zi de la producere	0,234	0,118	0,082	0,130
Numărul total de germeni, UFC/g (NTG)	în a 5-a zi de la producere	0,091	0,110	0,019	0,010
	în a 50-a zi de la producere	0,551	0,351	0,314	0,313
Frația masică a substanțelor reducătoare, % (FMSR)	în a 5-a zi de la producere	0,082	0,094	0,094	0,094
Activitate antioxidantă DPPH, % inhibat (AA)	în a 5-a zi de la producere	0,197	0,233	0,551	0,159

*P≤0,05

În probele cercetate NTG a fost influențat și de concentrația extractelor și de durata de păstrare a jeleurilor. În a cincizecea zi de la producere, cea mai mare valoare a indicelui Sobol s-a determinat la probele cu cătină (0,551), apoi urmează proba cu măceșe (0,351) și jeleurile cu aronia și cu tescovină (0,314 și 0,315 respectiv). FMSR a fost influențată nesemnificativ de

concentrația extractelor adiționate. Astfel, la probele cercetate, valorile indicelui Sobol s-au determinat în intervalul 0,082 – 0,094.

Valorile indicelui Sobol atestă influența concentrației extractelor asupra AA a jeleurilor testate. Ordinea de aranjare a jeleurilor cu extracte în funcție de valoarea descrescătoare a indicelui Sobol este următoare: aronia>măceșe>cătină>tescovina de struguri.

Jeleurile cu extracte vegetale au un aspect atractiv datorită pigmentilor de culoare din fructe de pădure și tescovina de struguri. În tab. 6.13 sunt prezentați parametrii cromatici CIELab a jeleurilor determinați în a cincea zi de la producere în funcție de concentrația extractelor adiționate. S-a constatat, că la mărirea concentrației extractelor adăugate valorile L* scad, din cauza intensificării culorii jeleurilor testate. Cele mai mari valori a L* sunt la probele cu extracte de cătină și de măceș, la concentrație de 1%, fiind 85,49 și 85,42 respectiv, iar cele mai mici au fost la jeleurii cu aronia și cu tescovină la concentrație de 2%, adică 18,03 și 16,31 respectiv.

În cazul a*, nuanța verde s-a manifestat în probele PMT și C1, deoarece valorile sunt negative: -1,09 și -0,92 respectiv, iar la mărirea dozajului de extract de cătină apare nuanța roșie, valorile fiind 5,06 (C2) și 9,12 (C3). Pentru alte tipuri de jeleurii valorile a* variază în felul următor: cu măceșe în intervalul 12,78 – 32,14, cu aronia 42,00 – 52,17 și cu tescovină 37,07 – 47,00. Acestea rezultate denotă, că jeleurile fortificate cu extracte conțin pigmenți de culoare roșie, în special xantofilele (măceșe) și antocianile (aronia și tescovina de struguri).

Tabelul 6.13. Influența concentrației extractelor vegetale asupra parametrilor cromatici CIELab a jeleurilor**

Probe	Parametrii cromatici***				
	L*	a*	b*	C*	H°
PMT	74,64±1,32	-1,09±0,02	73,76±1,36	73,77±1,14	90,8±0,5
C1	85,49±1,63	-0,92±0,01	36,19±0,31	36,20±0,16	91,5±0,5
C2	79,14±1,30	5,06±0,01	49,02±0,36	49,28±0,14	84,1±0,5
C3	67,23±1,02	9,12±0,14	52,14±0,47	52,93±0,30	80,1±0,5
M1	85,42±1,01	12,78±0,21	46,00±0,35	47,74±0,25	74,5±0,5
M2	64,02±0,96	21,36±0,25	37,18±0,21	42,88±0,22	60,1±0,5
M3	52,36±0,45	32,14±0,65	47,11±0,17	57,03±0,41	55,7±0,5
PMA	57,92±0,63	40,24±0,15	14,98±0,18	42,94±0,16	20,4±0,5
A1	32,14±0,21	42,00±0,47	19,27±0,31	46,21±0,38	24,6±0,5
A1,5	24,15±0,12	49,21±0,49	14,00±0,11	51,16±0,30	15,9±0,5
A2	18,03±0,14	52,17±0,25	8,47±0,05	52,85±0,15	9,2±0,5
T1	30,16±0,11	37,07±0,62	10,22±0,09	38,45±0,35	15,4±0,5
T1,5	21,05±0,09	42,15±0,47	4,56±0,05	42,40±0,25	6,2±0,5
T2	16,31±0,11	47,00±0,14	-2,05±0,01	47,04±0,07	357,5±0,5

rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; *parametrii CIELab au fost determinați în a 5-a zi de la producere.

Valorile b* depind în mare măsură de tipul și concentrația extractului utilizat. În cazul probelor cu cătină, b* crește în intervalul 36,19 (C1) – 52,14 (C3), demonstrând intensificarea culorii

galbene. O dependență liniară dintre componenta b^* și concentrația extractului de măceș nu s-a determinat. Pentru jeleurile cu aronia și tescovină de struguri, valorile b^* scad pe măsură ce concentrația extractelor crește, demonstrând deplasarea tonului galben spre albastru, iar pentru proba T2 se atestă deja prezența tonului albastru, deoarece valoarea b^* este negativă, adică -2,05. Creșterea concentrației extractelor adăugate la fabricarea jeleurilor a contribuit la sporirea valorilor C^* , la saturația culorii și reducerea pigmentilor de culoarea gri. Cele mai mari valori ale C^* au fost obținute la concentrații de 3 % și de 2%: 52,93 (C3), 57,03 (M3), 52,85 (A2) și 47,04 (T2). Datele din tab. 6.13 denotă că mărirea concentrației extractelor utilizate influențează valorile H° , demonstrând modificarea nuanței culorii, fig. 6.10.

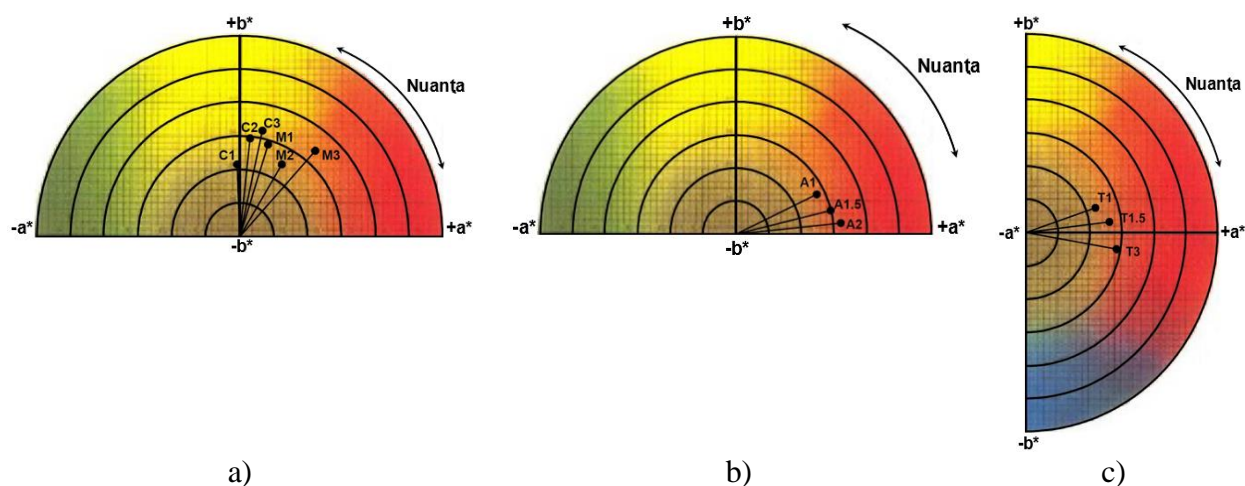


Fig. 6.10. Reprezentarea nuanței culorilor a jeleurilor cu extracte vegetale la concentrații de 1,0; 1,5; 2,0 și 3,0% f.m.p.: a) cu cătină (C1; C2; C3) și cu măceșe (M1; M2; M3); b) cu aronia (A1; A1,5; A2); c) cu tescovina de struguri (T1; T1,5; T2)

Pentru probele cu adaos de cătină, mărirea concentrației extractului de la 1% la 3% a îmbunătățit culoarea jeleurilor, deoarece H° s-a deplasat din cadranul II trigonometric în cadranul I ($91,5^\circ - 80,1^\circ$), demonstrând prevalența culorii galbene. În cazul probelor cu măceșe, deplasarea valorilor H° $74,5^\circ - 55,7^\circ$ în cadranul I trigonometric atestă dominanța culorii portocalii. Pentru probele cu aronia, valorile H° s-au deplasat în intervalul $24,6^\circ - 9,2^\circ$, fiind în cadranul I trigonometric, în care predomină culoarea roșie închisă, iar pentru probele cu tescovină de struguri, valorile H° s-au deplasat din cadranul I trigonometric în cadranul IV ($15,4^\circ - 357,5^\circ$), din cauza prezenței nuanței albastre. Rezultatele cercetărilor realizate atestă că extractele din fructe de cătină, măceșe, aronia și tescovină de struguri pot substitui coloranții sintetici în procesul tehnologic de fabricație a bomboanelor de tip jeleu, pentru a spori valoarea lor biologică și pentru diversificarea sortimentului de produse de cofetărie zaharoase.

6.3.2. Elaborarea tehnologiei de fabricare a maselor de cofetărie funcționale

Masele de cofetărie servesc pentru diversificarea sortimentului de bomboane cu sau fără umplutură. A fost elaborată o tehnologie de fabricare a maselor de cofetărie cu extracte și cu pudre din fructe de aronia și de cătină. În tabelul 6.14 este prezentată rețeta de fabricare a maselor de cofetărie cu conținut optim de extract și de pudre din fructe de aronia și cătină.

Tabelul 6.14. Rețeta maselor de cofetărie cu extracte și pudre din fructe de aronia și de cătină

Materii prime	Consumul de materii pentru 1 t de produs finit, kg				
	Probe de mase de cofetărie				
	PM	PEA	PEPA	PEC	PEPC
Zahăr	664,0				
Melasă	143,0				
Unt de cacao	115,0				
Lapte praf degresat	63,0				
Alcool etilic, 60% (v/v)	15,0	-	-	-	-
Extract de aronia, 60% (v/v)	-	15,0	15,0	-	-
Pudra de aronia		-	5,0	-	
Extract de cătină, 60% (v/v)	-	-	-	15,0	15,0
Pudră de cătină		-	-	-	4,0
Total	1000,0	1000,0	1005,0	1000,0	1004,0

Etapele de pregătire a materiei prime către producerea bomboanelor conform rețetei, sunt prezentate în fig. A7.2. Tehnologia de producere prevede prepararea siropului de zahăr – melasă (apa consumată constituie o treime din cantitate totală de zahăr), cu CSU 78,0±0,1%. În siropul răcit până la 64±1°C s-a adăugat unt de cacao și lapte praf degresat, s-a amestecat până la obținerea unei mase omogene. În timpul amestecării, temperatura masei s-a redus până la 55±1°C, când se adaugă extract hidroalcoolic din fructe de aronia/cătină. Extractul modifică gustul, culoarea și proprietățile reologice ale masei de cofetărie, îmbunătățind plasticitatea probei obținute. La etapa următoare s-a adăugat pudra vegetală în cantitate de 5% f.m.p. (aronia) sau 4% f.m.p. (cătină). Apoi masa de cofetărie a fost modelată în bomboane, răcite-uscate la t mediului ambiant, ambalate în pungi și depozitate. PM a fost pregătită similar cu utilizarea EtOH 60% (v/v), fără adaosuri vegetale.

S-a cercetat influența extractelor și a pudrelor vegetale din fructe de aronia și de cătină asupra caracteristicilor senzoriale, fizico-chimice, a stabilității microbiologice, parametrilor cromatici și AA a maselor de cofetărie. Aprecierea senzorială a maselor de cofetărie este un factor esențial pentru plasarea lor pe piață. În figura 6.20 este prezentat aspectul maselor de cofetărie fortificate în raport cu PM. PT organoleptic atestă, ca cele mai bune rezultate s-au obținut la proba cu extract și pudră de aronia, cu concentrația de 5 % f.m.p. (PEPA) și la proba

cu extract și pudră de cătină de 4 % f.m.p. (PEPC), deoarece combină cele mai ridicate caracteristici organoleptice și argumentează utilizarea extractelor și pudrei vegetale la fabricarea maselor de cofetărie. În plus, s-a remarcat, că aspectul, gustul, mirosul, culoarea și consistența probelor PEPA și PEPC se deosebesc de PM și de probele cu extracte.

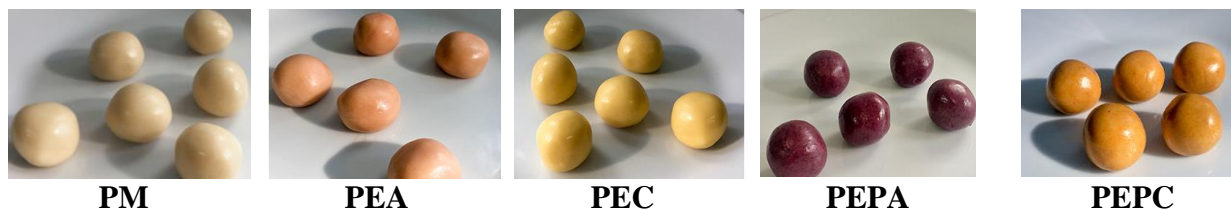


Fig. 6.11. Aspectul maselor de cofetărie testate: PM - proba-martor; PEA – proba cu extract de aronia; PEC – proba cu extract de cătină; PEPA – proba cu extract și cu pudră de aronia; PEPC – proba cu extract și cu pudră de cătină

În tab. 6.15 și 6.16 sunt reprezentate datele privind calitatea maselor de cofetărie cu extracte și cu pudre din fructe de cătină și de aronia.

Tabelul 6.15. Evoluția indicatorilor fizico-chimici ai maselor de cofetărie cu extracte și pudre din fructe de aronie și de cătină în timpul păstrării*

Indicator		Denumirea probei				
		PM	PEA	PEC	PEPA	PEPC
Punctaj totalizat organoleptic (PT)	în 1-a zi de la producere	17,2±0,1	19,6±0,1	19,9±0,1	24,3±0,1	24,1±0,1
	în a 50-a zi de la producere	16,8±0,2	18,2±0,1	18,0±0,2	23,3±0,1	23,0±0,1
Frația masică a umidității, % (FMU)	în 1-a zi de la producere	6,23±0,13	6,20±0,12	6,19±0,13	4,12±0,10	4,08±0,12
	în a 50-a zi de la producere	6,20±0,12	6,19±0,11	6,18±0,11	4,10±0,10	4,05±0,11
Conținut de grăsimi, g/100 g produs (CG)	în 1-a zi de la producere	53,2±2,0	50,6±2,0	41,2±1,0	43,2±1	48,6±1,0
	în a 50-a zi de la producere	n.d.**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Activitatea apei a _w , u.c.	în 1-a zi de la producere	0,697±0,011	0,695±0,012	0,690±0,010	0,672±0,008	0,670±0,011
	în a 50-a zi de la producere	0,695±0,009	0,691±0,011	0,688±0,011	0,667±0,010	0,661±0,011
Aciditatea activă, pH	în 1-a zi de la producere	6,12±0,20	6,02±0,18	5,93±0,15	5,30±0,20	4,91±0,14
	în a 50-a zi de la producere	5,86±0,18	5,75±0,20	5,43±0,20	4,78±0,20	4,26±0,11
Numărul total de germeni, UFC/g (NTG)	în 1-a zi de la producere	8±1	8±1	7±1	5±1	3±1
	în a 50-a zi de la producere	60±4	57±3	53±4	41±3	34±2

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; **n.d.- nu s-a determinat

Rezultatele demonstrează că FMU în probele cu extract din fructe de pădure în prima zi de la producere variază nesemnificativ și constituie 6,19 – 6,20%, tab. 6.15. În probele cu extracte și cu pudre vegetale valoarea acestui indicator de calitate scade aproximativ de 1,5 ori și constituie 4,12 – 4,08%. Această se explică prin faptul că pudrele de aronia și de cătină au conținut redus de umiditate (max. 8%), iar adăugarea lor la fabricarea maselor de cofetărie contribuie la stabilitatea produsului finit în timpul păstrării. În a 50-a zi de la producere FMU în probele cercetate a scăzut neesențial în raport cu valorile obținute în prima zi de la producere. Astfel, pentru PM a constituit 6,20%, pentru probe cu extracte PEA și PEC – 6,19 și 6,18% respectiv, iar pentru probele cu pudre PEPA și PEPC – 4,10 și 4,01% respectiv.

CG în probele testate au fost determinate în prima zi de la producere, valorile fiind cuprinse în limita 41,2 - 48,6 g/100g produs pentru probele fortificate în raport cu PM - 53,2 g/100g produs, tab. 6.15. Probabil, scăderea CG în PEPA se explică prin faptul adăugării pudrei de aronia în cantitate de 5% f.m.p., care a contribuit la mărirea masei totale a produsului finit. În cazul PEPC, CG a fost influențat de grăsimile proprii din pudra de cătină și în rezultat valoarea acestui indicator a crescut până la 48,6 g/100g produs.

Indice a_w indică stabilitatea sau durata de valabilitate a produselor alimentare, tab. 6.15. Rezultatele obținute în prima zi de la producere denotă, că valoarea numerică a a_w variază în intervalul 0,670 - 0,697 u.c., ce corespunde datelor din surse bibliografice pentru bomboane (Tatarov, 2018). Rezultatele a_w obținute în a 50-a zi de la producere demonstrează, că valorile acestui indice s-au redus, fiind în intervalul de 0,661 - 0,695 u.c., demonstrând că înmulțirea și supraviețuirea celulelor vegetative de bacterii va fi stopată, iar probele vor fi stabile în timpul păstrării.

În prima zi de la producere, valorile pH variază în funcție de cantitatea de ingrediente vegetale adăugate și de compoziția chimică a fructelor de pădure, în special de conținutul de acizii organici, tab. 6.15. Astfel, valorile pH în probele testate sunt următoarele: 6,12 (PM), 6,02 (PEA), 5,93 (PEC), 5,30 (PEPA) și 4,91 (PEPC). În a 50 zi de păstrare în toate probele cercetate se atestă scăderea valorilor pH: cu 4,2% (PM), cu 4,5% (PEA), cu 8,4% (PEC), cu 9,8% (PEPA) și cu 13,2% (PEPC). Probabil, această scădere poate fi influențată nu numai de compoziția chimică a fructelor de pădure, dar și din cauza oxidării lipidelor prezente în materia primă, utilizată în tehnologia de fabricare a maselor de cofetărie.

Se atestă, că în timpul păstrării probelor fortificate, NTG s-a redus în raport cu PM, datorită prezenței CBA de origine vegetală, tab. 6.15. În a 50-a zi de la producere, NTG a scăzut de 1,76 ori în PEPC și de 1,46 ori în PEPA în raport cu PM. Se cunoaște, că CBA din fructe de aronia și de cătină, în special taninurile și flavonoidele, sunt responsabile pentru AAM și au capacitatea de a

inhiba o gamă largă de microorganisme. Activitatea antimicrobiană a taninurilor este legată de capacitatea lor de a inactiva adgheziile microbiene, enzimele și proteinele din interiorul celulelor microorganismelor. În cazul flavonoidelor, aceasta se datorează capacității lor de a forma complexe cu proteinele solubile ale pereților celulari ai microorganismelor (Machado și alții, 2002). De asemenea, asupra stabilității microbiologice influențează FMU, a_w și pH a maselor de cofetărie. Toate probele obținute atât în a 1-a zi, cât și în a 50-a zi de la producere, au NTG care corespunde valorilor admise de reglementări (HG 221, 2009). Astfel, se recomandă de a mări termenul de valabilitate a maselor de cofetărie până la 60 de zile, care trebuie să fie ambalate și păstrate la $20 \pm 1^\circ\text{C}$ și $\phi - \text{max. } 75\%$.

Datele din tab. 6.16 indică, că probele PEPA și PEPC conțin cantități majore de fructoză, 1,11 și 0,56 g/100g produs respectiv, datorită pudrelor adăugate. STG se află în limita intervalului 56,78 – 60,91 g/100g produs. FMSR în bomboanele testate corespund cu valorile admise reglementate până la max. 14,0%. Astfel, analizând rezultatele obținute, se poate afirma că indicatorii fizico-chimici ai maselor de cofetărie obținute corespund valorilor admise reglementate (HG 204, 2009).

Tabelul 6.16. Conținutul de glucide și fracția masică a substanțelor reducătoare în masele de cofetărie testate*

Probe	Conținut de glucide, g/100 g produs					Suma totală a glucidelor, g/100g (STG)	Fracția masică a substanțelor reducătoare, % (FMSR)
	Fructoza	Glucoza	Zaharoza	Maltoza	Lactoza		
PM	0,27±0,01	2,37±0,12	53,12±0,56	1,42±0,02	3,73±0,21	60,91±1,23	12,79±0,20
PEA	0,24±0,01	2,01±0,11	49,97±0,21	1,68±0,02	2,88±0,19	56,78±1,56	11,99±0,15
PEC	0,11±0,01	1,84±0,05	49,48±0,32	0,84±0,01	1,79±0,11	59,00±0,95	9,34±0,11
PEPA	1,11±0,01	3,66±0,09	51,07±0,16	1,79±0,02	1,47±0,09	59,10±1,11	13,59±0,14
PEPC	0,56±0,01	2,22±0,17	51,05±0,17	1,65±0,02	3,68±0,20	59,16±1,21	13,71±0,14

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard.

S-au evaluat parametrii cromatici CIElab ai probelor testate în timpul păstrării, tab. 6.17. Rezultatele din tabel atestă, că în prima zi de la producere, PM se caracterizează prin valoarea ridicată a componentei L^* (-92,05); prin valoare negativă a componentei a^* (-0,20), demonstrând prezența nuanței verde; prin valoarea pozitivă a componentei b^* (10,18) - nuanță galbenă, datorită materiei prime utilizate (unt de cacao și lapte praf degresat) și prin valoarea scăzută a C^* (10,18), demonstrând intensitatea redusă a culorii și prezența nuanței gri. În plus, H° (91,1) se află în cadranul II trigonometric demonstrând prevalența culorii galbene, fig. 6.21.

De asemenea, au fost analizați parametrii cromatici CIELab și în probele fortificate. Utilizarea extractului de aronia a condus la scăderea L*, valoarea fiind 76,45 (PEA), iar adăugarea pudrei de aronia a contribuit la reducerea bruscă a valorii L* - 19,74 (PEC), datorită pigmentilor de culoare roșie. Culoarea probelor s-a întunecat. În cazul a*, în probele cu aronia aceasta variază în intervalul 32,47 – 36,17, demonstrând prezența antocienilor. Valorile b* sunt pozitive în probele cu aronia și variază într-un interval destul de mare. În PEA valoarea b* este sporită 36,41 din cauza prezenței tonului galben, dar la adăugarea pudrei de aronia, componenta b* drastic s-a redus până la 9,00 și s-a deplasat spre tonul albastru (PEPA). Valorile C* în PEA și PEPA demonstrează intensitatea culorii probelor, fiind 53,37 și 36,66 respectiv. H° se află în cadranul I trigonometric, pentru PEA este 52,5° demonstrând prezența nuanței portocalii, iar pentru PEPA - 9,4° prezența culorii roșii, fig. 6.21.

Tabelul 6.17. Influența extractelor și pudrelor de aronia și de cătină asupra parametrilor cromatici CIELab și activității antioxidante a maselor de cofetărie în timpul păstrării*

Indicator		Denumirea probei				
		PM	PEA	PEC	PEPA	PEPC
L*	în 1-a zi de la producere	92,05±1,00	76,45±1,05	87,08±1,01	19,74±0,56	55,01±0,54
	în a 50-a zi de la producere	94,11±0,58	81,45±1,03	92,08±1,12	23,17±0,20	61,28±0,36
a*	în 1-a zi de la producere	-0,20±0,01	32,47±0,65	-4,00±0,23	36,17±0,14	21,21±0,21
	în a 50-a zi de la producere	-1,08±0,05	25,00±0,45	-6,08±0,41	28,14±0,63	13,26±0,15
b*	în 1-a zi de la producere	10,18±0,21	42,36±0,69	51,74±0,63	5,98±0,25	61,22±0,14
	în a 50-a zi de la producere	5,00±0,14	36,41±0,15	42,57±0,25	9,00±0,15	46,05±0,36
C*	în 1-a zi de la producere	10,18±0,12	53,37±0,40	51,89±0,18	36,66±0,61	64,79±0,47
	în a 50-a zi de la producere	5,12±0,08	44,17±0,52	43,00±0,41	29,54±0,50	47,92±0,25
H°	în 1-a zi de la producere	91,1±1,0	52,5±1,0	94,4±1,0	9,4±1,0	70,9±1,0
	în a 50-a zi de la producere	102,2±2,0	55,5±1,0	98,1±1,0	17,74±1,0	73,9±1,0
Activitate antioxidantă DPPH, % inhibat	în 1-a zi de la producere	2,35±0,48	6,75±0,61	4,28±0,52	32,17±1,45	21,42±1,36
	în a 50-a zi de la producere	1,14±0,15	2,31±0,43	1,76±0,17	20,69±1,21	12,48±0,98

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard.

Adăugarea extractului și pudrei de cătină, de asemenea, au condus la scăderea valorii L*, valorile fiind 87,08 (PEC) și 55,01 (PEPC). Pentru PEC, valorile a* sunt negative (-4,00) din cauza prezenței tonului verde, iar pentru PEPC, valorile a* sunt pozitive (21,21), demonstrând prezența

tonului roșu. Valorile b^* sunt ridicate în probele testate, fiind egale cu 51,74 (PEC) și 61,22 (PEPC), din cauza prezenței conținutului sporit de pigmenții de culoare galbenă, în special a carotenoidelor. În probele cu cătină se atestă valorile sporite ale componentei C^* , demonstrând saturația culorii probelor. Pentru PEC, H° 94,4° se află în cadranul II trigonometric, în care prevalează culoarea galbenă, iar pentru PEPC 70,9° (cadranul I trigonometric), ce denotă prezența nuanței portocalii.

Durata de păstrare a influențat parametrii cromatici ai maselor de cofetărie. În a cincizecea zi de la producere, în toate probele cercetate valoarea L^* a crescut: PM cu 2,2%; PEA cu 6,5%; PEC cu 5,7%; PEPA cu 17,4% și PEPC cu 11,4%. Valorile a^* s-au redus la toate probele cercetate. Pentru PM și PEC valorile a^* sunt negative (-1,08) și (-6,08) respectiv, din cauza tonului verde, iar la restul probelor valorile a^* sunt următoarele: 25,00 (PEA); 28,14 (PEPA) și 13,26 (PEPC), demonstrând reducerea tonului roșu în raport cu valoarea inițială. Valorile b^* sunt pozitive pentru toate probele testate, dar s-au redus, demonstrând diminuarea pigmentilor de culoare galbenă. De asemenea, a scăzut și valoarea C^* , din cauza reducerii intensității culorii probelor testate. Valorile H° atestă, că în toate probele cercetate nuanța culorii este mai deschisă, dar se află în aceleași cadrane trigonometrice descrise mai sus, fig. 6.12.

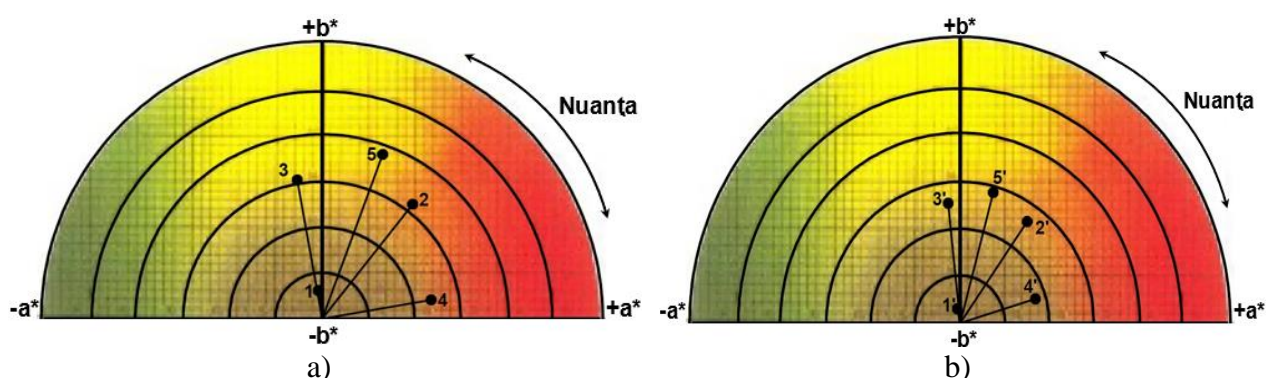


Fig. 6.12. Modificarea nuanței culorilor a maselor de cofetărie în timpul păstrării: a) în prima zi de la producere; b) în a cincizecea zi de la producere. 1 și 1' -PM; 2 și 2' - PEA; 3 și 3' - PEC; 4 și 4' - PEPA; 5 și 5' - PEPC

Un rol important îl are caracterul antioxidant al pudrelor vegetale utilizate, care, evident, este legat de faptul că în compoziția lor chimică intră o serie de CBA și antioxidanți naturali, care influențează esențial stabilitatea și AA a maselor de cofetărie. Evoluția AA în probele testate în timpul păstrării au fost determinate *in vitro* în condițiile digestiei gastrice. S-a constatat, că toate probele cercetate manifestă AA, valorile fiind pozitive: 2,35% (PM); 6,75% (PEA); 4,28% DPPH inhibat (PEC), iar în cazul PEPA și PEPC, valorile AA sunt considerabil mai mari - respectiv 32,20 și 21,42% DPPH inhibat, prezentând un argument important în favoarea acestor produse. Este evident, că în timpul păstrării valorile AA s-au redus, dar au rămas pozitive, menținând capacitatea antioxidantă a bomboanelor.

Extractele în combinație cu pudrele vegetale pot fi utilizate cu succes în tehnologia de fabricație a maselor de cofetărie în calitate de coloranți naturali, contribuind la sporirea valorii biologice a produselor zaharoase. De asemenea, acest fapt permite lărgirea sortimentului de bomboane și de umpluturi.

6.4. Sinteza problematicei tratate și a rezultatelor obținute în capitolul 6

A fost elaborată tehnologia de fabricare a pastelor făinoase cu pudre de măceșe și de aronia cu concentrații de 1,5%; 3% și 5%. A fost studiată influența concentrațiilor de pudre vegetale asupra calității glutenului umed și conținutului de gluten uscat în făină de grâu. Se atestă reducerea cantității de gluten umed și de gluten uscat, în cazul măceșului cu 9,6% și 6,35% și în cazul aroniei cu 2,2% și 2,7% respectiv în raport cu PM. S-a constatat modificarea proprietăților elastice ale glutenului, astfel, valorile IDK s-au redus de la 84 u.c. (PM), aparținând grupului „satisfăcător slab”, la 77 u.c. (măceșe) și 78 u.c. (aronia), ce corespunde glutenului ”bun” și grupei de calitate întâi. A fost investigată comportarea reologică a proprietăților empirice ale aluatului cu și fără pudre vegetale. Mărirea concentrației pudrelor a condus la creșterea P, L, indicelui G, W și la reducere raportului P/L, cu excepția probei cu adaos de măceșe (5%), în care P/L a crescut până la 2,61 în raport cu PM – 2,41. Modificarea proprietăților reologice ale aluatului a fost influențată de prezența acizilor organici, fibrelor alimentare, substanțelor pectice din pudre de măceșe și aronia. S-a evaluat calitatea pastelor făinoase cu adaos vegetal prin analiza senzorială (gustul, mirosul, culoarea, aspectul) și fizico-chimică (FMU, evoluția Ac în timp, FMPS și însușirile culinare), fiind în corespundere cu datele din reglementările tehnice pentru paste făinoase. S-a constatat, că pudrele vegetale în concentrații 1,5-5% au îmbunătățit AA a pastelor, valorile fiind în intervalul 2,42 – 22,71% DPPH inhibat în raport cu PM, care nu au manifestat AA, valorile fiind negative -9,47% DPPH inhibat. A fost aplicată analiza de sensibilitate pentru a determina influența concentrației pudrelor vegetale asupra calității glutenului, proprietăților empirice ale aluatului și calității pastelor făinoase. Analiza parametrilor CIELab a pastelor făinoase crude și fierte a demonstrat ca operația de fierbere a contribuit la scăderea valorilor tuturor parametrilor cromatici L*, a* și b*, din cauza degradării termice a pigmentilor și eliminării lor în apă de fierbere. S-a constatat, că concentrația de 3% de pudră vegetală este optimă pentru fabricarea pastelor, iar analiza evoluției acidității timp de 150 de zile a permis stabilirea termenului de valabilitate până la 5 luni.

A fost elaborată tehnologia de fabricare a turtelor dulci glazurate fortificate cu pudre și extracte din fructe de cătină, măceș și păducel. S-a cercetat influența concentrației de 2 și 4% de pudre vegetale și duratei de păstrare de 45 zile asupra calității, stabilității microbiologice și AA,

determinate *in vitro*. S-a constatat, că pudrele vegetale au influențat pozitiv indicii senzoriali, în special gustul, mirosul și culoarea, iar în cazul păducelului - consistența turtelor. S-a constatat, că adăugarea pudrelor vegetale a condus la menținerea prospețimei, la sporirea stabilității microbiologice și AA. Analiza de sensibilitate a evidențiat influențe diferite ale concentrației pudrelor vegetale și duratei de păstrare asupra calității, stabilității și AA în funcție de tipul fructelor de pădure utilizate. Se constată, că adaosul vegetal a influențat pozitiv indicatorii de calitate și s-a stabilit concentrația optimă și durata de păstrare a turtelor dulci glazurate: cu adaosuri de cătină și măceșe - 2% și 25 zile, iar cu păducel - 4% și 45 zile respectiv.

S-a elaborat tehnologia de fabricare a bomboanelor de tip jeleu cu extracte hidroalcolice concentrate din fructe de cătină, măceș, aronia și tescovină de struguri. S-a analizat evoluția caracteristicilor senzoriale, a indicatorilor fizico-chimici și stabilitatea microbiologică în timpul păstrării de 50 de zile. Parametrii cromatici CIELab și AA ai probelor au fost determinați în a 5-a zi de la producere. S-a demonstrat, că există dependența directă dintre mărirea concentrației de extract vegetal adăugat la prepararea jeleurilor și sporirii valorilor indicatorilor fizico-chimici, stabilității microbiologice, parametrilor cromatici și AA a bomboanelor. A fost aplicată analiza de sensibilitate pentru a determina influența concentrației și a duratei de păstrare asupra parametrilor de calitate investigați. NTG a fost influențat concomitent de concentrația extractelor și de durata de păstrare a jeleurilor. Se atestă influența concentrației extractelor asupra AA a jeleurilor testate. Pentru jeleuri cu cătină și cu măceșe concentrația optimă de extract constituie 2% f.m.p., pentru bomboanele cu aronia și cu tescovină de struguri - 1,5% f.m.p. și termenul de valabilitate 2 luni.

S-a elaborat tehnologia de fabricare a maselor de cofetărie cu extracte și cu pudre din fructe de aronia și de cătină. S-a cercetat influența extractelor și pudrelor vegetale din fructe de aronia și de cătină și a duratei de păstrare asupra caracteristicilor senzoriale, fizico-chimice, stabilității microbiologice, parametrilor cromatici și AA a maselor de cofetărie. S-a demonstrat că cel mai mare PT organoleptic s-a acumulat la proba cu extract și pudră de aronia cu 5% f.m.p. (PEPA) și la proba cu extract și pudră de cătină cu 4% f.m.p. (PEPC). Analiza evoluției valorilor indicatorilor fizico-chimici ai maselor de cofetărie în timpul păstrării atestă corespundere cu valorile admise reglementate și se recomandă ca termenul de valabilitate să fie până la 60 de zile în condiții de ambalare și păstrare la $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ și ϕ_{max} 75%. Analiza parametrilor cromatici demonstrează influență pozitivă a pudrelor vegetale asupra saturației culorii maselor de cofetărie. Se atestă, că toate probele cercetate manifestă AA, iar în cazul probelor cu extracte și pudre vegetale, valorile AA sunt considerabil mai mari: 32,20% (PEPA) și 21,42% inhibat (PEPC). În timpul păstrării valorile AA s-au redus, dar au rămas pozitive, manifestând capacitate antioxidantă a bomboanelor propuse.

7. TEHNOLOGII DE FABRICARE A PRODUSELOR LACTATE CU CBA

7.1. Studiul privind influența adaosului de CBA la fabricare a iaurtului

Iaurtul este un aliment accesibil, ușor de digerat și gustos, care furnizează substanțe nutritive importante pentru toate vârstele de consumatori și face parte dintr-o alimentație echilibrată. Scopul cercetărilor prezentate este obținerea unui produs acidolactic, cu valoarea biologică sporită prin adăugarea extractelor hidroalcoolice concentrate din fructe de pădure: cătină, măceș, păducel și aronia. Pentru obținerea iaurtului fortificat s-au adăugat extracte hidroalcoolice concentrate cu CSU $85\pm 1\%$ în proporție de 1% f.m.p.

Schema-bloc de fabricare a iaurtului fortificat cu extracte concentrate din fructe de pădure se prezintă în fig. A8.1. Pentru fabricarea iaurtului s-a folosit lapte proaspăt integral cu conținut de grăsime 2,3%. Zahărul cernut s-a adăugat la lapte sub agitare la $75\pm 5^\circ\text{C}$ până la dizolvarea completă a lui. Amestecul a fost pasteurizat la $92\pm 2^\circ\text{C}$ timp de 2-8 minute, apoi răcit până la $43\pm 1^\circ\text{C}$, s-au adăugat culturi starter pentru iaurt (însămânțare). Procesul de fermentare a fost realizat la $41\pm 1^\circ\text{C}$ timp de 5 ± 1 ore până la atingerea acidității titrabile de $82\pm 2^\circ\text{T}$. În timpul amestecării și răcirii coagulului până la $19\pm 1^\circ\text{C}$ s-a adăugat extract concentrat de fructe de pădure cu concentrația $85,0\pm 1,0\%$ în proporție de 1% f.m.p. Iaurtul obținut a fost ambalat, răcit și maturat la $4\pm 2^\circ\text{C}$ timp de 12 ore.

Cercetările au fost realizate în două etape. În prima etapă s-a determinat calitatea probelor obținute în prima zi de depozitare, tab. 7.2 și s-a studiat evoluția indicilor senzoriali și evoluția indicatorilor fizico-chimici în timpul păstrării timp de optsprezece zile a iaurtului fortificat în raport cu PM, tab. 7.3. De asemenea, au fost analizați parametrii cromatici CIELab și AA ai iaurtului în a opta zi de depozitare, tab. 7.4. În a doua etapa s-a cercetat AAM și efectul bactericid al extractelor concentrate din fructe de pădure asupra dezvoltării diferitor tulpini de *Listeria monocitogenes*, care pot contamina produsele lactate, tab. 7.5.

În tab. 7.1 sunt prezentate datele privind influența tipului de extracte hidroalcoolice concentrate din fructe de pădure asupra calității iaurtului în raport cu PM în prima zi de depozitare. Calitatea senzorială a probelor de iaurt a fost apreciată de o echipă de 9 evaluatori. Fiecare evaluator a apreciat caracteristicile senzoriale ale sortimentului de iaurt, apreciindu-le în conformitate cu scara de 5 puncte. Toate probele de iaurt au fost apreciate cu calificativul „foarte bune”, cu însușiri senzoriale pozitive, specifice și bine conturate. Cel mai mare Pt l-au acumulat probele IM și IAr (19,8), urmate de IC (19,7) și IPd (19,6). Probele testate nu au prezentat nici un fel de defecte perceptibile. Rezultatele analizei senzoriale atestă, că toate probele de iaurt au îndeplinit condițiile de calitate.

Tabelul 7.1. Influența extractelor concentrate din fructe de pădure asupra calității probelor de iaurt în raport cu PM*

Indicator**	Probe de iaurt				
	PM	IC	IM	IPd	IAr
Punctaj mediu total (Pt)	18,7±0,1	19,7±0,1	19,8±0,1	19,6±0,1	19,8±0,1
Conținut de substanță uscată degresată, % (CSUD)	8,80±0,05	9,17±0,05	9,15±0,05	9,20±0,05	9,17±0,05
Conținut de grăsime, % (CG)	2,30±0,05				
Aciditate, °T (Ac)	83,0±0,2	89,5±0,2	85,5±0,2	84,0±0,2	84,5±0,2
Aciditate activă pH	4,54±0,02	4,41±0,02	4,44±0,02	4,53±0,02	4,53±0,02
Vâscozitate dinamică, mPa·s*** (μ)	1493±65	2091±47	1728±36	1813±57	1643±78
Indice de sinereză, % (IS)	11,95±1,23	7,62±0,58	7,95±0,45	5,69±0,15	7,28±0,65

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; **s-a determinat în prima zi de producere; ***s-a determinat la numărul de rotații a spindelului 75 min⁻¹. Notă: PM-proba-martor; IC-iaurt cu extract de cătină; IM – iaurt cu extract de măceșe; IPd – iaurt cu extract de păducel; IAr – iaurt cu extract de aronia.

Se atestă, că adăugarea extractelor din fructe de pădure a contribuit la mărirea CSUD. Comparativ cu PM (8,80%), acest indicator variază în limita intervalului de la 9,15% (IM) până la 9,20% (IPd). Acest fapt se explică prin conținutul înalt de substanțe uscate în extractele utilizate, care fiind adăugate în dozele respective, măresc valoarea acestui indicator fizico-chimic. În cazul CG, în toate probele de iaurt acesta a constituit 2,30%, tab. 7.1. Valorile Ac și pH în probele de iaurt fortificate cu pudre au fost mai sporite decât în PM, tab. 7.2. Ac variază de la 83,0°T (PM) până la 89,5°T (IC), valori care se înscriu în limitele celor stipulate în documentele normative (HG 158, 2019), iar pH probelor testate variază de la 4,41 (IC) până la 4,54 (PM), în primul rând datorită prezenței substanțelor cu caracter acid în extractele concentrate din fructe de pădure.

Vâscozitatea (μ) și IS sunt influențate de compoziția chimică a materiei vegetale utilizate pentru extracție. Astfel, probele de iaurt fortificate au devenit mai vâscoase decât PM. Probabil, aceasta se datorează monozaharidelor fructozei și glucozei din fructe de pădure, care au capacitate mai mare de a lega apa decât dizaharidele, cum ar fi zaharoza folosită în tehnologia de fabricare a iaurtului (Oliveira și alții, 2001). În plus, fibrele alimentare solubile din fructele de pădure pot influența proprietățile reologice ale iaurtului fortificat (Bantea-Zagareanu și alții, 2015). Cele mai mari valori ale μ au fost determinate în probe IC (2091 mPa·s) și IPd (1813 mPa·s), iar în PM a constituit 1493 mPa·s. În cazul IS s-a constatat, că în probele cu extracte acest indicator de calitate a scăzut în raport cu PM, demonstrând o capacitate mai mare de reținere a apei. Cea mai mare valoare a IS s-a determinat în IM (7,95%), iar cea mai mică valoare în IPd (5,69%) în raport cu PM (11,95%).

În tab. 7.2 se prezintă influența duratei de păstrare asupra calității iaurtului fortificat cu extracte concentrate din fructe de pădure în raport cu PM.

Tabelul 7.2. Influența duratei de păstrare asupra calității probelor de iaurt fortificat cu extracte concentrate din fructe de pădure în raport cu PM*

Indicator	Zile de păstrare	Probe de iaurt				
		PM	IC	IM	IPd	IAr
Punctaj mediu total (Pt)	I	18,7±0,1	19,7±0,1	19,8±0,1	19,6±0,1	19,8±0,1
	VIII	18,7±0,1	19,7±0,1	19,8±0,1	19,6±0,1	19,8±0,1
	X	18,7±0,1	19,7±0,1	19,8±0,1	19,6±0,1	19,8±0,2
	XIII	16,5±0,2	18,2±0,2	18,7±0,1	18,4±0,2	18,5±0,1
	XV	14,0±0,2	15,0±0,1	16,5±0,2	17,1±0,1	16,0±0,1
Aciditate, °T (Ac)	I	83,0±0,2	89,5±0,2	85,5±0,2	84,0±0,2	84,5±0,2
	VIII	88,0±0,2	92,0±0,2	90,0±0,2	89,0±0,2	90,0±0,2
	X	90,5±0,5	97,5±0,5	95,0±0,5	93,0±0,2	94,0±0,2
	XIII	97,5±0,4	104,5±0,5	100,5±0,5	98,0±0,5	99,5±0,5
	XV	110,5±0,5	113,0±0,5	111,5±0,5	109,5±0,5	110,0±0,5
Aciditate activă, pH	I	4,54±0,02	4,41±0,02	4,44±0,02	4,53±0,2	4,53±0,02
	VIII	4,50±0,02	4,38±0,02	4,40±0,02	4,51±0,02	4,50±0,02
	X	4,44±0,02	4,36±0,03	4,38±0,02	4,46±0,02	4,46±0,02
	XIII	4,43±0,03	4,34±0,03	4,36±0,03	4,45±0,03	4,44±0,03
	XV	4,41±0,03	4,34±0,03	4,36±0,03	4,45±0,03	4,41±0,03
Vâscozitate dinamică, mPa·s** (μ)	I	1493±65	2091±47	1728±36	1813±57	1643±78
	VIII	1323±71	1024±35	997±32	1024±62	1067±54
	X	1067±63	981±14	768±25	939±48	896±47
	XIII	1024±41	981±25	768±47	896±32	896±82
	XV	1024±53	939±48	725±20	768±47	811±23
Indice de sinereză, % (IS)	I	11,95±1,23	7,62±0,58	7,95±0,45	5,69±0,15	7,28±0,65
	VIII	34,04±1,50	42,88±1,14	37,13±1,50	29,90±0,47	34,87±1,32
	X	65,64±1,48	58,73±1,32	54,75±1,47	45,08±1,02	53,93±0,98
	XIII	66,65±1,16	65,23±1,41	63,85±1,49	56,63±1,23	60,95±1,23
	XV	66,72±1,24	66,78±1,50	64,51±1,21	62,25±1,47	63,11±1,50

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; **s-a determinat la numărul de turații a spindelului 75 min⁻¹.
Notă: PM - proba-martor; IC - iaurt cu extract de cătină; IM – iaurt cu extract de măceșe; IP – iaurt cu extract de păducel; IAr – iaurt cu extract de aronia.

În timpul păstrării probelor de iaurt în primele zece zile, caracteristicile senzoriale a probelor testate nu s-au modificat și Pt a rămas același ca și în prima zi de depozitare. În a treisprezecea zi de păstrare s-a constatat, ca proprietățile senzoriale ale tuturor probelor de iaurt sunt pozitive, dar specifice, destul de conturate cu defecte foarte mici și au fost apreciate ca ”bune”. Cel mai mare Pt a fost acordat probelor de IM (18,7) și cel mai mic – IC (18,2). PM a fost apreciată cu 16,5. În a cincisprezecea zi de păstrare, probele de IM, IPd și IAr, de asemenea au fost apreciate ca ”bune”, iar PM și IC au fost ”satisfăcătoare”, cu proprietăți senzoriale slab conturate, datorită cărora produsul s-a situat la nivelul minim admis de standardul de produs. Astfel, conform evoluției caracteristicilor senzoriale probele de IC pot fi păstrate maximum treisprezece zile, iar probele IM, IPd și IAr – cincisprezece zile.

Valorile Ac și pH au fost determinate în decursul a cincisprezece zile de păstrare, tab. 7.2. În urma cercetărilor realizate s-a demonstrat că fenomenul de creștere a Ac se datorează procesului de transformare a glucidelor reducătoare, etapă care începe imediat după adăugarea culturilor starter și continuă în timpul procesului de fermentare, inclusiv la etapa de depozitare. De asemenea, evoluția Ac corelează cu intensitatea fermentației lactice. Extractele din fructe de pădure contribuie la ameliorarea proprietăților senzoriale precum și la dezvoltarea și viabilitatea bacteriilor lactice din iaurt. S-a observat, că odată cu intensitatea procesului de fermentare, Ac a produselor lactate fermentate crește treptat, în primele zile fiind constantă, apoi atingând valori mai mari, diferența fiind tot mai vizibilă. Astfel, în timpul păstrării timp de cincisprezece zile Ac a probelor de iaurt s-a modificat în limita următoarelor intervale: PM (83 - 110,5°T); IC (89,5-113,0°T); IM (85,5 – 111,5°T); IPd (84,0 – 109,5) și IAr (84,5 – 110,0°T), care se înscriu în limitele celor stipulate în documentele normative (HG 158, 2019).

Valorile pH au scăzut semnificativ în timpul păstrării pentru toate probele de iaurt începând cu ziua a opta, tab. 7.2. Acest lucru poate fi atribuit post-acidificării, care se datorează producției continue de acizi organici în iaurt în timpul depozitării de către bacteriile starter (Isleten și Karagul-Yuceer, 2006; Mohan și alții, 2020). De asemenea, Oliveira și colab., (2001) au raportat o scădere similară a pH-ului în iaurturi în timpul depozitării îndelungate în condiții frigorifice. În general, iaurturile cu extracte au prezentat un pH mai scăzut cu 0,01 - 0,13 unități în raport cu PM. Cel mai scăzut pH s-a determinat în probele IC (4,41). Analizând valorile Ac și pH în probele fortificate se constată, că extractele de fructe de pădure stimulează creșterea bacteriilor lactice din cultura starter de iaurt și rezultă acumularea de acid lactic. Cu toate acestea, valorile pH a probelor de iaurt testate pe parcursul păstrării a cincisprezece zile au variat de la 4,34 la 4,55, ceea ce este acceptabil din puncte de vedere al calității.

În timpul păstrării, au fost analizate proprietățile reologice ale probelor de iaurt, tab.7.2. S-a constatat scăderea valorilor μ în toate probele cercetate timp de cincisprezece zile. Cele mai mici valori ale μ au fost determinate în IM (725 mPa·s) și IPd (768 mPa·s). Donkor și colab. (2007) au raportat despre scăderea μ în iaurturile simbiotice suplimentate cu amidonul în timpul păstrării la rece. Ei consideră, că acest fenomen a fost influențat semnificativ de tipul bacteriilor lactice din cultura starter și de compușii prebiotici folosiți. De asemenea, Aryana și McGrew (2007) au observat o scădere constantă a μ în timpul depozitării iaurturilor cu microorganisme probiotice *Lactobacillus casei*, cu oligofructoză și inulină. În timpul păstrării valorile IS au scăzut din cauza reducerii capacității de reținere a apei în iaurtul testat. Cea mai mică valoare al IS s-a obținut la proba de IC (66,78%), iar cea mai mică la IPd (62,25%). Procesul de acidifiere în iaurtul fortificat cu extracte a condus la obținerea gelurilor cu rețea de proteine mai fină, cu fermitate și permeabilitate mai redusă

și cu separare mai sporită a zerului (Ozer și colab., 2007). Rezultate similare au fost raportate și de alți cercetători (Salvador și Fiszman, 2004; Joung și alții, 2016).

În a opta zi de păstrare au fost analizați parametrii cromatici CIELab și AA a probelor de iaurt obținute, tab. 7.3.

Tabelul 7.3. Parametrii cromatici CIELab și activitatea antioxidantă a probelor de iaurt fortificat cu extracte concentrate din fructe de pădure în raport cu PM*

Indicator	Probe de iaurt**				
	PM	IC	IM	IPd	IAr
L*	98,91±0,12	96,14±0,36	95,24±0,41	92,00±0,36	83,10±0,24
a*	-0,34±0,01	-8,12±0,24	10,21±0,32	8,00±0,25	6,50±0,14
b*	0,94±0,02	20,00±0,65	25,41±0,40	16,11±0,24	-1,02±0,02
C*	1,00±0,01	21,59±0,1,45	27,38±0,35	18,00±0,24	6,58±0,14
H°	110,0±1,2	112,0±0,5	68,0±0,5	64,0±0,5	350,0±0,2
Activitatea antioxidantă DPPH, % inhibat	16,53±1,24	31,28±1,65	37,77±1,02	22,11±1,12	27,74±1,30

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; **s-a determinat în a opta zi de la producere

În toate probele testate valorile componentei L* sunt ridicate și variază în limita intervalului 92,00 (IPd) – 98,91 (PM), cu excepția probei IAr (83,10). Valorile componentei a* sunt negative pentru PM (-0,34) și IC (-8,12) demonstrând prezența nuanței verde, iar pentru probele cu măceșe, cu păducel și cu aronia, a* se află în intervalul 6,50 (IAr) – 10,21 (IM), indicând tonul roșu. Pentru probele de IAr, valorile b* sunt negative (-1,02), datorită nuanței albastre, iar în restul probelor sunt pozitive și variază în limita intervalului 0,94(PM) – 27,38 (IM), demonstrând prezența tonului galben. Cele mai ridicate valori ale b* s-au determinat pentru IM (25,41) și IC (20,00), din cauza pigmentilor carotenoidici. În probele fortificate valorile C* sunt mai ridicate și variază de la 6,58 (IAr) până la 27,38 (IM), iar în cazul PM - (1,00). În cadranul I trigonometric se află probele IM (68,0°) și IPd (64,0°) în care predomină nuanța portocalie; în cadranul II trigonometric – PM (110,0°) și IC (112,0°) – nuanța galbenă, iar în cadranul IV – IAr (350,0°) din cauza prezenței nuanței roșie.

S-a evaluat *in vitro*, în condițiile digestiei gastrice AA în probele de iaurt, tab. 7.3. Se atestă valori pozitive și ridicate ale AA în toate probele studiate, în special în iaurturile cu extracte, valorile AA fiind aranjate în ordinea descrescătoare: IM>IC>IAr>IPd>PM. Aceasta prezintă un argument important în favoarea produselor fortificate. În plus, valorile sporite ale AA se atribuie nu numai conținutului fitochimic al extractelor, dar și activității metabolice a bacteriilor lactice din cultura starter. Sursele de specialitate au raportat că în timpul păstrării iaurtului cu extracte din plante se atestă creșterea populației de bacterii lactice care poate modifica conținutul unor CBA, în special a compușilor fenolici, contribuind la creșterea AA

(Blum, 1998; Joung și colab., 2016). În consecință, consumul de iaurt cu extracte din fructe de pădure are beneficii potențiale pentru sănătatea consumatorilor asociate cu o AA sporită și cu un conținut ridicat de microorganisme probiotice. Procedeul de obținere a iaurtului funcțional fortificat cu extracte hidroalcoolice concentrate este brevetat (Popescu și alții, 2020a).

În etapa a doua s-a evaluat AAM și efectul bactericid al extractelor de fructe de pădure (cătină, măceș, păducel și aronia) asupra dezvoltării *Listeria monocitogenes*, responsabilă pentru transmiterea unor infecții alimentare (Sandulachi și alții, 2020). S-a determinat diametrul zonei complete de inhibiție a creșterii tulpinilor de *L. monocytogenes* ATCC 19118 și *L. monocytogenes* EGDe sub acțiunea extractelor hidroalcoolice concentrate din fructe de pădure la CMI 250 mg/mL, tab. 7.4. Se atestă, ca diametrele zonei complete de inhibiție a creșterii diferitor tulpini depinde de sensibilitatea lor față de extractele studiate, care au diferit nivel de AAM.

Tabelul 7.4. Diametrul zonei complete de inhibire a creșterii diferitelor specii de *L. monocytogenes* sub acțiunea extractelor din fructe de pădure

Extract hidroalcoolic concentrat	<i>L. monocytogenes</i> ATCC 19118	<i>L. monocytogenes</i> EGDe
	Diametrul zonei de inhibiție completă a creșterii, mm	
	CMI 250 mg/mL	
Cătină	22,50±0,25	31,00±1,00
Măceșe	16,33±0,26	20,75±0,75
Păducel	Zona de inhibiție lipsește	Zona de inhibiție lipsește
Aronia	Zona de inhibiție lipsește	10,75±1,25

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard.

Extractele de cătină și de măceșe au manifestat AAM împotriva ambelor tulpini de

L. monocytogenes. În plus, cătina a prezentat proprietăți antimicrobiene asupra *L. monocytogenes* mai pronunțate decât măceșul. Probabil, aceste proprietăți se datorează compoziției chimice a fructelor de pădure, în special acizilor organici (citric, ascorbic, malic, succinic, lactic, acetic etc.), substanțelor tanante, flavonoide și vitaminelor. În cazul extractului de aronia, AAM s-a manifestat numai asupra *L. monocytogenes* EGDe, iar extractul de păducel nu are AAM împotriva bacteriei patogene Listeriei (Sandulachi și alții, 2020).

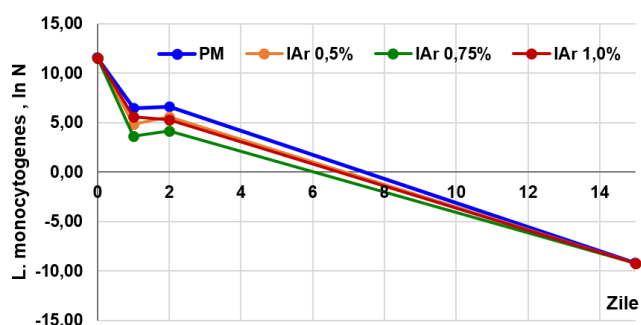


Fig. 7.1. Influența diferitor concentrații de extract de aronia asupra efectului bactericid *L. monocytogenes* în iaurt

A fost testat efectul bactericid al extractelor din fructe de aronia la concentrații 0,5%; 0,75% și 1% asupra *L. monocytogenes* în probe de iaurt, fig. 7.1. Aceste probe au fost infectate cu *L. monocytogenes*, concentrația inițială fiind de 10^5 celule. După 24 și 48 ore de păstrare s-a constatat o scădere a bacteriilor patogene în toate probele cercetate, inclusiv în PM. După 15 zile de păstrare a probelor infectate, *L. monocytogenes* nu a fost identificată. În probele fortificate cu extracte de aronia, rata de reducere a fost mult mai mare. Utilizarea extractelor din fructe de pădure în tehnologia de fabricarea a iaurtului permite obținerea iaurtului de calitate cu valoare biologică sporită, cu termenul de valabilitate ridicat, menținând sub controlul riscul microbiologic, în special *L. monocytogenes*.

7.2. Studiul privind influența adaosului de CBA la fabricarea cremei de brânză

Au fost elaborate tehnologii de fabricare a cremei de brânză cu adăugarea extractelor hidroalcoolice concentrate și extractelor liposolubile din fructe de pădure (Ghendov-Moșanu și alții, 2018d; Ghendov-Moșanu și alții, 2019b).

7.2.1. Influența extractelor vegetale hidroalcoolice concentrate asupra calității cremelor de brânză

S-a realizat un studiu privind utilizarea extractelor hidroalcoolice concentrate din fructe de cătină, măceș, păducel și aronia la fabricarea cremei de brânză. Acest tip de produs se obține prin amestecarea materiei prime: brânză proaspătă, smântână dulce, zahăr, stabilizator și colorant sintetic/extract vegetal concentrat, conform rețetei de fabricare, tab. 7.5.

Tabelul 7.5. Rețeta cremei de brânză cu și fără adăugarea extractelor concentrate din fructe de pădure

Materii prime	Consumul de materii pentru 1 t de produs finit, kg		
	Probe de cremă de brânză		
	PMt/PMa	CrC/CrM	CrP/CrAr
Brânză proaspătă 9% grăsime	707,77	687,96	695,87
Smântână dulce 20 % grăsime	187,05	181,87	183,96
Zahăr	111,22	111,22	111,22
Stabilizator	5,06	5,06	5,06
Colorant sintetic tartrazina/azorubină	0,010	-	-
Extract de cătină/măceș	-	25,0	-
Extract de păducel/aronia	-	-	15,0
Total	1011,11	1011,11	1011,11

În probele cercetate au fost adăugate următoarele concentrații de extracte: 2,5% f.m.p. pentru cremă de brânză cu cătină (CrC) și măceșe (CrM) și 1,5 % f.m.p. – pentru cremă cu păducel

(CrP) și aronia (CrAr). Deoarece extractele concentrate din fructe de pădure au diferite culori, s-a propus de a folosi două probe-martor cu coloranți sintetici cu aceeași concentrația la dozare: tartrazina (PMt) pentru probe CrC, CrM și CrP și azorubină (PMa) pentru CrAr - 0,010% f.m.p.

Etapile de fabricare a cremei de brânză cu extracte concentrate din fructe de pădure este redată în schema-bloc, fig. A8.2. Pentru cremă de brânză funcțională se utilizează amestec din brânză proaspătă cu conținut de grăsime de 9%, sirop de zahăr cu concentrație de $66\pm 1\%$, smântână dulce pasteurizată cu conținut de grăsime de 20%. Amestecul de ingrediente este pasteurizat la t de $75,0\pm 2,0^\circ\text{C}$, τ de 23 ± 2 minute. La sfârșitul procesului de pasteurizare în amestecul obținut se adaugă stabilizatorul Grinsted EggXit 502, se răcește până la $53\pm 1^\circ\text{C}$, se adaugă extract concentrat din fructe de pădure cu conținut de substanță uscată $85\pm 1\%$ în cantitate de 1,5% (CrP și CrA) și 2,5% (CrC și CrM) f.m.p., se amestecă, se ambalează și se răcește la $4\pm 2^\circ\text{C}$.

S-au evaluat indicatorii de calitate în prima zi de depozitare (tab. 7.6) și în timpul păstrării (tab. 7.7), stabilitatea microbiologică și termenul de valabilitate, de asemenea parametrii cromatici CIELab și AA a produselor lactate (tab. 7.8).

Tabelul 7.6. Influența extractelor concentrate din fructe de pădure asupra calității a probelor de cremă de brânză în raport cu PM cu coloranți sintetici*

Indicator**	Probe de cremă de brânză					
	PMt	CrC	CrM	CrP	PMa	CrAr
Punctaj mediu total (Pt)	19,2±0,1	19,6±0,2	20,0±0,0	19,2±0,2	18,6±0,1	19,2±0,1
Conținut de substanță uscată, % (CSU)	17,00±0,05	18,55±0,05	17,70±0,05	17,40±0,05	17,00±0,05	17,45±0,05
Conținut de grăsime, % (CG)	9,90±0,05	9,70±0,05	9,70±0,05	9,80±0,05	9,90±0,05	9,80±0,05
Aciditate (Ac), °T	116,0±0,5	127,0±0,5	120,0±0,5	117,0±0,5	116,0±0,5	118,0±0,5
Aciditate activă, pH	5,10±0,01	4,95±0,01	5,04±0,01	5,08±0,01	5,10±0,01	5,05±0,01
Vâscozitate dinamică, mPa·s*** (μ)	13399±125	11987±158	10027±235	10150±250	13340±169	10333±214

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; **s-a determinat în prima zi de producere; ***s-a determinat la numărul de rotații a spindelului 75 min^{-1} . Notă: PMt-proba-martor cu tartrazină; CrC – cremă de brânză cu extract de cătină; CrM – cremă de brânză cu extract de măceșe; CrP – cremă de brânză cu extract de păducel; PMa - proba-martor cu azorubină; CrAr – cremă de brânză cu extract de aronia.

S-a studiat influența tipului de extracte concentrate din fructe de pădure asupra calității probelor de cremă de brânză în raport cu PM cu coloranți sintetici în prima zi de producere, tab. 7.7. Analiza senzorială a cremelor a fost apreciată de o echipă de 9 evaluatori, utilizând scara de punctaj de 5 puncte. Toate probele de cremă au fost apreciate ca „foarte bune”, cu însușiri senzorial pozitive, specifice și bine conturate. Cel mai mare Pt a acumulat proba CrM (20,0), urmată de CrC (19,6), iar cel mai mic și egal - CrP și CrAr (19,2). Nu s-a evidențiat nici un defect perceptibil. Se atestă, că toate probele de cremă de brânză au îndeplinit condițiile de calitate.

Adiționarea extractelor din fructe de pădure a contribuit la mărirea CSU. În raport cu PMt și PMA (17,0%), în probele fortificate acest indicator fizico-chimic se află în limita intervalului de la 17,40% (CrP) până la 18,55% (CrC), ca rezultat al aportului de substanțe uscate în extractele utilizate. În probele testate, CG avariat de la 9,70 până la 9,90% în funcție de cantitatea de extract adăugat.

Valorile Ac și pH în probele de cremă fortificate s-au modificat nesemnificativ în raport cu PM, cu excepția probei de CrC, tab. 7.6. În probele testate, Ac variază de la 116,0°T (PMt) până la 127,0°T (CrC), care se înscriu în limitele celor stipulate în documentele normative (HG 158, 2019), iar pH probelor de cremă variază de la 4,95 (CrC) până la 5,10 (PMt și PMA).

În prima zi de producere a fost analizată μ a probelor de cremă cu și fără adiționarea extractelor vegetale. S-a demonstrat, că adiționarea extractelor concentrate în cremă de brânză a modificat ușor valorile μ , fiind în limita intervalului 10027 mPa·s (CrM) - 11987 mPa·s (CrC) în raport cu PMt și PMA – 13399 și 13340 mPa·s respectiv. Acest fapt se datorează reducerii capacității de reținere a apei în probele fortificate din cauza mării Ac la adiționarea extractelor vegetale concentrate.

În tab. 7.7 sunt redate datele privind influența duratei de păstrare timp de treisprezece zile asupra calității și stabilității probelor de cremă de brânză cu extracte hidroalcoolice concentrate din fructe de pădure în raport cu PM cu coloranți sintetici. În timpul păstrării, în a opta zi, caracteristicile senzoriale ale probelor testate nu s-au modificat semnificativ, fiind apreciate ca și în prima zi de producere - ”foarte bune”. În a zecea zi de păstrare, probele CrM, CrP și CrAr au fost apreciate ca ”foarte bune”, iar PMt, PMA și CrC au avut proprietățile senzoriale destul de conturate cu defecte foarte mici, fiind apreciați ca ”bune”. Cel mai mare Pt a fost acordat probelor de CrM (19,4), iar cel mai mic – CrC (17,6). PM cu coloranți sintetici au fost apreciate cu 17,2. În a treisprezecea zi de păstrare toate probele testate, de asemenea, au fost apreciate ca ”bune”. Astfel, se recomandă că proba de CrC să fie păstrată maximum zece zile, iar CrM, CrP și CrAr - treisprezece zile, pentru a păstra caracteristicile senzoriale, în special culoarea, mirosul și gustul specific al fructelor de pădure.

S-a evaluat timp de treisprezece zile de păstrare Ac și pH în toate probele de cremă, tab. 7.7. Se atestă o creștere ușoară a valorilor de Ac până la a zecea zi și stabilizarea lor în a treisprezecea zi de păstrare a cremei de brânză: 127 - 130°T (CrM); 115 – 125°T (CrP), 117 – 129°T (CrAr) și 116-128°T (PMt și PMA). Excepție prezintă proba de CrC, la care valorile Ac s-au modificat esențial până la 158°T în ultima zi de păstrare, ca rezultat al Ac înalt al extractului de cătină. Toate valorile Ac a probelor testate în timpul păstrării corespund celor stipulate în documentele normative (HG 158, 2019). În timpul păstrării tuturor probelor de cremă valorile

pH s-au redus. Cea mai mare scădere pH se atestă în probele de CrC, în intervalul de la 4,95 până la 4,57, iar în cazul altor probe, pH s-a modificat de la 5,07 până la 4,90. Evoluția pH și Ac se datorează proceselor de fermentare și de acumulare a acizilor organici în timpul păstrării (Asensio și alții, 2015; Salari și alții, 2017).

Tabelul 7.7. Influența duratei de păstrare asupra calității a probelor de cremă de brânză cu extracte hidroalcoolice concentrate din fructe de pădure în raport cu PM cu coloranții sintetici*

Indicator	Zile de păstrare	Probe de cremă de brânză					
		PMt	CrC	CrM	CrP	PMa	CrAr
Punctaj mediu total (Pt)	I	19,2±0,1	19,6±0,2	20,0±0,0	19,2±0,2	18,6±0,1	19,2±0,1
	VIII	18,8±0,2	19,2±0,1	20,0±0,0	18,6±0,2	18,1±0,1	19,1±0,1
	X	17,4±0,2	17,6±0,2	19,4±0,2	18,2±0,1	17,0±0,2	18,5±0,2
	XIII	16,2±0,2	16,4±0,2	18,2±0,1	17,4±0,2	15,6±0,2	17,6±0,2
Aciditate (Ac), °T	I	116,0±0,5	127,0±0,5	120,0±0,5	117,0±0,5	116,0±0,5	118,0±0,5
	VIII	126,0±0,5	139,0±0,5	125,0±0,5	123,0±0,5	126,0±0,5	125,0±0,5
	X	128,0±0,5	145,0±0,5	129,0±0,5	125,0±0,5	127,0±0,5	128,0±0,5
	XIII	128,0±0,5	158,0±0,5	130,0±0,5	125,0±0,5	128,0±0,5	129,0±0,5
Aciditate activă, pH	I	5,10±0,01	4,95±0,1	5,04±0,1	5,08±0,1	5,10±0,1	5,05±0,1
	VIII	5,08±0,02	4,60±0,2	4,96±0,2	5,03±0,2	5,08±0,2	5,00±0,2
	X	5,01±0,02	4,58±0,2	4,90±0,2	4,92±0,2	5,01±0,2	4,96±0,2
	XIII	4,90±0,02	4,57±0,2	4,87±0,2	4,92±0,2	4,90±0,2	4,92±0,2
Vâscozitate dinamică, mPa·s**, (μ)	I	13399±125	11987±158	10027±235	10150±250	13340±169	10333±214
	VIII	13493±141	12053±169	10240±174	10240±136	10667±197	10560±198
	X	13760±132	12160±174	11133±198	11627±174	11627±174	10660±174
	XIII	14187±138	12373±196	11393±149	11947±163	13013±210	11413±169
NTG×10 ² , UFC/g	II	4±1	2±1	2±1	4±1	4±1	3±1
	VIII	16±2	3±1	5±1	10±2	16±2	7±1
	X	32±2	4±1	7±1	17±2	34±5	11±2
	XIII	110±15	54±2	70±3	85±6	116±10	79±9

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; **s-a determinat la numărul de turații a spindelului 75 min⁻¹. Notă: PMt-proba-martor cu tartrazină; CrC – cremă de brânză cu extract de cătină; CrM – cremă de brânză cu extract de măceșe; CrP – cremă de brânză cu extract de păducel; PMa - proba-martor cu azorubină; CrAr – cremă de brânză cu extract de aronia.

S-au analizat proprietățile reologice ale probelor de cremă cu extracte în raport cu PMt și PMa prin determinarea valorii μ, în timpul păstrării, tab. 7.7. S-a demonstrat, că valorile μ în toate probele cercetate au sporit treptat. Acest fapt se datorează sistemului de stabilizare Grinsted EggXit 502, care a condus la formarea legăturilor intra- și intermoleculare cu proteinele din crema de brânză și a redus mobilitatea apei în matricea alimentară (Salari și alții, 2017). Cea mai mare creștere a vâscozității s-a determinat în PMt și PMa – valoarea medie fiind 13600 mPa·s,

iar în cazul probelor fortificate valoarea medie a constituit 11782 mPa·s. Rezultate similare au fost raportate și de alții cercetători (Sherwood și Smallfield, 2010).

S-a evaluat stabilitatea microbiologică prin determinarea NTG în probele de cremă de brânză în timpul păstrării, tab. 7.7. S-a demonstrat, că NTG crește odată cu trecerea timpului de păstrare în cazul tuturor probelor cercetate. Cel mai mic NTG s-a înregistrat pentru probele fortificate de cremă, în special CrC. Acest fapt se datorează conținutului și compoziției CBA cu efect antimicrobian prezenți în extractele din fructe de pădure (Sturza și alții, 2019a). Analizând evoluția indicatorilor de calitate a cremelor de brânză cu extracte din fructe de pădure în timpul păstrării, s-a constatat că acestea corespund valorilor admise reglementate (HG 158, 2019). S-a constatat, că termenul de valabilitate pentru proba de CrC poate fi maximum zece zile, iar pentru CrM, CrP și CrAr - treisprezece zile, pentru a menține caracteristicile senzoriale, în special culoarea, mirosul și gustul specific al fructelor de pădure. Procedul de obținere a cremei de brânză cu extracte hidroalcoolice a fost brevetat (Ghendov-Moșanu și alții, 2018f).

Au fost analizați parametrii cromatici CIELab ai probelor fortificate cu extracte în raport cu PM cu coloranții sintetici, tab. 7.8.

Tabelul 7.8. Parametrii cromatici CIELab și AA probelor de cremă de brânză cu extracte hidroalcoolice concentrate din fructe de pădure în raport cu PM cu coloranții sintetici***

Indicator**	Probe de cremă de brânză					
	PMt	CrC	CrM	CrP	PMa	CrAr
L*	96,00±1,02	92,00±1,14	83,11±1,24	85,01±1,03	84,15±0,95	65,04±0,52
a*	-4,00±0,14	-1,10±0,11	5,03±0,05	2,66±0,02	25,00±0,47	15,02±0,17
b*	30,00±0,47	22,03±0,56	19,01±0,17	24,45±0,14	-8,01±0,25	-1,02±0,04
C*	30,27±0,63	22,04±0,47	19,65±0,19	24,59±0,16	26,25±0,17	15,03±0,11
H°	98,0±0,5	93,0±0,5	75,0±0,5	84,0±0,5	342,0±0,5	356,0±0,5
Activitatea antioxidantă DPPH, % inhibat	1,55±0,26	8,42±0,47	11,08±0,78	4,55±0,36	1,34±0,09	7,79±0,14

rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; *s-a determinat în a opta zi de la producere.

Pentru probele de cremă cu extracte, valorile L* s-au redus în raport cu PMt și cu PMa. Comparativ cu PMt, valorile L* pentru probele fortificate se află în intervalul 83,11 (CrM) – 92,00 (CrC), iar în raport cu PMa, L* a scăzut până la 65,04 (CrAr). Valorile a* sunt negative pentru probele PMt (-4,00) și CrC (-1,10) din cauza prezenței nuanței verde, iar pentru probele PMa, CrM, CrP și CrAr, valorile a* sunt pozitive, aflându-se în intervalul 2,66 (CrP) – 25,00 (PMa), datorită nuanței roșie. Pentru probele PMa și CrAr, valorile b* sunt negative (-8,01) și (-1,02) respectiv, datorită prezenței nuanței albastre, iar în restul probelor valorile b* sunt pozitive și variază în limita intervalului 19,01 (CrM) – 30,00 (PMt), demonstrând prezența

tonului galben. Cele mai ridicate valori ale b^* s-au determinat pentru probele fortificate CrP (24,45) și CrC (22,04). În probele cu extracte, valorile C^* sunt mai reduse și variază de la 15,03 (CrAr) până la 24,59 (CrP), decât în cazul PMt (30,27) și PMA (26,25). În cadranul I trigonometric se află probele de CrM (75,0°) și CrP (84,0°) în care persistă nuanța portocaliu-gălbui; în cadranul II trigonometric – PMt (98,0°) și CrC (93,0°), din cauza dominării culorii galbene, iar în cadranul IV se află probele de PMA (342,0°) și CrAr (356,0°) datorită prezenței nuanței albastre.

Ca și în cazul probelor de iaurt descrise mai sus, în probele de cremă AA a fost determinată *in vitro* în condițiile digestiei gastrice. Valorile AA atestă influența conținutului și compoziției chimice a CBA din materia vegetală utilizată. În toate probele cercetate valorile a AA sunt pozitive, în special în probele de cremă de brânză cu extracte din fructe de pădure: CrC (8,42 % DPPH inhibat), CrM (11,08 % DPPH inhibat), CrP (4,55% DPPH inhibat) și CrAr (7,79 % DPPH inhibat), fiind o argumentare esențială în favoarea alimentelor fortificate. Prin urmare, adăugarea extractelor hidroalcoolice concentrate a contribuit la creșterea valorii biologice a cremei de brânză (Reisa și alții, 2012). Procedul de obținere a cremei de brânză cu extracte concentrate de fructe de pădure a fost brevetat (Ghendov-Moșanu și alții, 2018f).

Acest studiu demonstrează posibilitatea substituirii coloranților de sinteză cu extracte concentrate din fructe de pădure pentru diversificarea sortimentului de produse lactate, oferind consumatorilor alimente cu valoarea biologică ridicată, sigure și stabile.

7.2.2. Influența extractelor vegetale liposolubile asupra calității cremelor de brânză

S-a realizat un studiu privind substituirea colorantului sintetic tartrazina prin utilizarea extractelor liposolubile din fructe de pădure în fabricarea cremei de brânză (Ghendov-Moșanu și alții, 2018d, 2019b). Rețeta și tehnologia de fabricare a cremei de brânză cu extract liposolubil este asemănătoare cu cea descrisă în subcapitolul 7.2.1. Pentru testări s-a utilizat extract liposolubil din fructe de cătină, măceș, păducel și de scoruș, obținut conform tehnologiei descrise în capitolul 2, concentrația optimă de adăugare a constituit 2,5% f.m.p. Pentru crema probamator s-a folosit colorant sintetic tartrazina cu concentrația 0,01% f.m.p. (PMt).

S-a cercetat influența extractelor liposolubile asupra calității cremei de brânză în prima zi de la producere și s-a evaluat dinamica indicatorilor de calitate și a stabilității microbiologice timp de treisprezece zile de păstrare. De asemenea, s-au analizat parametrii cromatici CIELab și AA în probele testate în a opta zi de păstrare. Datele din tab. 7.9 demonstrează, că indicatorii de calitate ai probelor de cremă de brânză fortificate cu extracte liposolubile sunt în corespundere cu valorile admise reglementate (HG 158, 2019).

Tabelul 7.9. Influența extractelor liposolubile din fructe de pădure asupra calității probelor de cremă de brânză în raport cu PMt*

Indicator**	Probe de cremă de brânză				
	PMt	CrC	CrM	CrP	CrS
Punctaj mediu total (Pt)	19,2±0,1	20,0±0,0	20,0±0,0	20,0±0,0	19,5±0,1
Conținut substanță uscată, % (CSU)	17,00±0,05	19,20±0,05	19,00±0,05	19,00±0,05	18,85±0,05
Conținut de grăsime, % (CG)	9,90±0,05	12,00±0,05	11,90±0,05	11,80±0,05	11,80±0,05
Aciditate, °T (Ac)	116,0±0,5	119,0±0,5	118,0±0,5	117,0±0,5	117,0±0,5
Aciditate activă, pH	5,10±0,01	5,08±0,01	5,09±0,01	5,10±0,01	5,10±0,01
Vâscozitate dinamică, mPa·s*** (μ)	13399±123	11258±145	11250±102	11087±98	11020±106

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; **s-a determinat în prima zi de producere; ***s-a determinat la numărul de rotații a spindelului 75 min⁻¹. Notă: PM-proba-martor cu tartrazină; CrC – cremă de brânză cu extract de cătină; CrM – cremă de brânză cu extract de măceșe; CrP – cremă de brânză cu extract de păducel; CrS – cremă de brânză cu extract de scorușe.

Pt ridicat al probelor fortificate a evidențiat faptul, că caracteristicile senzoriale a creimei de brânză cu extracte liposolubile se deosebesc de PMt, în special prin consistența cremoasă și prin culoarea intensă, specifică fructelor de pădure și pot fi recomandate pentru consum. Analizând indicatorii fizico-chimici ai probelor testate s-a observat creșterea CSU și CG a creimei de brânză fortificate datorită conținutului ridicat de substanțe uscate în extractele utilizate. În raport cu PMt, în probele cu extracte liposolubile, CSU și CG au crescut în medie cu 11,8% și cu 19,9% respectiv, influențând pozitiv caracteristicile senzoriale ale creimei de brânză.

S-a demonstrat creșterea neesențială a Ac (117°T – 119°T) și scăderea neesențială a pH (5,08 – 5,10) în probele fortificate. Extractul liposolubil adăugat în cremă de brânză a contribuit la modificarea proprietăților reologice, s-a înregistrat o scădere ușoară a valorii μ a probelor de cremă de brânză de la 11258 mPa·s (CrC) până la 11020 mPa·s (CrS). La nivel senzorial, scăderea valorii μ nu a fost percepută, probele fortificate caracterizându-se printr-o consistență omogenă și cremoasă.

În tabelul 7.10 sunt reprezentate datele privind influența duratei de păstrare timp de treisprezece zile asupra calității și stabilității probelor cu extracte liposolubile din fructe de pădure în raport cu PMt. Analiza senzorială realizată în dinamică a demonstrat, că în a opta și în a zecea zi de păstrare mostrele cu extracte au fost apreciate ca ”foarte bune”, iar în a treisprezecea zi ca ”bune”, având proprietăți senzoriale destul de conturate cu defecte foarte mici. Astfel, se recomandă că toate probele de cremă cu extracte liposolubile din fructe de pădure să fie păstrate maximum treisprezece zile, pentru a menține caracteristicile senzoriale superioare.

În timpul păstrării s-a evidențiat faptul, ca în toate probele cercetate Ac s-a mărit, iar pH a scăzut, tab. 7.10. Modificările acestea sunt legate de procesele de fermentare și de acumulare a acizilor organici în timpul păstrării cremelor testate (Asensio și alții, 2015; Salari și alții, 2017). În plus, în probele fortificate, evoluția Ac a fost mai redusă decât în cazul PMt, demonstrând că

extractele liposolubile acționează drept agent natural de conservare în crema de brânză. Astfel, valorile acidității titrabile a probelor testate în timpul păstrării corespund celor stipulate în documentele normative (HG 158, 2019).

Tabelul 7.10. Influența duratei de păstrare asupra calității probelor de cremă de brânză cu extracte liposolubile din fructe de pădure în raport cu PMt*

Indicator	Zile de păstrare	Probe de cremă de brânză				
		PMt	CrC	CrM	CrP	CrS
Punctaj mediu total (Pt)	I	19,2±0,1	20,0±0,0	20,0±0,0	20,0±0,0	19,5±0,1
	VIII	18,8±0,1	19,4±0,1	19,6±0,1	19,4±0,1	19,0±0,1
	X	17,4±0,2	18,8±0,2	18,8±0,2	18,8±0,2	18,2±0,2
	XIII	16,2±0,2	16,7±0,2	16,8±0,2	16,7±0,2	16,4±0,2
Aciditate, °T (Ac)	I	116,0±0,5	119,0±0,5	118,0±0,3	117,0±0,5	117,0±0,5
	VIII	126,0±0,5	120,0±0,5	119,0±0,5	118,0±0,3	118,0±0,5
	X	128,0±0,4	123,0±0,3	122,0±0,5	122,0±0,3	121,0±0,5
	XIII	128,0±0,5	124,0±0,5	123,0±0,5	123,0±0,5	122,0±0,5
Aciditate activă, pH	I	5,10±0,01	5,08±0,01	5,09±0,01	5,10±0,01	5,10±0,01
	VIII	5,08±0,01	5,05±0,01	5,06±0,01	5,07±0,01	5,07±0,01
	X	5,01±0,01	4,99±0,02	4,99±0,02	4,98±0,01	4,98±0,01
	XIII	4,90±0,01	4,94±0,02	4,95±0,02	4,96±0,01	4,96±0,02
Vâscozitate dinamică mPa·s**, (μ)	I	13399±96	11258±105	11250±110	11087±99	11020±95
	VIII	13493±101	11440±113	11307±109	11273±103	11273±106
	X	13760±95	11520±119	11633±116	11480±117	11547±103
	XIII	14187±111	11947±120	11853±121	11620±119	11793±115
NTG×10 ² , UFC/g	I	4±1	3±0	3±0	4±0	4±0
	VIII	16±2	8±1	10±1	13±2	12±2
	X	32±5	16±2	19±2	25±4	23±4
	XIII	110±26	62±8	78±10	96±13	90±11

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; **s-a determinat la numărul de turații a spindelului 75 min⁻¹.
Notă: PMt-proba-martor cu tartrazină; CrC – cremă de brânză cu extract de cătină; CrM – cremă de brânză cu extract de măceșe; CrP – cremă de brânză cu extract de păducel; CrS – cremă de brânză cu extract de scorușe.

În mostrele cu extracte liposolubile μ a crescut treptat în timpul păstrării, din cauza formării legăturilor intra- și intermoleculare dintre componentele sistemului de stabilizare și proteinele din crema de brânză și s-a redus mobilitatea apei (Salari și alții, 2017). În plus, sistemul de stabilizare utilizat la fabricarea cremei de brânză funcționează ca agent de îngroșare și are proprietăți de stabilizare a emulsiilor. În timpul păstrării, în probele fortificate valoarea medie de creșterea a μ a constituit 11803±144 mPa·s. A fost analizată stabilitatea microbiologică a probelor prin determinarea NTG. S-a constatat creșterea NTG în timpul păstrării în cazul tuturor probelor cercetate. NTG în probele cu extracte a fost mai redus în raport cu PMt. Ca și în cazul probelor de cremă cu extract hidroalcoolic, în mostrele cu extracte liposolubile s-a înregistrat cel mai redus NTG, din cauza AAM a CBA din fructe de pădure, tab 7.10 (Ghendov-Moșanu și alții, 2018; Sandulachi și alții, 2020).

Parametrii cromatici CIELab ai probelor testate au fost determinați în a opta zi de păstrare, tab. 7.11. Extractele liposolubile adăugate au influențat nesemnificativ valorile L*, care sunt încadrate în limita intervalului 93,72 – 93,79. În probele CrC și CrS s-a demonstrat prezența nuanței verde, deoarece valorile a* sunt negative (-3,03) și (-1,25) respectiv, iar în CrM și CrP se atestă prezența nuanței roșii, a* sunt egali cu 10,14 și 4,01 respectiv. În toate probele cu extracte valorile b* sunt pozitive, demonstrând prezența pigmentilor de culoarea galbenă, a carotenoidelor. De asemenea, s-a demonstrat că valorile C* pentru probele fortificate s-au redus, cu excepția probei CrM. În cadranul I trigonometric, cu H° 72° și 77° se află probele de CrM și de CrP respectiv, în care persistă nuanța portocalie, iar în cadranul II trigonometric, cu H° 98°, 106° și 96° sunt PMt, CrC și CrS respectiv, în care predomină culoarea galbenă.

Tabelul 7.11. Parametrii cromatici CIELab și AA a probelor de cremă de brânză cu extracte liposolubile din fructe de pădure în raport cu PMt*

Indicator**	Probe de cremă de brânză				
	PMt	CrC	CrM	CrP	CrS
L*	96,00±1,21	93,72±2,91	94,14±1,9	95,04±1,62	93,79±1,90
a*	-4,00±0,52	-3,03±0,30	10,14±0,62	4,01±0,21	-1,25±0,11
b*	30,00±0,21	10,88±0,51	31,25±1,51	17,12±1,60	12,58±1,62
C*	30,27±0,17	11,29±0,41	32,85±1,0	17,58±1,0	12,64±0,80
H°	98,0±0,5	106,0±0,5	72,0±0,5	77,0±0,5	96,0±0,5
Activitatea antioxidantă DPPH, % inhibat	1,55±0,2	2,98±0,6	3,14±0,8	2,19±0,2	2,66±0,5

*rezultatele sunt prezentate ca medie ± abatere standard; **s-a determinat în a opta zi de la producere. Notă: PMt-proba-martor cu tartrazină; CrC – cremă de brânză cu extract de cătină; CrM – cremă de brânză cu extract de măceș; CrP – cremă de brânză cu extract de păducel; CrS – cremă de brânză cu extract de scorușe.

În probele de cremă de brânză s-a determinat AA, *in vitro*, în condițiile digestiei gastrice prin testul DPPH. În toate mostrele de cremă, valorile AA sunt pozitive, în special în probele cu extractele liposolubile din fructe de pădure: CrC (2,98 % DPPH inhibat), CrM (3,14 % DPPH inhibat), CrP (2,19% DPPH inhibat) și CrS (2,66 % DPPH inhibat). Acest procedeu de obținere a cremei de brânză cu extracte liposolubile a fost brevetat (Ghendov-Moșanu și alții, 2018e).

Rezultatele obținute în acest studiu demonstrează, că există și altă posibilitate de substituire a coloranților de sinteză, prin utilizarea extractelor liposolubile din fructe de pădure, care conțin cantități majore de pigmentii carotenoidici de diferite nuanțe și care asigură obținerea produselor lactate de calitate, cu stabilitate microbiologică înaltă și cu valoare biologică sporită.

7.3. Sinteza problematicii tratate și a rezultatelor obținute în capitolul 7

A fost elaborată tehnologia de obținere a iaurtului fortificat cu extracte concentrate din fructe de cătină, măceș, păducel și aronia, administrate în proporție de 1% f.m.p. S-a studiat evoluția indicilor

senzoriali și a indicatorilor fizico-chimici în timpul păstrării timp de optsprezece zile a iaurtului fortificat în raport cu PM, parametrii cromatici CIELab și AA a iaurtului. Toate probele de iaurt fortificate au fost apreciate cu calificativul „foarte bune”, acestea manifestând însușiri senzoriale specifice și bine conturate. Conform indicatorilor fizico-chimici, iaurtul fortificat îndeplinește condițiile de calitate. Evoluția caracteristicilor senzoriale și a indicatorilor fizico-chimici în timpul păstrării atestă, că probele de IC pot fi păstrate maximum treisprezece zile, iar probele de IM, IPd și IAr – cincisprezece zile, datorită compoziției chimice bogate în CBA a fructelor de pădure. Analiza parametrilor cromatici pentru probele fortificate demonstrează prezența pigmentilor de culoare în funcție de tipul extractului utilizat. Se atestă valori ridicate ale AA în iaurtul cu extracte, datorită conținutului fitochimic al extractelor, dar și activității metabolice a bacteriilor lactice din cultura starter.

S-a evaluat AAM și efectul bactericid al extractelor din fructe de pădure (cătină, măceș, păducel și aronia) asupra dezvoltării *L. monocitogenes* și *L. monocytogenes* EGDe. Extractele de cătină și măceș prezintă AAM împotriva ambelor tulpini de bacterii patogene *Listeria*, datorită compoziției chimice a CBA. În cazul extractului de aronia, AAM s-a manifestat numai asupra *L. monocytogenes* EGDe, iar extractul de păducel nu a manifestat AAM împotriva *Listeriei*. S-a investigat efectul bactericid al extractelor de aronia la concentrații de 0,5%; 0,75% și 1% în probele de iaurt, infectate cu *L. monocytogenes*. S-a constatat o reducere a proliferării bacteriilor patogene în toate probele cercetate, inclusiv în PM în timpul păstrării, iar în probele fortificate cu extracte de aronia, rata de reducere a fost considerabil mai înaltă.

Au fost elaborate tehnologii de fabricare a cremei de brânză cu extracte hidroalcoolice din fructe de cătină și măceș (2,5% f.m.p.), de păducel și aronia (1,5% f.m.p.) și cu extracte liposolubile din fructe de cătină, măceș, păducel și de scoruș (2,5% f.m.p.). Evoluția indicatorilor de calitate a fost investigată timp de treisprezece zile, s-a determinat stabilitatea microbiologică, termenul de valabilitate, parametrii cromatici și AA a produselor lactate. Analiza senzorială a cremelor de brânză cu extracte hidroalcoolice și liposolubile denotă ca sunt „foarte bune”, cu însușiri pozitive, specifice și bine conturate, fără defecte perceptibile. Toate probele de cremă de brânză cu adaosuri de extracte au îndeplinit condițiile de calitate. Evoluția indicatorilor de calitate a cremei de brânză cu extracte din fructe de pădure în timpul păstrării a demonstrat că acestea corespund valorilor admise reglementate. Se recomandă pentru probele cu extracte hidroalcoolice termenul de valabilitate a CrC de maximum zece zile și a CrM, CrP și CrAr - treisprezece zile, iar în cazul tuturor probelor cu extracte liposolubile - maximum treisprezece zile, pentru a menține caracteristicile senzoriale, în special culoarea, mirosul și gustul specific al fructelor de pădure. Au fost analizați parametrii CIELab și AA în probele de cremă. Valorile a AA sunt pozitive, în special în probele de cremă de brânză cu extracte din fructe de pădure, acest lucru fiind o argumentare esențială în favoarea alimentelor fortificate.

CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI

Problemele abordate în teză sunt consacrate obținerii și stabilizării unor coloranți, antioxidanți și conservanți de origine naturală, prin elucidarea transformărilor chimice, fizico-chimice și biochimice, care au loc în condiții de extracție și la adăugarea materiei vegetale în formulare a unor alimente funcționale. Principalele rezultate ale cercetărilor realizate au fost formulate prin următoarele concluzii:

1. A fost elaborată metodologia de determinare a hidromodulului optim pentru extragerea complexului hidrosolubil de CBA cu un consum minim de solvenți, care a constituit: pentru tescovina de struguri - 8; cătină -12; maceș, scoruș și aronia - 14 și pentru păducel – 20. Au fost aplicate trei modele matematice empirice: Peleg, Page și modelul de putere pentru descrierea cineticii procesului de extracție a CSUH din pudre vegetale, acestea demonstrând o concordanță înaltă între datele experimentale și cele de calcul, $R^2=0,907-0,979$, subcapitol 3.1.1 (Ghendov-Moșanu și alții, 2013a, 2013d).

2. Randamentul extracției CBA este influențat de polaritatea și vâscozitatea extragentului EtOH, în creștere în intervalul 20-60% (v/v) și în scădere spre 96% (v/v). Există o corelație pozitivă dintre AA și AASH, care depinde de compoziția chimică a polifenolilor extrași, cu o entalpie de disociere osmolitică a legăturilor -OH și potențial de ionizare redus, ceea ce influențează pozitiv activitatea lor antioxidantă. Analiza informației mutuale a stabilit gradul de influență a concentrației EtOH asupra CTP, CTA, CT și AA, determinate prin teste PCL, DPPH și HPSA în diferite medii. Analiza de corelație canonică a stabilit interdependența dintre CBA și AA, subcapitol 3.1.2 (Ghendov-Moșanu și alții, 2014a).

3. Creșterea temperaturii de la 30 la 65°C a condus la sporirea randamentului de extracție a CTP, CTF, CT în toate extractele hidrosolubile și CTA pentru tescovina de struguri și aronia. Valorile maxime ale AA au fost atestate pentru 65°C și concentrația soluției EtOH de 60% (v/v). A fost analizat profilul individual al polifenolilor, antocienilor, acizilor organici și parametrii cromatici CIELab. A fost stabilit un model matematic de tipul $CTP=f(t, C)$, folosind funcții spline cubice și s-a constatat că interdependențele factoriale depășesc influența factorilor unici, precum temperatura, subcapitol 3.1.3, (Ghendov-Moșanu și alții, 2014a, 2020a, 2020b).

4. Modificarea temperaturii de extracție de la 30 la 65°C a influențat randamentul de extracție a carotenoidelor și AA în extractele liposolubile, rata cea mai mare a pigmentilor și AA fiind atinsă la 45°C. Dinamica acumulării produșilor primari și secundari ai oxidării lipidice, evoluția conținutului de pigmenți carotenoidici, valorilor AA și a parametrilor cromatici CIELab au demonstrat, că extractele liposolubile pot fi păstrate la 4°C în absența luminii timp de 12 luni. S-a apelat la mulțimi fuzzy pentru elaborarea modelului matematic generalizat de tipul $IP=f(t, IA)$ pentru stabilirea influenței temperaturii asupra indicilor fizico-chimici de calitate și AA a

extractelor liposolubile din fructe de cătină și de măceș, subcapitol 3.2, (Ghendov-Moșanu și alții, 2018d).

5. Extracția asistată de PEF la $t=65^{\circ}\text{C}$ și $U=165\text{ V}$, $n=900$ impulsuri a permis de a obține extracte din semințe de struguri cu conținut sporit de taninuri - $10,6\text{ mg TAE/g s.u.}$ și cu AA de $92,70\%$ inhibat, aceasta datorită modificării permeabilității și ruperii membranelor celulare din matricea vegetală. S-a constatat, că tensiunea are o influență mai importantă decât numărul de impulsuri, iar mărirea temperaturii de extracție de la 30 la 65°C prezintă un efect sinergetic cu parametrii PEF asupra randamentului CT. Procedul de extracție a fost optimizat prin analiza de sensibilitate, determinată prin indicele Sobol de ordinul I și a fost brevetat, subcapitol 4.1, (Ghendov-Moșanu și alții, 2015a).

6. MAE a sporit randamentul compușilor fenolici și AA ai extractelor hidroalcoolice în raport cu extracția convențională. În cazul CTP, cea mai mare eficacitate a fost înregistrată pentru extractele de cătină - de $1,89$ ori; pentru CTF - în extracte de păducel, de $1,6$ ori; pentru CT și CTA - în extractele de tescovină de struguri, de $2,3$ și $1,4$ ori respectiv. Valorile maxime ale AA în extractele vegetale corespund valorilor maxime a CTP, CTF, CT, CTA, obținute la 65°C în soluții EtOH de 60% (v/v), demonstrând o corelație directă, subcapitol 4.2.

7. UAE a influențat randamentul de extracție a CBA în extractele EtOH de 60% (v/v) din fructe de pădure și tescovina de struguri. Creșterea temperaturii de la 30 la 65°C are o influență pronunțată asupra eficacității de extracție a CTP și CTA cu UAE, datorită producerii rupturilor legăturilor matriceale, creșterii solubilității compușilor fenolici și vitezei de difuzie a solventului, reducerii vâscozității și tensiunii superficiale a solventului; mărirea duratei de aplicarea UAE de la 10 la 60 min a condus la o sporire nesemnificativă a eficacității de extracție a CBA din cauza cavitației; valori mai ridicate ale AA corespund ratei de extracție a compușilor fenolici la 65°C și durata de UAE 10 min. Analiza de sensibilitate a demonstrat că temperatura de extracție influențează mai esențial randamentul CTP și AA în extractele vegetale decât durata de UAE, subcapitol 4.3, (Oprîș și alții, 2020).

8. Tratamentele termice (congelarea, uscarea la temperatura camerei și la 65°C) a fructelor de cătină, măceș și scoruș influențează randamentul CTC, CTP și a AA, determinate prin testele DPPH și cu stabilizarea nanoparticulelor de Ag în extractele obținute prin UAE. În extractele de pulpa congelată s-a determinat cel mai mare CTC: măceșul - $0,69\text{ mg/g s.u.}$, cătina - $0,66\text{ mg/g s.u.}$ și scorușul - $0,37\text{ mg/g s.u.}$ În probele uscate carotenoidele au fost expuse oxidării, ceea ce a condus la transformarea β -carotenului *trans* în diverși izomeri *cis*, unul dintre mecanismele degradării carotenoidelor din alimentele. Randamentul maxim pentru CTP a fost obținut în extractele obținute din probele uscate la 65°C . Valori sporite ale AA (DPPH) au fost obținute în extracte din pulpe congelate, iar în cazul stabilizării nano-particulelor de Ag, cele mai mare valori au fost obținute în extracte din pulpa uscată la 65°C . Cea mai mare valoare a bioaccesibilității carotenoidelor o manifestă fructele de scoruș - $15,3\%$, urmate de cătină - $9,1\%$ și măceș - $7,5\%$. Au fost identificate și

cuantificate carotenoidele individuale în extracte nesaponificate și saponificate obținute din pulpele congelate prin metoda RP-HPLC. subcapitol 4.3, 5.4.

9. Valoarea pH manifestă influențe specifice asupra AA a extractelor hidroetanolicе din fructe de măceș, cătină, aronia și tescovină de struguri: pentru măceșul modificările esențiale s-au produs la pH 2,5 și la pH 8,7; în extractele de cătină, cel mai mare salt al AA s-a produs la pH 3,6, iar la pH 7,0 și pH 8,5, AA s-a mărit de 1,5 ori și 1,4 ori respectiv; pentru aronia valorile AA în mediul acid au scăzut semnificativ, iar în mediul alcalin AA nu s-a modificat esențial. În extractele de tescovină AA nu s-a modificat esențial în intervalul pH 2,6 - 8,8 în raport cu controlul. Creșterea pH de la 2,6 la 8,8 diminuează probabilitatea tranzițiilor $\pi - \pi^*$ și p orbitalii din moleculele antocienilor se extind, formând un sistem conjugat. Modificarea culorii antocienilor de la roșu în mediu acid la incolor în mediu alcalin este asociată atât cu creșterea structurii de rezonanță, cât și cu formarea unei structuri plane, care permite electronilor π să se răspândească mai uniform pe moleculă, subcapitol 5.1, (Cristea și Ghendov-Moșanu, 2020).

10. Ionii de Ca^{2+} au cel mai important efect asupra parametrilor cromatici ai extractelor de tescovină, fapt care se datorează procesului de polimerizare a polifenolilor și complexării antocienilor. În extractele de aronia ionii de Ca^{2+} , au redus AA cu 32,2% în raport cu proba de control, iar în extractele de tescovină a fost atestată o dependență directă dintre reducerea AA și concentrația ionilor de Ca^{2+} . Cauza cea mai probabilă este complexarea antocienilor sau derivaților flavonoidelor cu ionii metalici, aceștia contribuind la reducerea AA a CBA prin indisponibilizarea atomilor de oxigen legați de ionul metalic, subcapitol 5.2, (Cristea și alții, 2017).

11. Pudrele vegetale au realizat o AAM de nivel variat față de microorganismele patogene cercetate, datorită conținutului diferit de polifenoli, în special a derivațiilor de quercetină și acidului galic. Pudra de cătină a avut cele mai mici CMI și CMB, fiind urmată de măceș, tescovină, aronia și păducel. *E. coli* a prezentat rezistență față de aronia, iar *K. pneumoniae* a manifestat rezistența față de pudrele de aronia, păducel și tescovină de struguri. Pudrele de cătină și de măceș au manifestat efect bactericid împotriva tuturor microorganismelor patogene studiate; pudrele de păducel și de tescovină de struguri - împotriva *S. aureus* și *E. coli*, iar pudra de aronia - numai împotriva *S. aureus*, subcapitol 5.3, (Ghendov-Moșanu și alții, 2018c).

12. Au fost elaborate 7 tehnologii de fabricarea a produselor făinoase, zaharoase și lactate cu adaosuri variate de extracte hidrosolubile, liposolubile, pudre din fructe de pădure și tescovină de struguri. Tehnologiile elaborate au fost optimizate pe baza următoarelor criterii: analiza senzorială, în vederea acceptabilității produselor de către consumatori; corespunderea indicilor de calitate documentelor normative față de fiecare categorie de produs; stabilitatea microbiologică, în vederea aprecierii termenului de valabilitate a produselor; AA și bioaccesibilitatea CBA *in situ* și în condițiile digestiei gastrice, *in vitro*, capitole 6-7.

PROPUNERI DE UTILIZARE A REZULTATELOR OBTINUTE IN DOMENIILE ECONOMICE

În cadrul tezei au fost elaborate o serie de procedee de fabricarea a produselor funcționale cu adaosuri vegetale și extracte din pudre de fructe de pădure și tescovină de struguri, care sunt recomandate pentru implementarea lor în industria alimentară:

I. Procedeele de extracție a complexului de CBA hidrosolubili din pudre de fructe de pădure și tescovină de struguri, conform brevetului de invenție (Ghendov-Moșanu și alții, 2015a; Cristea și alții, 2017).

II. Procedeele de extracție a complexului de CBA liposolubili din fructe de măceș, cătină și scoruș, conform brevetului de invenție (Ghendov-Moșanu și alții, 2018e).

III. Tehnologia de fabricare a pastelor făinoase cu pudre de măceș și de aronia.

Adaosul de pudre vegetale de măceș și de aronia în concentrații de 1,5%; 3% și 5% a evidențiat următoarele:

- adiționarea pudrelor vegetale a condus la reducerea cantității de gluten umed și de gluten uscat, în cazul măceșului cu 9,6% și 6,35% și în cazul aroniei cu 2,2% și 2,7% respectiv în raport cu PM, din cauza capacității mai mare de hidratare a pudrelor decât a făinii de grâu;

- au fost influențate pozitiv proprietățile elastice ale glutenului, valorile IDK s-au redus de la 84 u.c. (PM), aparținând grupului „satisfăcător slab”, la 77 u.c. (măceș) și 78 u.c. (aronia), ce corespunde glutenului ”bun” și grupei de calitate întâi, datorită acțiunii acizilor organici (ascorbic, malic, citric etc.) din pudrele vegetale asupra proteinelor din făină de grâu cu formarea legăturilor disulfidice -S-S- în interiorul matricei glutenice;

- a fost influențată comportarea reologică a proprietăților empirice ale aluatului cu și fără pudre de măceș și de aronia. S-a demonstrat că mărirea concentrației a pudrelor vegetale a condus la creșterea tenacității, extensibilității aluatului, indicelui de umflare, energiei de deformare și la reducerea raportului de configurare al curbei (P/L), cu excepția probei cu măceș cu concentrația de 5%, în care P/L a crescut până la 2,61 în raport cu PM – 2,41. Acest fapt s-a datorat prezenței acizilor organici, fibrelor alimentare, substanțelor pectice din pudre de măceș și de aronia. Analiza de sensibilitate constată că la pudra de aronia influențele concentrației asupra proprietăților reologice ale aluatului sunt în general mai mari decât la pudra de măceș;

- calitatea pastelor făinoase cu adaos vegetal determinată prin analiza senzorială (gustul, mirosul, culoarea, aspectul) și fizico-chimică (fracția masică de umiditate, evoluția acidității în timp, fracția masică de produse sparte și însușirile culinare), este în corespundere cu datele din reglementări tehnice pentru paste făinoase.

- s-a demonstrat că pastele fierte cu pudre vegetale în concentrații 1,5-5% au manifestat AA determinată în condiții digestiei gastrice *in vitro*, valorile fiind în intervalul 2,42 – 22,71% inhibat în raport cu PM, care nu au manifestat AA;

- analiza parametrilor CIELab a pastelor făinoase crude și fierte a demonstrat ca operația de fierbere a contribuit la scăderea valorilor tuturor parametrilor cromatici L*, a* și b*, din cauza degradării termice a pigmentilor și eliminării lor în apă de fierbere;

- concentrația de 3% de pudră vegetală este optimă pentru fabricarea pastelor, iar analiza evoluției a acidității timp de 150 de zile a permis stabilirea termenului de valabilitate până la 5 luni.

IV. Tehnologia de fabricare a turtelor dulci glazurate fortificate cu pudre și extracte din fructe de cătină, măceș și păducel (Ghendov-Moșanu alții, 2020b).

Adaosul de pudre vegetale are influență pozitivă asupra indicilor senzoriali, în special a gustului, mirosului și culorii. De asemenea, este atestată o ameliorare a consistenței turtelor și contribuie la menținerea prospețimii, sporește stabilitatea microbiologică și AA. Analiza de sensibilitate a evidențiat influențe diferite a concentrațiilor a pudrelor vegetale și duratei de păstrare asupra calității, stabilității microbiologice și AA în funcție de tipul fructelor de pădure utilizate. Adaosul vegetal a influențat pozitiv indicatorii de calitate și s-a stabilit concentrația optimă de pudră și durata de păstrare a turtelor dulci glazurate: cu cătina și măceșul – 2% și 25 zile, iar cu păducelul – 4% și 45 zile respectiv.

V. Tehnologia de fabricare a bomboanelor de tip jeleu cu extracte hidroalcolice concentrate din fructe de cătină, măceș, aronia și tescovina de struguri (Ghendov-Moșanu și alții, 2016; Ghendov-Moșanu și alții, 2020c).

S-a demonstrat că există dependența directă dintre concentrația de extract adăugat la prepararea jeleurilor și sporirii valorilor indicatorilor fizico-chimici, stabilității microbiologice, parametrilor cromatici și AA a bomboanelor. Analiza de sensibilitate a demonstrat diferită influența a concentrațiilor extractelor vegetale și a duratei de păstrare asupra indicatorilor de calitate. Pentru jeleuri cu cătină și cu măceș concentrația optimă de extract constituie 2% f.m.p., pentru bomboanele cu aronia și cu tescovina de struguri – 1,5% f.m.p. și termenul de valabilitate 2 luni.

VI. Tehnologia de fabricare a maselor de cofetărie cu extracte și cu pudre din fructe de aronia și de cătină.

Adaosul de pudre de aronia cu concentrația de 5% f.m.p. (PEPA) și de cătină de 4% f.m.p. (PEPC) influențează pozitiv indicatorii de calitate și stabilitatea microbiologică a maselor de cofetărie în timpul păstrării. Se recomandă ca termenul de valabilitate să fie până la 60 de zile în condiții de ambalare și păstrare la $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ și ϕ max. 75%. Analiza parametrilor cromatici demonstrează influență pozitivă a pudrelor vegetale asupra saturației culorii a maselor de cofetărie. Probele cu extracte și cu pudre vegetale au manifestat AA, valorile fiind considerabil mai mari: 32,20% (PEPA) și 21,42% inhibat (PEPC) în raport cu PM. În timpul păstrării este atestată reducerea AA, dar totuși valorile au rămas pozitive, manifestând capacitatea antioxidantă sporită a bomboanelor în raport cu PM.

VII. Tehnologia de fabricare a iaurtului funcțional fortificat cu extracte concentrate din fructe de cătină, măceș, păducel și aronia (Popescu și alții, 2020a).

Se recomandă adaosul de extracte concentrate în proporție de 1% f.m.p. Evoluția caracteristicilor senzoriale și a indicatorilor fizico-chimici în timpul păstrării a optsprezece zile atestă că probele de IC pot fi păstrate maximum treisprezece zile, iar probele de IM, IPd și IAr – cincisprezece zile, datorită compoziției chimice a fructelor de pădure. Analiza parametrilor cromatici CIELab în probe de iaurt a demonstrat prezența pigmentilor de culoare în funcție de tipul extractul utilizat. Se atestă că toate probele de iaurt manifestă valori pozitive și ridicate AA determinată *in vitro*, datorită conținutului fitochimic ai extractelor, dar și activității metabolice a bacteriilor lactice din cultura starter. Investigarea AAM ai extractelor din fructe de pădure asupra dezvoltării *L. monocitogenes* și *L. monocytogenes* EGDe a demonstrat că extractele de cătină și de măceș prezintă AAM împotriva ambelor tulpini de bacterii patogene Listeriei, extractul de aronia a manifestat AAM numai asupra *L. monocytogenes* EGDe, iar extractul de păducel nu a manifestat AAM împotriva Listeriei. Evaluarea efectului bactericid ai extractelor de aronia în concentrații 0,5%; 0,75% și 1% în probele de iaurt care au fost infectate cu *L. monocytogenes*, a demonstrat că în timpul păstrării în toate probele de iaurt s-a redus numărul bacteriilor patogene, inclusiv în PM, iar în probele fortificate cu extracte de aronia, rata de reducere a fost mult mai mare.

VIII. Tehnologii de fabricare a cremei de brânză cu extracte din fructe de cătină, măceș, scoruș, păducel și aronia (Ghendov-Moșanu și alții, 2018e; Ghendov-Moșanu și alții, 2018f).

Adaosurile de extracte concentrate de cătină și măceș (2,5% f.m.p.), de păducel și aronia (1,5% f.m.p.) și extracte liposolubile din cătină, măceș, păducel și de scoruș (2,5% f.m.p.) asigură o culoare atractivă a produsului și o AA sporită. Evoluția indicatorilor de calitate a cremelor de brânză cu extracte din fructe de pădure în timpul păstrării, a demonstrat că acestea corespund valorilor admise reglementate. În cazul probelor cu extracte hidroalcoolice, termenul de valabilitate a CrC să fie maximum zece zile și a CrM, CrP și CrAr - treisprezece zile, iar în cazul tuturor probelor cu extracte liposolubile - maximum treisprezece zile, pentru a menține caracteristicile senzoriale, în special culoarea, mirosul și gustul specific a fructelor de pădure. S-a constatat că valorile a AA sunt pozitive, în special în probele de cremă de brânză cu extracte din fructe de pădure, fiind o argumentare esențială în favoarea alimentelor fortificate.

SUGESTII PRIVIND POTENȚIALELE DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

1. Obținerea și stabilizarea unor extracte de carotenoide din alte surse vegetale.
2. Diminuarea contaminării produselor de panificație cu microorganisme patogene care provoacă boala cartofului (întinderii) prin utilizarea CBA de origine vegetală.
3. Tehnologii de obținere a fibrelor alimentare din surse horticoale.
4. Obținerea substanțelor de spumare și emulsionare de origine vegetală în vederea utilizării lor în produse alimentare

BIBLIOGRAFIE

- ABDULLINA, R.G., VAFIN, R.V., GUSKOVA, N.S., BASHIROVA, R.M., PUTENIKHIN, V.P. The content of carotenoids in the fruits of some species and varieties of mountain ash. *VSU Bulletin, Series: Geography. Geoecology*, 2010, 2, 40-42. (in Russian).
- ABDULMUMEEN, H.A., AHMED, N.R., AGBOOLA, R.S. Food: Its Preservatives, additives and applications. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 2012, 1, 36–47.
- ADAMCZAK, A., BUCHWALD, W., ZIELIŃSKI, J., MIELCAREK, S. Flavonoid and organic acid content in rose hips (rosal., sect. caninaedc. em. christ.). *Acta Biologica Cracoviensia*, 2012, 54/1, 105–112.
- ADAMS, J.B. Thermal degradation of anthocyanin with particular reference on 3 glucosides of cyanidin. In acidified aqueous solution at 100°C. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1973, 24, 747-762.
- ADEGOKE, G., KUMAR M., KRISHNA, A. Antioxidants and lipid oxidation in foods: A critical appraisal, *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 1998, 35, 283–298.
- ADEL PILEROOD, S., PRAKASH, J. Evaluation of nutritional composition and antioxidant activity of Borage (*Echium amoenum*) and Valerian (*Valerian officinalis*). *Journal of Food Science and Technology*, 2014, 51(5), 845–854.
- ADLEY, C.C., RYAN, M.P. The Nature and Extent of Foodborne Disease. In book: Antimicrobial Food Packaging, 2016.
- ALEXA, E., DRAGOMIRESCU, A., POP, G., JIANU ,C., DRAGOȘ, D. The use of FT-IR spectroscopy in the identification of vegetable oils adulteration. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 2009, 7 (2), 20-24.
- ALIAS, N.H., ABBAS, Z. Microwave-assisted extraction of phenolic compound from pineapple skins: the optimum operating condition and comparison with soxhlet extraction. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2017, 21 (3), 690 – 699.
- ALIREZALU, A., AHMADI, N., SALEHI, P., SONBOLI, A. et al. Physicochemical Characterization, Antioxidant Activity, and Phenolic Compounds of Hawthorn (*Crataegus* spp.) Fruits Species for Potential Use in Food Applications. *Foods*, 2020, 9, 436.
- AL-YAFEAI, A., BELLSTEDT, P., BÖHM, V. Bioactive compounds and antioxidant capacity of *Rosa rugosa* depending on degree of ripeness. *Antioxidants*, 2018, 7(10), 134.
- AL-YAFEAI, A., BÖHM, V. *In vitro* bioaccessibility of carotenoids and vitamin E in rosehip products and tomato paste as affected by pectin contents and food processing. *J. Agric. Food Chem.*, 2018, 66, 3801–3809.
- ANASTASIADI, M., CHORIANOPOULOS N., NYCHAS, G., HAROUTOUNIAN, S. Antilisterial activities of polyphenol-rich extracts of grapes and vinification byproducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57, 457–463.
- ANASTASIADI, M., PRATSINIS, H., KLETSAS, D., SKALTSOUNIS, A. Grape stem extracts: Polyphenolic content and assessment of their *in vitro* antioxidant properties. *Food Science and Technology*, 2012, 48, 316–322.
- ANDERSSON, S.C., RUMPUNEN, K., JOHANSSON, E., OLSSON, M.E. Carotenoid content and composition in rose hips (*Rosa* spp.) during ripening, determination of suitable maturity marker and implications for health promoting food products. *Food Chemistry*, 2011, 128, 689–696.
- ANDREI, S., BUNEA, A., BELE, C., TUDOR, C., PINTEA, A. Bioactive compounds and antioxidant activity in some fresh and canned aromatic herbs. *Bulletin UASVM Food Science and Technology*, 2018, 75(2), 180-188.
- Anuarul statistic al Republicii Moldova*, 2019, Chișinău, 566 p.
- AOAC Official Methods of Analysis, 17th Ed. AOAC International, Gaithersburg, MD, USA, Official Method 925.36 – Sugars (Reducing) in Fruits and Fruit Products, 2000.
- AOAC. Official Methods of Analysis, 18th ed.; Association of Official Analytical Chemists: Washington, DC, USA, 2010.
- ARANCIBIA-AVILA, P., NAMIESNIK, J., TOLEDO, F., WERNER, E. et al. The influence of different time durations of thermal processing on berries quality. *Food Control*, 2012, 26, 587-593.
- ARAVIND, N., SISSONS, M., EGAN, N., FELLOWS, C. Effect of insoluble dietary fibre addition on technological, sensory, and structural properties of durum wheat spaghetti. *Food chemistry*, 2012, 130 (2), 299-309.
- ARÎCU, A., CIOCARLAN, A., LUNGU, L., BARBA, A., SHOVA, S. et al. Synthesis, antibacterial, and antifungal activities of new drimane sesquiterpenoids with azaheterocyclic units. *Medicinal Chemistry Research*, 2016, 25, 2316–2323.

- ARIGA, T., HAMANO, M. Antioxidative properties of proanthocyanidins. Part II. Radical scavenging action and its mode in procyanidins B-1 and B-3 from azuki beans to peroxy radicals. *Agric. Biol. Chem.* 1990, 54, 2499–2504.
- ARIMBOOR, R., KUMAR, K.S. ARUMUGHAN, C. Simultaneous estimation of phenolic acids in sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) using RP-HPLC with DAD. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2008, 47, 31–38.
- ARTS, M., HAENEN, G., WILMS, L., BEETSTRA, S. et al. Interactions between flavonoids and proteins: Effect on the total antioxidant capacity. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50, 1184–1187.
- ARVINDEKAR, A.U., LADDHA, K.S. An efficient microwave assisted extraction of anthraquinones from *Rheum emodi*: Optimisation using RSM, UV and HPLC analysis and antioxidant studies. *Industrial Crops and Products*, 2016, 83, 587–595.
- ARYANA, K.J., MCGREW, P. Quality attributes of yogurt with *Lactobacillus casei* and various prebiotics. *LWT Food Sci. Technol.* 2007, 40, 1808–1814.
- ASCHOFF, J.K., KAUFMANN, S., KALKAN, O., NEIDHART, S. et al. In vitro bioaccessibility of carotenoids, flavonoids, and vitamin C from differently processed oranges and orange juices [*Citrus sinensis* (L.) osbeck]. *J. Agric. Food Chemistry*, 2015, 63, 578–587.
- ASENSIO, M.C., NELSON, G.R., JULIANI, H., RODOLFO, J.H. Quality preservation of organic cottage cheese using oregano essential oils. *Food Science and Technology*, 2015, 60, 664–671.
- AYALA-ZAVALA, J., VEGA-VEGA, V., ROSAS-DOMÍNGUEZ, C., PALAFOX-CARLOS, H. Agro-industrial potential of exotic fruit byproducts as a source of food additives. *Food Res. Int.* 2011, 44, 1866–1874.
- BABUŠKA, R. *Fuzzy Modeling and Identification Toolbox for Use with Matlab*. Delft University of Technology, Netherlands, 2001.
- BAERLE, A., GUȚANU, V. Procedeu de obținere a colorantului glucozidă de cianidină, Brevet de invenție, 2005, 5, 37.
- BALAN, V., DODICA, D. (coord.). *Cultura arbuștilor fructiferi și căpșunului*. Chișinău, 2017, 198–256.
- BALANUȚĂ, A., SCLIFOS, A., FRIDJIOI, M. Analiza organoleptică a extractelor hidro-alcoolice din materia primă vegetală. *Conferința Tehnico - Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM*, 2015, 2, 5–7.
- BALANUȚĂ, A., PALAMARCIUC, L., SCLIFOS, A. Obținerea maceratelor hidro – alcoolice obținute din materie primă vegetală locală. *Meridian Ingineresc*, 2007, 2, 46–49.
- BALLESTEROS, L.F., TEIXEIRA, J.A., MUSSATTO, S.I. Selection of the Solvent and Extraction Conditions for Maximum Recovery of Antioxidant Phenolic Compounds from Coffee Silverskin. *Food Bioprocess Technol*, 2014, 7, 1322–1332.
- BANTEA-ZAGAREANU, V., POPESCU, L., CANJA, A. Iaurtul îmbogățit cu inulină: studiul proprietăților senzoriale, fizico-chimice și reologice. *Meridian ingineresc*, 2015, 1, 30–33.
- BANU, C. (coord.) *Aplicații ale aditivilor și ingredientelor în industria alimentară*. Ed. ASAB, București, 2010, 21–48.
- BANU, C. (coord.) *Alimentație pentru sănătate*, Editura ASAB, București, 2009, 320 p.
- BANU, C. (coord.) *Tratat de industrie alimentară. Tehnologii alimentare*. Ed. ASAB, Romania, 2009, 2, 791–805.
- BARBA, F.J., ALCÁNTARA, C., ABDELKEBIR, R., BÄUERL, C. et al. Ultrasonically-assisted and conventional extraction from *Erodium Glaucophyllum* roots using ethanol:water mixtures: phenolic characterization, antioxidant, and anti-inflammatory activities. *Molecules*, 2020, 25, 1759.
- BARNES, J. S., NGUYEN, H. P., SHEN, S., SCHUG, K. A. General method for extraction of blueberry anthocyanins and identification using high performance liquid chromatography–electrospray ionization trap-time of flight-mass spectrometry. *J. Chromat. A.*, 2009, 1216, 4728–4735.
- BATISCHEVA, L., BATISHCHEV, A., SHUMILOVA, E. Method for the production of cottage cheese dessert with vegetable filler. Patent RU 2457682.2012-08-10. (in Russian).
- BESCO, E., BRACCIOLI, E., VERTUANI, S., ZIOSI, P. et al. The use of photochemiluminescence for the measurement of the integral antioxidant capacity of baobab products. *Food Chemistry*, 2007, 102, 1352–1356.
- BEUTNER, S., BLOEDORN, B., FRIXEL, S., BLANCO, I. 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. *J Sci Food Agric*, 2001, 81, 559–568.

- BIEHLER, E., KAULMANN, A., HOFFMANN, L., KRAUSE, E., BOHN, T. Dietary and host-related factors influencing carotenoid bioaccessibility from spinach (*Spinacia oleracea*). *Food Chemistry*, 2011, 125, 1328-1334.
- BITTAR, S.A., PERINO-ISSARTIER, S., DANGLES, O., CHEMAT, F. An innovative grape juice enriched in polyphenols by microwave-assisted extraction. *Food Chemistry*, 2013, 141, 3268–3272.
- BLUM, U. Effects of microbial utilization of phenolic acids and their phenolic acid breakdown products on allelopathic interactions. *J. Chem. Ecol.*, 1998, 24, 685-708.
- BOBRENEVA, I. Approaches to the creation of functional food products, Monograph, St. Petersburg, IC Intermedia, 2012, 180 p. (in Russian).
- BOLEA C., TURTURICĂ M., STĂNCIUC N, VIZIREANU C. *Journal of Cereal Science*, 2016, 71, 160-166.
- BORDEI, D. Tehnologia modernă a panificației. Ed. AGIR 2005, p. 102-105.
- BORGES, A., FERREIRA, C., SAAVEDRA, M.J., SIMÕES, M. Antibacterial activity and mode of action of ferulic and gallic acids against pathogenic bacteria. *Microb. Drug Resist.*, 2013.
- BORZELLECA, J.F., HALLAGAN, J.B. Chronic toxicity/carcinogenicity studies on FD, C yellow no.5 (tartrazine) in rats. *Food Chem Toxic.*, 1988, 26(3), 179–187.
- BOSTYNA, S., DESTANDAU, E., CHARPENTIERD, J.-P. SERRANOF, V. et al. Optimization and kinetic modelling of robinetin and dihydrorobinetin extraction from *Robinia pseudoacacia* wood. *Industrial Crops & Products*, 2018, 126: 22-30
- BOURAS, M., CHADNI, M., BARBA, F. J., GRIMI, N. et al. Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from Quercus bark. *Journal of Industrial Crops and Products*, 2015, 77: 590 – 601.
- BOUSSETTA, N. *Intensification de l'Extraction des Polyphénols par Electrotechnologies pour la Valorisation des Marcs de Champagne*. Ph. D. Thesis, University of Technology of Compiègne, France, 2010.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT Food Sci. Technol.*, 1995, 28, 25–30.
- BRIANCEAU, S., TURK, M., VITRAC, X., VOROBIEV, E. Combined densification and pulsed electric field treatment for selective polyphenols recovery from fermented grape pomace. *Journal Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2015, 29, 2–8.
- BROOKFIELD DV3T Viscometer Operating Instructions Manual No. M13-2100-A0415.
- BUCIĆ-KOJIĆ, A., PLANINIC, M., TOMAS, S., BILIĆ, M. et al. Study of solid–liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. *Journal of Food Engineering*, 2007, 81, 236–242.
- BUCIĆ-KOJIĆ, A., PLANINIC, M., TOMAS, S., JAKOBEK, L. et al. Influence of solvent and temperature on extraction of phenolic compounds from grape seed, antioxidant activity and colour of extract. *International Journal of Food Science and Technology*, 2009, 44, 2394–2401.
- BULGARU, V., CUȘMENCO, T., MACARI, A., BOTEZAT, O. Rheological and textural properties of goat's milk and mixture of goat's and cow's milk fruit yogurt. *Journal of Engineering Science*, 2020, 4, 172 – 182.
- BUNEA, A., RUGINĂ, D., SCONTA, Z., POP, M.P., PINTEA, A. et al. Anthocyanin determination in blueberry extracts from various cultivars and their antiproliferative and apoptotic properties in B16-F10 metastatic murine melanoma cells. *Phytochemistry*, 2013.
- CALALB, T. Structura și compoziția biochimică a fructelor de aronia melanocarpa (michx.) elliot in vivo și in vitro. Autoreferatul tezei de doctor habilitat în biologie, 2010, 53.
- CASTAÑEDA-OVANDO, A., PACHECO-HERNÁNDEZ, L., PÁEZ-HERNÁNDEZ, E., RODRÍGUEZ J.A. Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chemistry*, 2009, 113, 859–871.
- CASTENMILLER, J., WEST, C. Bioavailability and bioconversion of carotenoids. *Annual Review of Nutrition*, 1998, 18, 19–38.
- CENDROWSKI, A., KRASNIEWSKA, K., PRZYBYŁ, J.L., ZIELINSKA, A. et al. Antibacterial and antioxidant activity of extracts from rose fruits (*Rosa rugosa*). *Molecules*, 2020, 25, 1365.
- CERVANTES-PAZ, B., YAHIA, E., DE JESUS ORNELAS-PAZ, J., VICTORIA-CAMPOS, C. et al. Antioxidant activity and content of chlorophylls and carotenoids in raw and heat-processed Jalapeno peppers at intermediate stages of ripening. *Food Chemistry*, 2014, 146, 188–196.
- CHEN, W., KARANGWA, E., YU, J., XIA, S. et al. Effect of sodium chloride concentration on off-flavor removal correlated to glucosinolate degradation and red radish anthocyanin stability. *Journal Food Science Technology*, 2019, <https://doi.org/10.1007/s13197-018-03559-8>.

- CHOI, Y., LEE, S.M., CHUN, J., LEE, H.B., LEE, J. Influence of heat treatment on the antioxidant activities and polyphenolic compounds of Shiitake (*Lentinus edodes*) mushroom. *Food Chemistry*, 2006, 99, 381–387.
- CHRISTAKI, E. *Hippophae Rhamnoides* L. (Sea Buckthorn): a Potential Source of Nutraceuticals, *Food and Public Health*, 2012, 2 (3), 6–72.
- CHUA, M.T., TUNG, Y.T., CHANG, S.T. Antioxidant activities of ethanolic extracts from the twigs of *Cinnamomum osmophloeum*. *Bioresour. Technol*, 2008, 99, 1918–1925.
- CIOCOIU, M., BADESCU, L., MIRON, A., BADESCU, M. The involvement of a polyphenol-rich extract of black chokeberry in oxidative stress on experimental arterial hypertension. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2013, Article ID 912769, 8 pages.
- CISOWSKA, A., WOJNICZ, D., HENDRICH, A. Anthocyanins as antimicrobial agents of natural plant origin. *Natural Product Communications*, 2011, 6, 149–156.
- CLSI, Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria that Grow Aerobically, Approved Standard, 9th ed., CLSI document M07-A9. Clinical and Laboratory Standards Institute, 950 West Valley Road, Suite 2500, Wayne, Pennsylvania 19087, USA, 2012.
- COJOCARI, D., STURZA, R., SANDULACHI, E., MACARI, A., BALAN, G., **GHENDOV-MOȘANU, A.** Inhibiting of accidental pathogenic microbiota in meat products with berry powders. *Journal of Engineering Science*, 2019, 1, 114-122.
- CORRALES, M., FERNÁNDEZ GARCÍA, A., BUTZ, P., TAUSCHER, B. Extraction of anthocyanins from grape skins assisted by high hydrostatic pressure. *Journal of Food Engineering*, 2009, 90, 415–421.
- CORRALES, M., TOEPFL, S., BUTZ, P., KNORR, D. et al. Extraction of anthocyanins from grape by-products assisted by ultrasonics, high hydrostatic pressure or pulsed electric fields: A comparison. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2008, 9, 85–91.
- CORTEZ, R., LUNA-VITAL, D. A., MARGULIS, D., GONZALEZ de MEJIA, E. Natural pigments: stabilization methods of anthocyanins for food applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2017, 16, 180-198.
- COULSON, J. *Synthetic organic colours for food*. Ed. J. Walford, Development of Food Colours, London, Applied Science, 1980, 47–94.
- COWAN, M. Plants products as antimicrobial agents. *Clinical Microbiology Reviews*, 1999, 12, 564-582.
- CRAFT, B.D., KERRIHARD, A.L., AMAROWICZ, R., PEGG, R.B. Phenol-based antioxidants and the *in vitro* methods used for their assessment. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2012, 11, 148-173.
- CRAPISTE, G.H., BREVEDAN, M.I.V., CARELLI, A.A. Oxidation of sunflower oil during storage. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1999, 76 (12), 1437-1443.
- CRISTEA, A., URCAN, A.C., BUNEA, A., PRIPON FURTUNA, F.R. et al. Phytochemical composition and biological activity of berries and leaves from four romanian sea buckthorn (*hippophae rhamnoides l.*) varieties. *Molecules*, 2020, 25, 1170.
- CRISTEA E., **GHENDOV-MOȘANU A.** *Valorificarea tescovinei de struguri în industria alimentară*. În: Principii de dezvoltare a oenologiei moderne și organizarea pieței vitivinicole. Ed. Tehnică-UTM, 2020, 284-319.
- CRISTEA E., STURZA R., NICULAU M., **GHENDOV-MOȘANU A.**, PATRAȘ A. The influence of copigmentation, pH and ionic force on the antioxidant activity and colour parameters of chokeberry (*Aronia Melanocarpa*) extract. *8th International Congress Pigments in Food. Colored Food for Health Benefits*, 28 june-01- july 2016, Cluj-Napoca, Romania, 87.
- CRISTEA, E., STURZA, R., **GHENDOV-MOSANU, A.**, PATRAS, A. Procedeu de obținere a extractului de tescovină de struguri. Brevet de invenție, MD 1136, 2017-09-13.
- CRISTEA, E., STURZA, R., JAUREGI, P., NICULAU, M., **GHENDOV-MOȘANU, A.**, PATRAS, A. Influence of pH and ionic strength on the color parameters and antioxidant properties of an ethanolic red grape marc extract. *Journal Food Biochemistry*, 2019; e12788.
- CUNJA, V., MIKULIC-PETKOVSEK, M., ZUPAN, A., STAMPAR, F., SCHMITZER, V. Frost decreases content of sugars, ascorbic acid and some quercetin glycosides but stimulates selected carotenes in *Rosa canina* hips. *Journal of plant physiology*, 2015, 178 (15), 55-63.
- CUSHNIE, T., LAMB, A. Antimicrobial activity of flavonoids. *Int. J. Antimicrob. Agents*, 2006, 27, 181.

- CVETKOVIĆ, A.-M., JURINA, T., VALINGER, D., JURINJAK TUŠEK, A. et al. The estimation of kinetic parameters of the solid-liquid extraction process of the lavender flower (*Lavandula x hybrida* L.). *Croatian Journal of Food Science and Technology*, 2018, 10 (1), 1-9.
- d'ALESSANDRO, G. L., KRIAA, K., NIKOVA, I., DIMITROV, K. Ultrasound assisted extraction of polyphenols from chokecherry. *Separation and Purification Technology*, 2012, 93, 42-47.
- DA PORTO, C.; PORRETTO, E.; DECORTI, D. Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20, 1076–1080.
- DAHMOUNE, F., NAYAK, B., MOUSSI, K., REMINI, et al. Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from *Myrtus communis* L. leaves. *Food Chemistry*, 2015, 166, 585–595.
- DANDENA, A., ZUKA, L., KOSTOVA, M. Natural antioxidants in black chokeberry marc extracts depending on the extraction method. *9th Baltic Conference on Food Science and Technology "Food for Consumer Well-Being"*, 2014, 324-326.
- DAVID, L., DANCIU, V., MOLDOVAN, B., FILIP, A. Effects of in vitro gastrointestinal digestion on the antioxidant capacity and anthocyanin content of cornelian cherry fruit extract. *Antioxidants*, 2019, 8, 114.
- De HOYOS-MARTÍNEZ, P.L., MERLE, J., LABIDI, J., BOUHTOURY, F. Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production. *Journal of Cleaner Production, Elsevier*, 2019, 206, 1138-1155.
- DELGADO-VARGAS, F., JIMÉNEZ, A.R., PAREDES-LÓPEZ, O. Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains — Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2000, 40 (3), 173 -289.
- DELSART, C., GHIDOSI, R., POUPOT, C., CHOLET, C. et al. Enhanced extraction of phenolic compounds from merlot grapes by pulsed electric field treatment. *American Journal of Enology and Viticulture*, 2012, 63 (2), 205–211.
- DEMIR, N., YILDIZ, O., ALPASLAN, M., HAYALOGLU, A. Evaluation of volatiles, phenolic compounds and antioxidant activities of rose hip (*Rosa* L.) fruits in Turkey. *LWT - Food Science and Technology*, 2014, 57, 126–133.
- DENEV, P., KRATCHANOV, C., CIZ, M., LOJEK, A. et al. Bioavailability and antioxidant activity of black chokeberry (*aronia melanocarpa*) polyphenols: in vitro and in vivo evidences and possible mechanisms of action: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2012, 11, 471–489.
- DENEV, P., KRATCHANOVA, M., PETROVA, I., KLISUROVA, D. et al. Black Chokeberry (*Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliot) Fruits and Functional Drinks Differ Significantly in Their Chemical Composition and Antioxidant Activity. *Journal of Chemistry*, 2018, Article ID 9574587, 11 p.
- DESTANDAU, E., MICHEL, T., ELFAKIR, C. Microwave-assisted extraction. In: *Natural product extraction. Principles and applications*. Ed. Rostagno M.A., Prado J.M., The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, 2013, 113-156.
- DIPLOCK, A., AGGETT P., ASHWELL, M. et al. Scientific concepts of functional foods in Europe consensus document, *British Journal of Nutrition*, 1999, 81, S1–S27.
- DOHADWALA, M., VITA J. Grapes and cardiovascular disease, *Journal of Nutrition*, 2009, 139, 1788S–1793S.
- DONCHENKO, L. Functional food technology. Moscow: Yurayt Publishing House, 2018,10-17. (in Russian).
- DONKOR, O.N.; NILMINI, S.L.I.; STOLIC, P.; VASILJEVIC, T.; SHAH, N.P. Survival and activity of selected probiotic organisms in set-type yoghurt during cold storage. *Int. Dairy J.*, 2007, 17, 657–665.
- DONNO, D., TURRINI, F. Plant foods and underutilized fruits as source of functional food ingredients: chemical composition, quality traits, and biological properties. *Foods*, 2020, 9 (10), 1474.
- DORNELES ,M.S., NOREÑA, C.P.Z. Extraction of bioactive compounds from *Araucaria angustifolia* bracts by microwave-assisted extraction. *J Food Process Preserv.*, 2020; e14481.
- DOWNEY, M.O., HANLIN, R.L. Comparison of ethanol and acetone mixtures for extraction of condensed tannin from grape skin. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 2010, 31, 154-159.
- DUAN, W., JIN, S., ZHAO, G., SUN, P. Microwave-assisted extraction of anthocyanin from Chinese bayberry and its effects on anthocyanin stability. *Food Science and Technology*, 2015, 35(3), 524-530.
- DUCA, Gh. (coord.). *Produse vinicole secundare*. Ed. Știința, Chișinău, 2011, 352.
- DUTTA, D., CHAUDHURI, U.R., CHAKRABORTY, R. Structure, health benefits, antioxidant property and processing and storage of carotenoids. *African Journal of Biotechnology*, 2005, 4(13), 1510-1520.

DZIEZAK, J. Preservatives: antioxidants – the ultimate answer to oxidation. *Food Technology*, 1986, 40 (9), 94–102.

EDWARDS, J., BROWN, P., TALENT, N., DICKINSON, T. et al. A review of the chemistry of the genus *Crataegus*. *Phytochemistry*, 2012, 79, 5–26.

ELDAHSHAN, O.A., SINGAB, A.N.B. Carotenoids. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 2013, 2 (1), 225-234.

ESCRIBANO-BAILON, M.T., SANTOS-BUELGA, C. Polyphenol Extraction from Foods. In: Santos-Buelga, C. In: *Methods in Polyphenol Analysis*. Ed. Royal Society of Chemistry, London, 2003, 1-12.

ETCHEVERRY, P., GRUSAK, M.A., FLEIGE, L.E. Application of *in vitro* bioaccessibility and bioavailability methods for calcium, carotenoids, folate, iron, magnesium, polyphenols, zinc, and vitamins B6, B12, D, and E. *Frontiers in Physiology/Gastrointestinal Sciences*, 2012, 3 (317).

FAILLA, M.L., CHITCHUMROONCHOKCHAI, C., SIRITUNGA, D., DE MOURA, F.F. et al. Retention during processing and bioaccessibility of β -carotene in high β -carotene transgenic cassava root. *J. Agric. Food Chem.*, 2012, 60, 3861– 3866.

FAO. *Influencing food environments for healthy diets*, 2016. Available at: <http://www.fao.org/3/a-i6484e.pdf>

FELHI, S., DAOUD, A., HAJLAOUI, H., MNAFGUI, K. et al. Solvent extraction effects on phytochemical constituents profiles, antioxidant and antimicrobial activities and functional group analysis of *Ecballium elaterium* seeds and peels fruits. *Food Sci. Technol, Campinas*, 2017, 37(3), 483-492.

FELLIN, W. *Analyzing Uncertainty in Engineering*. Ed. Springer, Berlin, Germany, 2005.

FERNANDO REYES, L., CISNEROS-ZEVALLOS, L. Degradation kinetics and colour of anthocyanins in aqueous extracts of purple- and red-flesh potatoes (*Solanum tuberosum* L.). *Food Chemistry*, 2007, 100, 885–894.

FETNI, S., BERTELLA, N., OUAHAB, A., MARTINEZ ZAPATER, J.M. et al. Composition and biological activity of the Algerian plant *Rosa canina* L. by HPLC-UV-MS. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13, 1105-1119.

FULEKI, T., FRANCIS, F.J. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries. *J Food Sci.*, 1968, 33(1), 72-77.

FURR, H.C., CLARK, R.M. Intestinal Absorption and Tissue Distribution of Carotenoids, *J. Nutr. Biochemistry*, 1997, 8, 364–377.

GAINA, B., COBIRMAN, G., GOLUBI, R. Produse secundare de origine vitivinicolă și utilizarea lor (studiu informativ). *Akademios*, 2018, 1, 74.

GAINA, B., FEDORCIUCOVA, S., COBIRMAN, G. Utilizarea produselor secundare de origine vitivinicolă în economia națională. *Lider Agro*, 2020, 11-12, 22-25.

GALANAKIS, C., GOULAS, V., TSAKONA, S., MANGANARIS, G. et al. A knowledge base for the recovery of natural phenols with different solvents. *International Journal of Food Properties*, 2013, 16, 382–396.

GALLEGOS-INFANTE, J.A., ROCHA-GUZMAN, N.E., GONZALES-LAREDO R.F., OCHOA-MARTÍNEZ L.A. et al. Quality of spaghetti pasta containing Mexican common bean flour (*Phaseolus vulgaris* L.). *Food Chemistry*, 2010, 119, 1544–1549.

GAO, Z. Extraction, Separation, and Purification of Blueberry Anthocyanin Using Ethyl Alcohol. *Kemija u industriji/Journal of Chemists and Chemical Engineers*, 2017, 66, (11-12), 655-659.

GARAU, M.C., GONZÁLEZ-CENTENO, M.R., LUNA, J.M., NEGRE, A. et al. Potential of landrace winery by-products (*Vitis vinifera* L.) as a source of phenolic compounds with antioxidant properties. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 2015, 49, 241-251.

GARCIA-CASTELLO, E.M.; RODRIGUEZ-LOPEZ, A.D.; MAYOR, L.; BALLESTEROS, R. et al. Optimization of conventional and ultrasound assisted extraction of flavonoids from grapefruit (*Citrus paradisi* L.) solid wastes. *LWT Food Sci. Technol.*, 2015, 64, 1114–1122.

GARRETT, D.A., FAILLA, M.L., SARAMA, R.J. Development of an *in vitro* digestion method to assess carotenoid bioavailability from meals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47, 4301–4309.

GAVRILOVA, N.B., ROZHKOVA, I.V., CHERNOPOLSKAYA, N.L. Fermented milk product with amaranth oil for functional nutrition. Dairy industry: scientific and technical and production. magazine, 2015, 3, p. 58-59. (in Russian).

GHAFOOR, K., CHOI, Y.H., JEON, J.Y., JO, I.H. Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds, antioxidants, and anthocyanins from grape (*Vitis vinifera*) seeds. *J Agric Food Chemistry*, 2009, 57 (11), 4988-94.

GHENDOV-MOȘANU, A., BOEȘTEAN, O., DICUSAR, G. Fruits of aronia *Melanocarpa Elliot* as object of drying. *Conferința Internațională, MTFI-2012*, Chișinău 01-03 noiembrie, 2012, 1, 83-88.

GHENDOV-MOȘANU, A., DABIJA D., BOEȘTEAN O., DICUSAR G. Analiza compoziției chimice a fructelor de *Aronia melanocarpa* (michx.) *Elliot*. *Papers of the Sibiu Alma Mater University Conference*, 29-31 March, 2012, 161-164.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, A., DICUSAR G. Kinetics of the extraction of water-soluble substances from wine-making waste. *XX International Scientific and Technical Conference "Mechanical Engineering and Technosphere of the XXI Century"*, 2013a, 138-141.

GHENDOV-MOȘANU, A., DESEATNICOV, O., STURZA, A. Extraction of tannins from the grape seeds pre-treated in pulsed electric power. *Papers of the International Symposium EuroAliment*, Galați, România, 3-5 octombrie 2013b, 61-62.

GHENDOV-MOȘANU, A., PATRAȘ A., STURZA A. DPPH° (2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) scavenging activity and phenolic content of grape-based beverages. *Conferința "Horticultura - știință, calitate, diversitate și armonie"*, Iași, 24- 26 mai 2013c, 63.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA A., BOEȘTEAN O., DICUSAR G. Kinetics of extraction of water soluble substances of the wine-making wastes. *Papers of the International Symposium EuroAliment*, Galați, România, 3-5 octombrie 2013d, 59-60.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., BOEȘTEAN, O., PATRAȘ, A. Capitalization of hydroalcoholic extracts from the aronia fruits as a source of antioxidants for functional foods. *Conferința Internațională, MTFI-2014*, Chișinău, 2014a, 184-189.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, A., DESEATNICOVA, O., DICUSAR, G., CHERECHEȘ, T. Optimization of extraction process of biological active substances from pre-treated grape seeds in pulsed electric field. *Papers of International Conference, MTFI-2014*. Chisinau, 2014b, 46-51.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., DICUSAR, G., PATRAS, A. L'Optimisation du processus d'extraction des substances antioxydantes des fruits d'aronia. *Lucrările al VIII-lea colocviu franco-român de chimie aplicată, CoFrRoCa-2014*, Montpellier (France), 2014c, 132.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, A., PATRAȘ, A. Procedeu de obținere a polifenolilor din tescovina de struguri. *Brevet de scurtă durată*. MD-825 Z, 2015a.05.31.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., POPESCU, L., CHIRIȚA, E., PATRAȘ, A. Cream cheese with sea buckthorn berry extract. *Papers of the International Symposium "EuroAliment"*, Galați, Romania, 22-24 septembrie 2015b, 57-58.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., CRISTEA, E., PATRAȘ, A. The production dog glazed cakes with the addition of rose hip (*Rosa canina*) extract. *International Scientific Congress Soil and food resources for a healthy life*, 22-24 october 2015c, Iasi, Romania, 77-78.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., CHIRIȚA, E., PATRAȘ, A. Valorization of wine-making by-products in the production of jelly candies. *Online magazine Italian Food Materials and Machinery*, 2016a, 12-15.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., CHIRIȚA, E., PATRAȘ, A. The use of plant oil extracts for the enhancement of bread microbiological safety. *Conferința Internațională, MTFI-2016*, 2016b, 182-185.

GHENDOV-MOȘANU, A., RAILEAN, A., UNGUREANU, A., MOLOCENCO, O. Marmeladă cu valoare biologică sporită. *Conferința Tehnico-Științifico a colaboratorilor, doctoranzilor și studenților UTM*, 2016c, 415-418.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., CRISTEA, E., PATRAS A. Utilisation du supplément d'égantier pour la fabrication des gâteaux glacés. *CISA-2016, Conference Proceedings. Abstracts, Vasile Alecsandri University of Bacau*, Romania, 2016d, 108-109.

GHENDOV-MOȘANU, A. Utilizarea coloranților naturali în industria alimentară. *Meridian Ingineresc*, 2017a, 3, 26-35.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., PATRAȘ, A. Utilizarea materiei vegetale din fructe de măceș, cățina albă și păducel în tehnologie de panificație. *Conferința Științifică Internațională "Perspectivele și problemele integrării în spațiul european al cercetării și educației"*, Universitatea de Stat "B.P. Hasdeu", 7 iunie 2017b, 1, 283-286.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., CRISTEA, E., SORAN, M.L., PATRAȘ, A. The use of the information analysis to optimize the extraction process of antioxidants from winery waste. *The 8th International Symposium "EuroAliment"*, Galati, Romania, 7-8 septembrie 2017c, 67-68.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., LUNG, I., OPRIS, O., PATRAȘ A. The characteristics of the composition and antioxidant capacity of forest fruits' oily extracts. *The 8th International Symposium "EuroAliment"*, Galati, Romania, 7-8 septembrie 2017d, 66-67.

GHENDOV-MOȘANU, A. *Compuși biologici activi de origine horticultură pentru alimente funcționale*. Ed. TUM, Chisinau, 2018a, 236.

GHENDOV-MOȘANU, A. The use of dog-rose (*Rosa canina*) fruits in the production of marshmallow-type candy. *Journal Food and Environment Safety*, Suceava, 2018b, 1, 59-65.

GHENDOV-MOȘANU, A., COJOCARI, D., BALAN, G., STURZA, R. Antimicrobial activity of rose hip and hawthorn powders on pathogenic bacteria. *Journal Engineering Science*, 2018c, 4, 100–107.

GHENDOV-MOȘANU, A., POPESCU, L., LUNG, I., OPRIS, O.-E., SORAN, M.-L., STURZA, R. Utilizarea extractului de păducel pentru fabricarea cremei de brânză funcționale. *Akademos*, 2018d, 4 (51), 45-51.

GHENDOV-MOȘANU, A., POPESCU, L., STURZA, R., LUNG, I. et al. Procedeu de fabricare a cremei de brânză funcționale. Brevet de invenție de scurtă durată. MD 1290 (13) Y 2018e.10.31.

GHENDOV-MOȘANU, A., POPESCU, L., STURZA, R., LUNG, I. et al. Procedeu de fabricare a desertului de brânză funcțional. Brevet de invenție de scurtă durată. MD 1289 (13) Y 2018f.10.31.

GHENDOV-MOȘANU, A. Biological active compounds of horticultural origin for confectionery products. *Conferința Internațională, MTFI-2018*, Chișinău, 18-20 octombrie 2018g, 222.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., CHERECHES, T. Applying stochastic analysis of experimental data to optimize the bioactive compounds extraction from agro-food industry waste. *The 26th Conference on Applied and Industrial Mathematics, CAIM-2018*, 20-23 septembrie 2018h, 48-49.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., CHERECHES, T., PATRAȘ, A. Applying of information analysis of experimental data to optimize the extraction of bioactive compounds from berries. *Conferința Internațională, MTFI-2018*. Chișinău, 18-20 octombrie 2018i, 62.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., PATRAȘ, A. Extragerea compușilor fenolici din deșeurile vinicole. *Simpozion francofon AUF/UDJG. Y-a-t-il besoin d'une nouvelle éducation nutritionnelle?* 13-14 decembrie, 2018, 81j, 83.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., CHERECHES, T., PATRAȘ, A. A fuzzy logic approach for mathematical modeling of the extraction process of bioactive compounds. *Journal of Engineering Science*, 2019a, 3, 89-99.

GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., OPRIS, O., LUNG, I., POPESCU, L., POPOVICI, V., SORAN, L., PATRAȘ, A. Effect of lipophilic sea buckthorn extract on cream cheese properties. *Journal Food Science Technology*, 2019b, <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04094-w>.

GHENDOV-MOȘANU, A., CARAMAN, S., TURCULEȚ, N., RUBȚOV, S., STURZA, R. Technologies de protection des gâteaux sucrés glacés. *9th International Symposium EuroAliment-2019*, 5-6 September 2019c, Galați, România, 133.

GHENDOV-MOȘANU, A., COJOCARI, D., BALAN, G., TURCULEȚ, N., SANDULACHI E., STURZA, R. Antimicrobial activity of sea buckthorn powder against four pathogenic bacteria strains. *International Conference Achievements and perspectives of modern chemistry dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry*, 2019d, 39.

GHENDOV-MOȘANU, A., CRISTEA, E., PATRAS, A., STURZA, R. et al. Potential Application of Hippophae Rhamnoides in Wheat Bread Production. *Molecules*, 2020a, 25, 1272.

GHENDOV-MOȘANU, A., CRISTEA, E., PATRAS, A., STURZA, R., NICULAU M. Rose hips, a valuable source of antioxidants to improve gingerbread characteristics. *Molecules*, 2020b, 25, 5659.

GHENDOV-MOȘANU, A., CRISTEA, E., STURZA, R., NICULAU, M., PATRAS, A. Synthetic dye's substitution with chokeberry extract in jelly candies. *Journal of Food Science and Technology*, 2020c.

GHENDOV-MOȘANU, A. Obtaining and stabilizing dyes, antioxidants and preservatives of plant origin for functional foods. *Proceedings of the 12th edition of EuroInvent European Exhibition of Creativity and Innovation*, 2020d, 154.

GHENDOV-MOȘANU, A., POPESCU L., STURZA, R., LUNG I., OPRIS, O., SORAN, L. Process for producing a functional curd cream. *Proceedings of the 12th edition of EuroInvent European Exhibition of Creativity and Innovation*, 2020e, 163.

GOST 10114-80. Biscuits. Method for Determination of Swelling in Water; Federal Agency for Technical Regulation and Metrology: Moscow, Russian, 2015.

GOST 11293-89. Gelatin. Specifications. Federal Agency for Technical Regulation and Metrology: Moscow, Russian, 1991.

GOST 15810-2014. Confectionery. Gingerbread confectionery. General specification. Federal Agency for Technical Regulation and Metrology: Moscow, Russian, 2016.

GOST 32159-2013. Maize starch. General specifications. Federal Agency for Technical Regulation and Metrology: Moscow, Russian, 2014.

GOST 5867-90. Milk and dairy products. Method of determination of fat. Federal Agency for Technical Regulation and Metrology: Moscow, Russian, 1991.

GOST 5898-87. Confectionery. Methods for Determination of Acidity and Alkalinity; Federal Agency for Technical Regulation and Metrology: Moscow, Russian, 2015.

GOST 5903-89. Confectionery. Methods for determination of sugar. Federal Agency for Technical Regulation and Metrology: Moscow, Russian, 1991.

GOST R 52060-2003. Starch syrup. General specifications. Federal Agency for Technical Regulation and Metrology: Moscow, Russian, 2003.

GOUDARZI, N., ARAB CHAMJANGALI, M., AMIN, A.H. Calculation of Hildebrand solubility parameters of some polymers using QSPR methods based on LS-SVM technique and theoretical molecular descriptors. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2014, 32, 587–594.

GOULSON, M.J., WARTHESEN, J.J. Stability and antioxidant activity of β -carotene in conventional and high oleic canola oil. *J. Food Sci.*, 1999, 64, 996–999.

GUO, R., GUO, X., LI, T., FU, X., LIU, R.H. Comparative assessment of phytochemical profiles, antioxidant and antiproliferative activities of Sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) berries. *Food Chemistry*, 2017, 221, 997-1003.

HAJAZIMI, E., LANDBERG, R.; ZAMARATSKAIA, G. Simultaneous determination of flavonols and phenolic acids by HPLC-CoulArray in berries common in the Nordic diet. *LWT Food Sci. Technol.*, 2016, 74, 128–134.

HAKKINEN, S., HEINONEN, M., KARENLAMPI, S., MYKKANEN, H. et al. Screening of selected flavonoids and phenolic acids in 19 berries. *Food Res. Int.*, 1999, 32, 345–353.

HALLIWELL, B., GUTTERIDGE, J. *Free Radicals in Biology and Medicine*. Ed. Oxford, Clarendon, 1993, 419.

HAMILTON, R.J., KALU, C., PRISK, E. et al. Chemistry of free radicals in lipids. *Food Chemistry*, 1997, 60, 193–199.

HANSEN, C. *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. Ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007, 519 p.

HARBOURNE, N., JACQUIER, J.C., O'RIORDAN, D. Optimisation of the aqueous extraction conditions of phenols from meadowsweet (*Filipendula ulmaria* L.) for incorporation into beverages. *Food Chemistry*, 2009, 116, 722-729.

HEDREN, E., DIAZ, V., SVANBERG, U. Estimation of carotenoid accessibility from carrots determined by an *in vitro* digestion method. *European Journal of Clinical Nutrition*, 2002, 56, 425–430.

HOELZ, L., HORTA, B., ARAUJO, J., ALBUQUERQUE, M. et al. Quantitative structure-activity relationships of antioxidant phenolic compounds. *J Chem Pharm Res*, 2010, 2(5), 291–306.

HORODNIC, S.A. Entropia - măsură a normalității în procesele naturale. In: *Dezvoltarea turistica regionala in Statele Membre ale Uniunii Europene: o abordare cantitativă*. Ed. Didactica și Pedagogică, București, 2017, 99-106.

HOST, A., HALKEN, S., MURARO, A. et al. Dietary prevention of allergic diseases in infants and small children. *Pediatric Allergy and Immunology*, 2008, 19 (1), 1–4.

Hotărârea Guvernului a RM nr. 1208 din 27.10.2008 cu privire la aprobarea Normei sanitar-veterinare privind comercializarea ouălor pentru consum uman. Publicat: 07.11.2008 în Monitorul Oficial, nr. 198-200 art. 1226.

Hotărârea Guvernului a RM nr. 1523 din 29.12.2007 cu privire la aprobarea Reglementărilor tehnice "Fructe și legume uscate (deshidratate)". Publicat: 18-01-2008 în Monitorul Oficial Nr. 11-12 art. 65.

Hotărârea Guvernului a RM nr. 204 din 11.03.2009 cu privire la aprobarea reglementării tehnice „Produse de cofetărie”, publicată: 20.03.2009 în *Monitorul Oficial*, nr. 57–58, art nr. 254.

Hotărârea Guvernului a RM nr. 221 din 16.03.2009 cu privire la aprobarea regulilor privind criteriile microbiologice pentru produse alimentare, publicată: 24.03.2009 în Monitorul Oficial, nr. 59–61, art. nr. 272.

Hotărârea Guvernului a RM nr. 229 din 29.03.2013 pentru aprobarea Regulamentului sanitar privind aditivii alimentari. Publicat: 05.04.2013 Monitorul Oficial al Republicii Moldova, nr. 69–74.

Hotărârea Guvernului a RM nr. 229 din 29.03.2013 pentru aprobarea Regulamentului sanitar privind aditivii alimentari, Monitorul Oficial al Republicii Moldova, 05.04.2013, 69–74.

Hotărârea Guvernului a RM nr. 317 din 23.05.2012 cu privire la aprobarea Reglementărilor tehnice „Definirea, descrierea, prezentarea și etichetarea băuturilor alcoolice”. Publicat: 01-06-2012 în Monitorul Oficial Nr. 104-108 art. 367.

Hotărârea Guvernului a RM nr. 434 din 27.05.2010 cu privire la aprobarea Reglementărilor tehnice „Uleiuri vegetale comestibile”, publicată: 04.06.2010 în Monitorul Oficial, nr. 87–90, art. nr. 510.

Hotărârea Guvernului a RM nr.158 din 07.03.2019 cu privire la aprobarea cerințelor de calitate pentru lapte și produse lactate. Publicat: 29.03.2019 în Monitorul Oficial Nr. 111-118 art. 218.

Hotărârea Guvernului a RM nr.68 din 29.01.2009 cu privire la aprobarea cerințelor Făina, grișul și tărâța de cereale Publicat: 06.02.2009 în Monitorul Oficial ,nr. 23-26 art. 107.

Hotărârea Guvernului a RM nr.775 din 03.07.2007 cu privire la aprobarea cerințelor Produse de panificație și paste fainoase, Publicat : 20.07.2007 în Monitorul Oficial Nr. 103-106 art. nr: 822.

HUBBERMANN, E.M., HEINS ,A., STÖCKMANN, H., SCHWARZ, K. Influence of acids, salt, sugars and hydrocolloids on the colour stability of anthocyanin rich black currant and elderberry concentrates. *European Food Research and Technology*, 2006, 223, 83–90.

HUI, Y.H. (ed.) *Handbook of food science, technology, and engineering*. Ed. CRC Press, 2005, 2, 3632 p.

INETIANBOR, J., YAKUBU, J., EZEONU, S. Effects of food additives and preservatives on man - a review. *Asian Journal of Science and Technology*, 2015, 6 (2), 1118–1135.

ISLETEN, M., KARAGUL-YUCEER, Y. Effects of dried dairy ingredients on physical and sensory properties of nonfat yogurt. *J. Dairy Sci.*, 2006, 89, 2865–2872.

ISO 27971:2015. Cereals and cereal products — Common wheat (*Triticum aestivum* L.) — Determination of alveograph properties of dough at constant hydration from commercial or test flours and test milling methodology. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2015.

ISO 4833-2:2013/COR 1:2014. In Microbiology of the Food Chain—Horizontal Method for the Enumeration of Microorganisms—Part 2: Colony Count at 30°C by the Surface Plating Technique—Technical Corrigendum 1; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2014.

ISO 6353-2:1983. Reagents for chemical analysis — Part 2: Specifications — First series.

ISO 6353-2:1983/ADD 2:1986 Reagents for chemical analysis — Part 2: Specifications — First series — Addendum 2.

ISO 6658:2017. Sensory Analysis. Methodology. General Guidance; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2017.

ISO 7304-2:2008. Alimentary pasta produced from durum wheat semolina — Estimation of cooking quality by sensory analysis — Part 2: Routine method.

ISO/CIE 11664-4:2019. Colorimetry — Part 4: CIE 1976 L*a*b* colour space.

IVANOVA, R., TATAROV, P., CASIAN, I. Changes in antioxidant capacity of fruit extracts during storage. *Meridian ingineresc*, 2012, 2, 46-49.

JACKMAN, R.L., YADA, R.Y., TUNG, M.A. A review: separation and chemical properties of anthocyanins used for their qualitative and quantitative analysis. *Journal of Food Biochemistry*, 1987, 11, 279-308.

JAKOBEK, L., ŠERUGA, M., MEDVIDOVIĆ-KOSANOVIĆ, M. et al. Antioxidant Activity and Polyphenols of Aronia in Comparison to other Berry Species, *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 2007, 72 (4), 301–306.

JAYAPRAKASHA, G., SELVI, T., SAKARIA, K. Antibacterial and antioxidant activities of grape (*Vitis vinifera*) seed extracts, *Food Research International*, 2003, 36, 17–122.

JIMÉNEZ, S., JIMÉNEZ-MORENO, N., LUQUIN, A., LAGUNA, M. et al. Chemical composition of rosehips from different *Rosa* species: an alternative source of antioxidants for the food industry. *Food Addit. Contam.*, 2017, A 34(7), 1121–1130.

JOKIĆ, S., VELIĆ, D., BILIĆ, M., BUCIĆ-KOJIĆ, A. et al. Modelling of the process of solid- liquid extraction of total polyphenols from soybeans. *Czech Journal of Food Sciences*, 2010, 3 (28), 206-212.

JORJONG, S., BUTKHUP, L., SAMAPPITO, S. Phytochemicals and antioxidant capacities of Mao-Luang (*Antidesma bunius* L.) cultivars from Northeastern Thailand, *Food Chemistry*, 2015, 181, 248–255.

JOUNG, J.Y., LEE, J.Y., HA, Y.S., SHIN, Y.K. et al. Plant extracts enhanced microbial, functional, and sensory properties of yogurt. *Korean J. Food Sci. An.*, 2016, 36 (1), 90-99.

JURIKOVA, T., MLCEK, J., SKROVANKOVA, S., SUMCZYNSKI, D. et al. Fruits of black chokeberry *Aronia melanocarpa* in the prevention of chronic diseases. *Molecules*, 2017, 22 (6), 944.

JURINJAK TUŠEK, A., BENKOVIĆ, M., BELŠČAK CVITANOVIĆ, A., VALINGER, D. et al. Kinetics and thermodynamics of the solid–liquid extraction process of total polyphenols, antioxidants and extraction yield from *Asteraceae* plants. *Industrial Crops and Products*, 2016, 91, 205–214.

JUVAN, S., BARTOL, T., BOH, B. Data structuring and classification in newly-emerging scientific fields. *Online Information Review*, 2005, 29, 483-498.

KADER, F., IRMOULI, M., NICOLAS, J.P., METCHE, M. Degradation of cyanidin by caffeic acid o-quinone. Determination stoichiometry and characterization of degraded products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47, 4625-4630.

KADER, F., IRMOULI, M., NICOLAS, J.P., METCHE, M. Proposed mechanism for the degradation of pelargonidin 3-glucoside by caffeic acid o-quinone. *Food Chemistry*, 2001, 75(2), 139-144.

KAMINSKAS, A., BRIEDIS, V., BUDRIONIENĖ, R., HENDRIXSON, V. et al. Fatty acid composition of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) pulp oil of Lithuanian origin stored at different temperatures. *Biologija*, 2006, 2, 39-41.

KARABEGOVIĆ, I., STOJIČEVIĆ, S., VELIČKOVIĆ D., NIKOLIĆ, N., LAZIĆ, M. Optimization of Microwave-Assisted Extraction of Cherry Laurel Fruit. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 2014, 49 (3), 416-423.

KARACABEY, E., MAZZA, G. Optimization of Solid-Liquid Extraction of Resveratrol and Other Phenolic Compounds from Milled Grape Canes (*Vitis vinifera*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56, 6318.

KAULMANN, A., ANDRÉ, C.M., SCHNEIDER, Y.-J., HOFFMANN, L., BOHN, T. Carotenoid and polyphenol bioaccessibility and cellular uptake from plum and cabbage varieties. *Food Chemistry*, 2016, 197, 325–332.F

KAUR, P., CHAUDHARY, A., SINGH, B. An efficient microwave assisted extraction of phenolic compounds and antioxidant potential of *Ginkgo biloba*. *Natural Product Communications*, 2012, 7 (2), 203-206.

KAUR, S., DAS, M. Functional foods: An overview. *Food Sci. Biotechnol.*, 2011, 20, 861–875.

KAZAZ, S., BAYDAR, H., ERBAS, S. Variations in chemical compositions of *Rosa damascena* Mill. and *Rosa canina* L. fruits. *Czech J. Food Sci.*, 2009, 27, 178–184.

KENIYZ, N.V. Influence of cryoprotectants on the activity of yeast cells during freezing of bakery semi-finished products. Polythematic network electronic scientific journal of the Kuban State Agrarian University, 2014, 07 (101), 1172 - 1179. (in Russian).

KHOO, H.-E., PRASAD, K.N., KONG, K.-W., JIANG, Y., ISMAIL, A. Carotenoids and their isomers: color pigments in fruits and vegetables. *Molecules*, 2011, 16(2), 1710–1738.

KHRAMOVA, V.N., SEREDINA, A.A., SMETANYUK, L.S., GELUNOVA, O.B. Creation of a new curd product using regional raw materials. Food technology. News of the Engineering Agrouniversity Complex, 2015, 1 (37), p. 164-168. (in Russian).

KIM, D.-O., LEE, C.Y. *Extraction and isolation of polyphenolics*. In R. E. Wrolstad (Ed.), Current protocols in food analytical chemistry, New York: Wiley, 2002, I1.2.1–I1.2.12.

KIM, D-O, LEE, C.Y. Comprehensive study on vitamin C equivalent antioxidant capacity (VCEAC) of various polyphenolics in scavenging a free radical and its structural relationship. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2004, 44, 253–73.

KIM, S.-Y., JEONG, S.-M., PARK, W.-P., NAM, K.C. et al. Effect of heating conditions of grape seeds on the antioxidant activity of grape seed extracts. *Food Chemistry*, 2006, 97, 472–479.

KOCA, I., KARADENIZ, B. Antioxidant properties of blackberry and blueberry fruits grown in the Black Sea Region of Turkey. *Sci. Hortic.*, 2009, 121, 447-450.

KOCA, I., USTUN, N.S., KOYUNCU T. Effect of Drying Conditions on Antioxidant Properties of Rosehip Fruits (*Rosa canina* sp.). *Asian Journal of Chemistry*, 2009, 21(2), 1061-1068.

KOCZKA, N., STEFANOVITS-BÁNYAI, E., OMBÓDI, A. Total polyphenol content and antioxidant capacity of rosehips of some *Rosa* species. *Medicines*, 2018, 5, 84.

KOLMAN, O. *Development of technologies for obtaining preventive products using pomace of wild berries*. Abstract of a dissertation for the degree of candidate of technical sciences, Krasnoyarsk, 2013, 20. (in Russian).

KOLTYUGINA, O. Technology of curd products enriched with dry sea buckthorn fruits. *Polzunovsky almanac*, 2005, 1, 55. (in Russian).

KOLYADICH, E.S., LILISHENTSEVA, A.N., SHRAMCHENKO, O.V., LAVRINENKO, N.I. Study of the properties of extracts from medicinal and aromatic raw materials. *Food industry: science and technology*, 2008, 1 (1), 83–87. (in Russian).

KONG K.-W., KHOO H.-E., PRASAD K.N., ISMAIL A. et al. Revealing the power of the natural red pigment lycopene. *Molecules*, 2010, 15, 959–987.

KONICHEV, A., BAURIN, P., FEDOROVSKY, N. et al. Traditional and modern methods of extraction of biologically active substances from plant raw materials: prospects, advantages, disadvantages. Bulletin of the Moscow State Regional University. *Natural Sciences*, 2011, 3: 49–54. (in Russian).

KORYACHKINA, S., OSIPOVA, G., KHMELEVA, E. et al. *Improving the technology of bakery, confectionery and pasta for functional purposes*. Oryol, FGBOU VPO, State University, UNPK, 2012, 262. (in Russian).

KRIVORUCHKO, E., ANDRUSHCHENKO, O., KONONENKO, A. Carboxylic acids from *Sorbus aucuparia* and *S. aria*. *Chemistry of Natural Compounds*, 2013, 49, 4, 742–743.

KUHKHEIL, A., NAGHDI BADI, H., MEHRAFARIN, A., ABDOSI, V. Chemical constituents of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) fruit in populations of central Alborz Mountains in Iran. *Research Journal of Pharmacognosy*, 2017, 4 (3), 1–12.

KULLING, S., RAWEL, H. Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) – a review on the characteristic components and potential health effects. *Planta Medica*, 2008, 74, 1625–34.

KUMAR, R., KUMAR, G., CHAURASIA, O. Phytochemical and pharmacological profile of Seabuckthorn oil: a review. *Research Journal of Medicinal Plants*, 2011, 5, 491–499.

KUMAR, S.; PANDEY, A.K. Chemistry and biological activities of flavonoids: An overview. *Sci. World J.*, 2013, 16275016.

KURNAKOVA, O. L. *Development and evaluation of consumer properties of fortified yoghurts using herbal ingredients*. Dis. dr. tech. sciences. Oryol, 2015. (in Russian).

LACZKÓ-ZÖLD, E., KOMLÓSI, A., ÜLKEI, T., FOGARASI, E. et al. Extractability of polyphenols from black currant, red currant and gooseberry and their antioxidant activity. *Acta Biologica Hungarica*, 2018, 69(2), 156–169.

LARRAURI, J. A., RUPEREZ, P., SAURA-CALIXTO, F. Effect of drying temperature on the stability of polyphenols and antioxidant activity of red grape pomace peels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 44, 1390–1393.

LATTANZIO, F., GRECO, E., CARRETTA, D. et al. *In vivo* anti-inflammatory effect of *Rosa canina* L. extract. *Journal of Ethnopharmacology*, 2011, 137, 880–885.

LAVELLI, V., SRI HARSHA, P.S.C., TORRI, L., ZEPPA, G. Use of winemaking by-products as an ingredient for tomato puree: The effect of particle size on product quality. *Food Chemistry*, 2014, 152, 162.

LAVELLI, V., TORRI, L., ZEPPA, G., FIORI, L., SPIGNO, G. Recovery of winemaking by-products for innovative food applications. *Italian Journal of Food Science*, 2016, 28, 542–564.

LAZAROVA, M.P., DIMITROV, K.I., NIKOV, I.S., DZHONOVA, D.B. Polyphenols extraction from black chokeberry wastes. *Bulgarian Chemical Communications*, 2016, 48 (E), 442 - 445.

LEBOVKA, N., PRAPORSCIC, I., VOROBIEV, E. Combined treatment of apples by pulsed electric fields and by heating at moderate temperature. *Journal of Food Engineering*, 2004, 65, 211–217.

LECCESE, A., VITI, R., BARTOLINI, S. The effect of solvent extraction on antioxidant properties of apricot fruit. *Central European Journal of Biology*, 2011, 6(2), 199–204.

LI, B., ZHAO, Y., LIU, C., CHEN, Z., ZHOU, D. Molecular pathogenesis of *Klebsiella pneumoniae*. *Future Microbiology*, 2014, 9 (9), 1071–1081.

LI, C., LI, W., CHEN, X., FENG, M. et al. Microbiological, physicochemical and rheological properties of fermented soymilk produced with exopolysaccharide (EPS) producing lactic acid bacteria strains. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2014, 57, 477–485.

LIAZID, A., GUERRERO, R.F., CANTOS, E., PALMAA, M., BARROSOA, C.G. Microwave assisted extraction of anthocyanins from grape skins. *Food Chemistry*, 2011, 124, 1238–1243.

LIAZID, A., PALMA, M., BRIGUI, J., BARROSO, C.G. Investigation on phenolic compounds stability during microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1140, 29–34.

LIEPIŅA, I., NIKOLAJEVA, V., JĀKOBSONE, I. Antimicrobial activity of extracts from fruits of *Aronia melanocarpa* and *Sorbus aucuparia*. *Environmental and Experimental Biology*, 2013, 11, 195–199.

LISITSYN, A., CHERNUKHA, I., LUNINA, O. Modern trends in the development of the functional food industry in Russia and abroad. *Theory and practice of meat processing*, 2018, 3(1), 29–45. (in Russian).

LIU, F., ANG, C., SPRINGER, D. Optimization of extraction conditions for active components in *Hypericum perforatum* using response surface methodology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48 (8), 3364–3371.

LIU, P., KALLIO, H., LU, D., ZHOU, C. et al. Acids, sugars, and sugar alcohols in Chinese hawthorn (*Crataegus* spp.) fruits. *J Agric Food Chem.*, 2010, 58, 1012–1019.

LOPEZ, P., SANCHEZ, C., BATLLE NERIN, C. Solid- and vapor-phase antimicrobial activities of six essential oils. Susceptibility of selected food borne bacterial and fungal strains. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 2005, 53, 6939-6946.

LOZANO-ALEJO, N., CARRILLO, G.V., PIXLEY, K., PALACIOS-ROJAS, N. Physical properties and carotenoid content of maize kernels and its nixtamalized snacks. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2007, 8, 385–389.

LUNG, L., OPRIȘ, O., STAN, M., **GHENDOV-MOȘANU A.**, SORAN M.L., STURZA, R. Quantification of antioxidant activity of hawthorns fruits and food applications. *The 8 th International Symposium “EuroAliment”*, Galati, Romania, 7-8 septembrie 2017, 84.

LUO, Y. Advances in pharmacological research of flavonoids. *Asia-Pacific Traditional Medicine*, 2010, 4, 126–128.

MA, X., LAAKSONEN, O., ZHENG, J., YANG, W. et al. Flavonol glycosides in berries of two major subspecies of sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) and influence of growth sites. *Food Chemistry*, 2016, 200, 189–198.

MACARI, A., COJOCARI, D., BORȘ, A., ARVINTE, A., **GHENDOV-MOȘANU, A.**, STURZA, R. The manufacture of sausages with addition of powder from hawthorn berries. 9th International Symposium EuroAliment-2019, 5-6 September 2019, Galați, România, 47.

MACEIČHIK, I., LOMOVSKIY, I., TAYUROVA, A. The use of oat processing products and powders from local plant materials in the production of flour confectionery. *Bulletin of KrasGAU*, 2014, 10, 200–206. (in Russian).

MACHADO, T.D., LEAL, I.C.R., AMARAL, A.C.F. et al. Antimicrobial ellagitannin of *Punica granatum* fruits. In: *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2002, 13, 606-610.

MAPELLI-BRAHM, P.; CORTE-REAL, J.; MELENDEZ-MARTINEZ, A.J.; BOHN, T. Bioaccessibility of phytoene and phytofluene is superior to other carotenoids from selected fruit and vegetable juices. *Food Chemistry*, 2017, 229, 304–311.

MARKAKIS, P., LIVINGSTONE, G.E., FILLERS, G.R. Quantitative aspects of strawberry pigment degradation. *Food Research*, 1957, 22, 117-130.

MARKUS, M., MORRIS, B. Resveratrol in prevention and treatment of common clinical conditions of aging, *Clinical Interventions in Aging*, 2008, 3, 331–339.

MÁRMOL, I., SÁNCHEZ-DE-DIEGO, C., JIMÉNEZ-MORENO, N., ANCÍN-AZPILICUETA, C. et al. Therapeutic applications of rose hips from different rosa species. *International Journal of Molecular Sciences*, 2017, 18, 1137.

MARQUEZ, A., PEREZ-SERRATOSA, M., VARO, M. A., MERIDA, J. Effect of temperature on the anthocyanin extraction and color evolution during controlled dehydration of Tempranillo grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(31), 7897–7902.

MATVEEVA, T. *Physiologically functional food ingredients and additives for bakery and confectionery products*. Orel, 2012, 57 p. (in Russian).

MATVEEVA, T., KORYACHKINA, S. *Flour confectionery products for functional purposes. Scientific bases, technologies, recipes*: monograph. Orel, FGOU VPO, State University – UPPK, 2011, 358 p. (in Russian).

McCANN, D., BARRETT, A., COOPER, A. et al. Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: A randomised, double-blinded, placebo-controlled trial, *The Lancet*, 2007, 370 (9598), 1560–1567.

MCGHIE, T.K., WALTON, M.C. The bioavailability and absorption of anthocyanins: towards a better understanding. *Molecular Nutrition Food Research*, 2007, 51, 702-713.

MEDINA-TORRES, N., AYORA-TALAVERA, T., ESPINOSA-ANDREWS, H., SÁNCHEZ-CONTRERAS, A. et al. Ultrasound Assisted Extraction for the Recovery of Phenolic Compounds from Vegetable Sources. *Agronomy*, 2017, 7, 47.

MEDVECKIENE, B., KULAITIENE, J., JARIENE, E., VAITKEVIČIENE, N. et al. Carotenoids, Polyphenols, and Ascorbic Acid in Organic Rosehips (*Rosa spp.*) Cultivated in Lithuania. *Appl. Sci.*, 2020, 10, 5337.

MEI, X., QIN, H., WANG, J., WANG, G. et al. Studies on physicochemical characteristics of anthocyanin from super dark maize. *Journal of Food and Nutrition Research*, 2014, 2 (3), 109-114.

MENDELOVÁ, A., MENDEL, L., CZAKO, P., MAREČEK, J. Evaluation of carotenoids, polyphenols content and antioxidant activity in the sea buckthorn fruit juice. *Potravinarstvo*, 2016, 10, 1, 59-64.

MERCADANTE, A.Z. *Carotenoid esters in foods. physical, chemical and biological properties*. Ed. The Royal society of chemistry, 2019.

METIVIER, R.P., FRANCIS, F.J., CLYDESDALE, F.M. Solvent extraction of anthocyanins from wine pomace. *J. Food Sci.*, 1980. 45, 1099-1100.

MILDNER-SZKUDLARZ, S., ZAWIRSKA, R., SZWENGIEL, A., PACYŃSKI, M. Use of grape by-product as a source of dietary fibre and phenolic compounds in sourdough mixed rye bread. *International Journal of Food Science and Technology*, 2011, 46, 1485-1493.

MINEKUS, M.; ALMINGER, M.; ALVITO, P.; BALLANCE, S. et al. A standardised static in vitro digestion method suitable for food – an international consensus. *Food Functional*, 2014, 5, 1113–1124.

MLCEK, J.; ROP, O.; JURIKOVA, T.; SOCHOR, J. et al. Bioactive compounds in sweet rowanberry fruits of interspecific rowan crosses. *Cent. Eur. J. Biol.*, 2014, 9, 1078–1086.

MOHAN, A., HADI, J., GUTIERREZ-MADDOX, N , LI, Y. et al. Sensory, microbiological and physicochemical characterisation of functional manuka honey yogurts containing probiotic *Lactobacillus reuteri* DPC16. *Foods*, 2020, 9, 106.

MOLAVEISI, M., BEIGBABAEI, A., AKBARI, E., NOGHABI, M.S., MOHAMADI, M. Kinetics of temperature effect on antioxidant activity, phenolic compounds and color of Iranian jujube honey. *Heliyon*, 2019, 5, e01129.

MORENO, D., ILIC ,N., POULEV, A., BRASAEMLE ,D. et al. Inhibitory effects of grape seed extract on lipases, *Nutrition*, 2003, 19, 876–879.

MOURE, A., CRUZ, J. M., FRANCO, D., DOMINGUEZ, J. M. et al. Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*, 2001, 72 (2), 145–171.

MRKIĆ, V., COCCI, E., ROSA, M.D., SACCHETTI, G. Effect of drying conditions on bioactive compounds and antioxidant activity of broccoli (*Brassica oleracea* L.). *J. Sci. Food Agric.*, 2006, 86, 1559.

MRKONJIĆ, Z.O., NAĐPAL, J.D., BEARA, I.N., SABO, V. et al. Phenolic profiling and bioactivities of fresh fruits and jam of *Sorbus* species. *J. Serbian Chem. Soc.*, 2017, 82, 651–664.

MUHLACK, R.A., POTUMARTHI, R., JEFFERY, D.W. Sustainable wineries through waste valorisation: a review of grape marc utilisation for value-added products. *Journal Waste Management*, 2018, 72, 99–118.

MURATOVA, E., LEONOV, D., SMOLIKHINA P. *Method for the production of jelly sweets with phyto-additives*. Patent RU 2409215 C1, 2012.06.27. (in Russian).

MURATOVA, E., SMOLIKHINA, P. *Method for the production of marshmallows*. Patent RU 2520023 C1, 2014.06.20. (in Russian).

MUSSATTO, S. I., BALLESTEROS, L. F., MARTINS, S., TEIXEIRA, J. A. Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. *Separation and Purification Technology*, 2011, 83, 173–179.

MUSTAFA, A., TURNER, C. Pressurized Liquid Extraction as a Green Approach in Food and Herbal Plants Extraction: A Review. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 703 (1), 8-18.

NACZK, M., SHAHIDI, F. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2006, 41, 5, 28, 1523-1542.

NAGULENDRAN, KR., VELAVAN, S., MAHESH, R, HAZEENA BEGUM, V. In vitro antioxidant activity and total polyphenolic content of *cyperus rotundus* rhizomes. *E-Journal of Chemistry*, 2007, 4 (3), 440-449.

NAKAMURA, M., KURATA, T. Effect of L-ascorbic acid on the rheological properties of wheat flour-water dough. *Cereal chemistry*, 1997, 74(5):647–650.

NAYAK, A., BHUSHANB, B., ROSALES, A., RODRIGUEZ TURIENZO, L. et al. Valorisation potential of Cabernet grape pomace for the recovery of polyphenols: Process intensification, optimisation and study of kinetics. *Food and Bioproducts Processing*, 2018, 109, 74–85.

NEGRO, C., TOMMASI, L., MICELI, A. Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts, *Bioresource Technology*, 2003, 87, 41–44.

NIĆIFOROVIĆ, N., AMAROVIĆ, H. Sinapic acid and its derivatives: Natural sources and bioactivity. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2014, 13, 34-51.

NIKAIDO, H. Outer membrane. In: *Escherichia coli and Salmonella typhimurium: Cellular and Molecular Biology*. Ed. by: Neidhardt FC. Washington: American Society for Microbiology Press; 1996, 29-47.

NIKULINA, E., IVANOVA, G., KOLMAN O. Pasta “Health” with sea buckthorn meal. Patent RU 2548188, 2015. (in Russian).

NOWAK, D., GOŚLIŃSKI, M., WOJTOWICZ, E. Comparative analysis of the antioxidant capacity of selected fruit juices and nectars: chokeberry juice as a rich source of polyphenols. *International Journal of Food Properties*, 2016, 19, 1317–1324.

OANCEA, S., STOIAB, M., COMANC, D. Effects of extraction conditions on bioactive anthocyanin content of *Vaccinium corymbosum* in the perspective of food applications. *Procedia Engineering* 2012, 42, 489 – 495.

O'BRIEN, R. D. *Fats and Oils. Formulating and Processing for Applications*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2004, p.744.

ODRIOZOLA-SERRANO, I, SOLIVA-FORTUNY, R, MARTÍN-BELLOSO, O. Changes of health-related compounds throughout cold storage of tomato juice stabilized by thermal or high intensity pulsed electric field treatments. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 2008, 9, 272–279.

OLECH, M.; NOWAK, R.; PECIO, Ł.; ŁOS, R. et al. Multidirectional characterisation of chemical composition and health-promoting potential of *Rosa rugosa* hips. *Nat. Prod. Res.*, 2016, 31, 667–671.

OLIVEIRA, M.N.; SODINI, I.; REMEUF, F.; CORRIEU, G. Effect of milk supplementation and culture composition on acidification, textural properties and microbiological stability of fermented milks containing probiotic bacteria. *Int. Dairy J.*, 2001, 11, 935–942.

OPOPOL, N., OBREJA, G., CIOBANU, A. *Nutriția în sănătatea publică*. Școala Management în Sănătate Publică, 2006, 180 p.

OPRIȘ, O., LUNG I., SORAN, L., STURZA, R., **GHENDOV-MOȘANU, A.** Fondant candies enriched with antioxidants from aronia berries and grape marc. *Revista de chimie*, 2020, 71 (2), 74-79.

OPRIȘ, O., LUNG, I., STAN, M., SORAN, M.L., STURZA, R., **GHENDOV-MOȘANU, A.** Optimization of polyphenols extraction from sea buckthorn and sea buckthorn groats. *The 8 th International Symposium “EuroAliment”*, Galati, Romania, 7-8 septembrie 2017, 83.

ORĂNESCU, E. *Aditivi alimentari, necesitate și risc*. Ed. AGIR, București, 2008, 374.

OSIPOVA, G.A. Theoretical and experimental substantiation of the development of new types of pasta with increased nutritional value. FGBOU State un-t textbook-scientific. productions. complex. Orel, 2012, 418 p. (in Russian).

OVCHARENKO, A., RASULOVA, E., IVANOVA, O., VELICHKO, N. Blended fruit and vegetable juices based on small-fruited apples, pumpkin, mountain ash and honey. *Proceedings of VSUET*, 2018, 80 (3), 111-115.

OZER, B., KIRMACI, H. A., OZTEKIN, S., HAYALOGLU, A., ATAMER, M. Incorporation of microbial transglutaminase into non-fat yogurt production. *Int. Dairy J.*, 2007, 17, 199-207.

PALLAG, A., JURCA, T., SIRBU, T., HONIGES A., JURCA, C. Analysis of the amount of polyphenols, flavonoids and assessment of the antioxidant capacity of frozen fruits. *Revista de Chimie*, 2018, 69 (2), 445-448.

PAN, X, NIU, G, LIU, H. Microwave-assisted extraction of tea polyphenols and tea caffeine from green tea leaves. *Chem Eng Process Process Intensif*, 2003, 42 (2), 129–33.

PANDEY R., UPADHYAY, S. *Food Additive*. In: Food Additive. Ed. El-Samragy Y., InTech, 2012, 1-30.

PARK, H.M., HONG, J.H. Physiological activities of Aronia melanocarpa extracts on extraction solvents. *Korean J. Food Preserv*, 2014. 21,718-726.

PARKER, R.S. Bioavailability of carotenoids. *Eur J Clin Nutrition*, 1997, 51 (Suppl. 1), S86–90.

PATIL, D.M., AKAMANCHI, K.G. Ultrasound-assisted rapid extraction and kinetic modelling of influential factors: extraction of camptothecin from *Nothapodytes nimmoniana* plant. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 37, 582–591.

PATIL, G., MADHUSUDHAN, M.C., RAVINDRA, B.B., RAGHAVARAO, K. Extraction, dealcoholization and concentration of anthocyanin from red radish. *Chem. Eng. Process: Process Intensification*, 2009, 48 (1), 364–369.

PATRAS, A., BRUNTON, N.P., O'DONNELL, C., TIWARI, B.K. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. *Trends in Food Science & Technology*, 2010, 21, 3-11.

PENGZHAN, L., BAORU, Y., HEIKKI, K. Characterization of phenolic compounds in Chinese hawthorn (*Crataegus pinnatifida* Bge. var. major) fruit by high performance liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry. *Food Chemistry*, 2010, 121, 1188–1197.

PÉNICAUD, C., ACHIR, N., DHUIQUE-MAYER, C., DORNIER, M. et al. Degradation of β -carotene during fruit and vegetable processing or storage: reaction mechanisms and kinetic aspects: a review. *Fruits*, 2010, 66 (6), 417-440.

PERES, R.G., MORAES, E.P., MICKE, G.A., TONIN, F.G. et al. Rapid method for the determination of organic acids in wine by capillary electrophoresis with indirect UV detection. *Food Control*, 2009, 20, 548–552.

PILAR DE TORRE, M., CAVERO, R.Y., CALVO, M.I., VIZMANOS, J.L. A simple and a reliable method to quantify antioxidant activity in vivo. *Antioxidants*, 2019, 8, 142.

PIN, K.Y., CHUAH, T.G., ABDULLAH RASHIH, A., LAW, C.L., RASADAH, M.A. Drying of Betel Leaves (*Piper betle* L.): Quality and Drying Kinetics. *Drying Technology*, 2009, 27, 149-155.

PINGRET, D., FABIANO-TIXIER, A.-S., CHEMAT, F. Ultrasound-assisted extraction. In: *Natural product extraction. Principles and applications*. Ed. Rostagno M.A., Prado J.M., The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, 2013, 89-112.

PINTEA, A., ANDREI, S., BELE, C., RUGINA, D. *Chimie și Biochimie - Caiet de lucrări practice*. Ed. Academic Pres Cluj, 2015, 138-140.

POIANA, M-A., MOUSDIS, G.A., GEORGIOU, C.A., ALEXA, E. et al. Detection of thermal processing impact on olive and sunflower oil quality by FTIR spectroscopy. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 2013, 19,(1), 48-56.

POLÔNIO, M., PERES, F. Consumo de aditivos alimentares e efeitos à saúde: desafios para a saúde pública brasileira. *Cad Saúde Pública*, 2009, 25 (8), 1653–1666.

POP, R.M., WEESEPOEL, Y., SOCACIU, C., PINTEA, A. et al. Carotenoid composition of berries and leaves from six Romanian sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) varieties. *Food Chemistry*, 2014, 147, 1–9.

POPESCU, L., **GHENDOV-MOȘANU, A.**, STURZA, R. The influence of powders and hydroalcoholic extracts from rosehip and aronia fruits on ice cream quality. *9th International Symposium EuroAliment-2019*, 5-6 September 2019, Galați, România, 57.

POPESCU L., **GHENDOV-MOȘANU A.**, STURZA R., PATRAȘ A., LUNG I., OPRIȘ O.-I., SORAN M. – L. Procedeu de fabricare a iaurtului cu valoare biologică înaltă. *Brevet de invenție de scurtă durată*, 9692, 2020a.12.28.

POPESCU, L., **GHENDOV-MOȘANU, A.**, STURZA, R., COJOCARI, D., BALAN, G., BULGARU, V. Procedeu de fabricare a înghețatei. *Brevet de invenție de scurtă durată*. 1451 (13) Y. BOPI, 2020b.8.57.

POPOV, I.; LEWIN, G. Antioxidative homeostasis: Characterization by means of chemiluminescent technique. *Methods Enzymol.*, 1999, 300, 437–456.

POPOVICI V., STURZA R., **GHENDOV-MOȘANU A.**, SORAN L., LUNG I., PATRAȘ A. The influence of extraction conditions on the composition and antioxidant activity of liposoluble rose hip extracts. *Journal Engineering Meridian*, 2018a, 1, 23-27.

POPOVICI V., STURZA R., **GHENDOV-MOSANU A.**, ROȘCA I. et al. Total carotenoid content of local berries lipophilic extracts. Conferința Internațională, MTFI-2018. Chișinău, 2018b, 228.

POPOVICI V., STURZA, R., **GHENDOV-MOȘANU, A.**, SORAN, L., LUNG, I. Total carotenoid content evaluation of functional food products with rosehip powder (*Rosa canina*). *International Conference Achievements and perspectives of modern chemistry dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry*, 2019, 236.

POPOVICI, V., **GHENDOV-MOȘANU, A.**, STURZA, R., DESEATNICOVA, O. Procedeu de stabilizare a uleiurilor vegetale. *Brevet de invenție de scurtă durată*, 9670, 2020.12.02.

POTES, N., LIM, A.S.L, ROOS, Y.H. *Chemical Stability: Browning and Oxidation*. In: Engineering foods for bioactives stability and delivery, Springer, New York, NY, 2017, 361-400.

PRASAD, K. N., HASSAN, F. A., YANG, B., KONG, K. W. et al. Response surface optimisation for the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacities of underutilised Mangifera pajang Kosterm. peels. *Food Chemistry*, 2011, 128(4), 1121–1127.

PRASAD, K. N., YANG, E., YI, C., ZHAO, M., JIANG, Y. Effects of high pressure extraction on the extraction yield, total phenolic content and antioxidant activity of longan fruit pericarp. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2009, 10 (2), 155–159.

PRASAD, K.N., YANG, E., YI, C., ZHAO, M., JIANG, Y. Effects of high pressure extraction on the extraction yield, total phenolic content and antioxidant activity of longan fruit pericarp. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2009, 10, 155-159.

PREDESCU, N.C., PAPUC, C., NICORESCU, V., GAJAILA, I. et al. The influence of solid-to-solvent ratio and extraction method on total phenolic content, flavonoid content and antioxidant properties of some ethanolic plant extracts. *Revista de chimie*, 2016, 67 (10), 1922-1927.

QIU, W., JIANG, H., WANG, H., GAO, Y. Effect of hydrostatic pressure on lycopene stability. *Food Chemistry*, 2006, 97, 516–523.

QUADIR, M.I., ABBAS, K., YOUNUS, A., SHAIKH, R.S. Antibacterial activity of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) against methicillin resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA). *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2016, 29 (5), 1711-1713.

QUINLAN, J.J. Foodborne Illness Incidence Rates and Food Safety Risks for Populations of Low Socioeconomic Status and Minority Race/Ethnicity: A Review of the Literature. *International journal of environmental research and public health*, 2013, 10, 3634-3652.

RAFFO, A., PAOLETTI, F., ANTONELLI, M. Changes in sugar, organic acid, flavonol and carotenoid composition during ripening of berries of three seabuckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) cultivars. *Eur Food Res Technol*, 2004, 219, 360–368.

RAILEAN, A., **GHENDOV-MOȘANU, A.**, STURZA, R. Utilizarea extractului de aronie pentru obținerea marmeladei cu valoare biologică sporită. *Conferința Jubiliară Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților consacrată de-a 50-a Aniversării a UTM*, 20-21 octombrie 2014, 2, 70-81.

RAILEAN, A., **GHENDOV-MOȘANU, A.**, STURZA, R. Cercetarea adaosului de extract din fructe de măceș asupra calității bomboanelor de tip „gummy bears”. *Conferința Tehnico – Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM*, Chișinău, 26-28 noiembrie 2015, 2, 51-58.

RAILEAN, M., **GHENDOV-MOȘANU, A.**, STURZA, R. The influence of thermal processing on the content of bioactive compounds and antioxidant activity in rosehip pomace. *VI International Scientific and Technical Conference TC-2020*, Lutsk, Ukraine, 2020, 65-66.

RAJHA, H.N., DARRA, N.E., HOBAlKA, Z., BOUSSETTA, N. et al. Extraction of total phenolic compounds, flavonoids, anthocyanins and tannins from grape byproducts by response surface methodology. influence of solid-liquid ratio, particle size, time, temperature and solvent mixtures on the optimization process. *Food and Nutrition Sciences*, 2014, 5, 397-409.

RANGAN, M., BARCELOUX, D. Food Additives and Sensitivities. *Disease-a-month*, 2009, 55, 292–311.

RĂȘENESCU, I. *Operații și utilaje în industria alimentară*. Ed.: Tehnica, București, 1972, 2: 382-389.

RE, R., PELLEGRINI, N., PROTEGGENTE, A., PANNALA, A. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology & Medicine*, 1999, 26, 1231-1237.

REBOUL, E.; RICHELLE, M.; PERROT, E.; DESMOULINS-MALEZET, C. et al. Bioaccessibility of carotenoids and vitamin E from their main dietary sources. *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54, 8749–8755.

REIN, E., KHARAZMI, A., WINTHER, K. A herbal remedy, Hyben Vital (stand. powder of a subspecies of *Rosa canina* fruits), reduces pain and improves general wellbeing in patients with osteoarthritis: a double-blind, placebo-controlled, randomised trial. *Phytomedicine*, 2004, 11, 383–391.

REISA, F.S., STOJKOVIĆ, D., SOKOVIĆ, M., GLAMOČLIJA, J. et al. Chemical characterization of *Agaricus bohusii*, antioxidant potential and antifungal preserving properties when incorporated in cream cheese. *Food Research International*, 2012, 48, 620–626.

ROBERFROID, M. Functional foods: concepts and application to inulin and oligofructose, *British Journal of Nutrition*, 2002, 87, 139–143.

ROCKENBACH, I.I., RODRIGUES, E., GONZAGA, L.V., CALIARI, V. et al. Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) widely produced in Brazil. *Food Chemistry*, 2011, 127, 174–179.

RODRÍGUEZ MONTEALEGRE, R., ROMERO PECES, R., CHACÓN VOZMEDIANO, J.L., MARTÍNEZ GASCUEÑA, J. et al. Phenolic compounds in skins and seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate. *J. Food Comp. Anal.*, 2006, 19, 687–693.

- RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. *Food carotenoids: chemistry, biology and technology*. Ed. Wiley Blackwell, 2016, 82-95, 225-254.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. *Food Carotenoids: Chemistry, Biology and Technology*. 1st ed.; Wiley-Blackwell: Hoboken, NJ, USA, 2015, 174–191.
- ROPCIUC, S. The content of carotenoids pigments in *Rosa canina* L. fruit. *Food and Environment Safety, Fac. of Food Eng. Suceava*, 2011, 10 (4), 108-111.
- ROȘCA, I., STURZA, R., MOȘANU-GHENDOV, A. Determination of the peroxide ratio of sunflower oil in the presence of sea buckthorn and rose hip extracts. *The 8th International Symposium "EuroAliment"*, Galati, Romania, 2017, 58.
- ROUTRAY, W., ORSAT, V. Microwave-assisted extraction of flavonoids: a review. *Food Bioprocess Technol*, 2011, 5 (2), 1–16.
- ŞAHIN, S., ŞAMLI, R. Optimization of olive leaf extract obtained by ultrasound-assisted extraction with response surface methodology. *Ultrason. Sonochem*, 2013, 20, 595–602.
- SAINI, R.K., KEUM, Y.-S. Carotenoid extraction methods: A review of recent developments. *Food Chemistry*, 2018, 240, 90–103.
- SALARI, S., ZANGANEH, M., FADAVI, A., AHMADI, Z. Effect of xanthan gum and carboxymethyl cellulose on chemical and sensory properties of cream cheese. *International Journal of Advancements in Technology*, 2017, 18 (1).
- SALVADOR, A., FISZMAN, S. M. Textural and sensory characteristics of whole and skimmed flavored set-type yogurt during long storage. *J. Dairy Sci.*, 2004, 87, 4033-4041.
- SANDULACHI, E., COJOCARI, D., BALAN, G., POPESCU, L., GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R. Antimicrobial effects of berries on *Listeria monocytogenes*. *Food and Nutrition Sciences*, 2020, 11, 873-886.
- SanPiN 2.3.2.1078-01. Hygienic requirements for food safety and nutritional value. Enter. 2002-09-01. In: Collected Legislation of the Russian Federation. 2000, N 31, Art. 3295. (in Russian).
- SANT'ANNA, V., BRANDELLI, A., MARCZAK, L.D.F., TESSARO, I.C. Kinetic modeling of total polyphenol extraction from grape marc and characterization of the extracts. *Separation and Purification Technology*, 2012, 100, 82–87.
- SANTANA, A. L., MEIRELES, M. New starches are the trend for industry applications: a review. *Food and Public Health*, 2014, 4 (5), 229-241.
- ŠARIĆ, G., MARKOVIĆ, K., VUKIČEVIĆ, D., LEŽ, E. et al. Changes of antioxidant activity in honey after heat treatment. *Czech J. Food Sci.*, 2013, 31, 601–606.
- SARV, V., VENSKUTONIS, P.R., BHAT, R. The *Sorbus* spp.—underutilised plants for foods and nutraceuticals: review on polyphenolic phytochemicals and antioxidant potential. *Antioxidants*, 2020, 9 (9), 813.
- SCHWEIGGERT, R. M., KOPEC, R. E., VILLALOBOS-GUTIERREZ, M. G., HÖGEL, J. et al. Carotenoids are more bioavailable from papaya than from tomato and carrot in humans: a randomised cross-over study. *British Journal of Nutrition*, 2014, 111, 490-498.
- SCHWEIGGERT, U., KURZ, C., SCHIEBER, A., CARLE, R. Effects of processing and storage on the stability of free and esterified carotenoids of red peppers (*Capsicum annuum* L) and hot chili peppers (*Capsicum frutescens* L.). *Eur Food Res Technol*, 2007, 225, 261–270.
- SERGUNOVA, E.V., BOKOV, D.O. Some Pharmacognostic Studies of the Bird Cherry (*Padus avium* Mill.) and Mountain Ash (*Sorbus aucuparia* L.) Fruits Collected from Moscow (Russia). *Pharmacog J*. 2019, 11(5), 996-1002.
- SETTHARAKSA, S., JONGJAREONRAK, A., HMADHLU, P., CHANSUWAN, W., SIRIPONGVUTIKORN, S. Flavonoid, phenolic contents and antioxidant properties of Thai hot curry paste extract and its ingredients as affected of pH, solvent types and high temperature. *International Food Research Journal*, 2012, 19(4), 1581-1587.
- SHAHIDI, F. Antioxidants in food and food antioxidants. *Die Nahrung*, 2000, 44, 158–163.
- SHAHIDI, F. *Natural Antioxidants – Chemistry, Health Effects and Applications*. Ed. F. Shahidi, AOCS Press, Champaign, IL, 1997, ch. 24.
- SHERWOOD, F. F., SMALLFIELD, H. L. Factors influencing the viscosity of cream and ice cream. *Journal of Dairy Science*, 2010, 9, 68-77.
- SHI, J., YU J., POHORLY, J.E., KAKUDA, Y. Polyphenolics in Grape Seeds-Biochemistry and Functionality. *Journal of Medicinal Food*, 2003, 6 (4), 291-299.

SIGURDSON, G.T., ROBBINS, R.J., COLLINS, T.M., GIUSTI, M.M. Evaluating the role of metal ions in the bathochromic and hyperchromic responses of cyanidin derivatives in acidic and alkaline pH. *Food Chemistry*, 2016, 208, 26–34.

SIRO, I., KAPOLNA, E., KAPOLNA, B. et al. Functional food. Product development, marketing and consumer acceptance-A review. *Appetite*, 2008, 51, 456–467.

SKRYPNIK, L., CHUPAKHINA, G., FEDURAEV, P., CHUPAKHINA, N. et al. Evaluation of the rose hips of *Rosa canina* L. and *Rosa rugosa* Thunb. as a valuable source of biological active compounds and antioxidants on the baltic sea coast. *Polish journal of natural sciences*, 2019, 34 (3), 395–413.

SOCACIU, C. *Food colorants: chemical and functional properties*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007, 648.

SPIGNO, G., DE FAVERI, D.M. Antioxidants from grape stalks and marc: Influence of extraction procedure on yield, purity and antioxidant power of the extracts. *Journal of Food Engineering*, 2007, 78, 793–801.

SPIGNO, G., TRAMELLI, L., DE FAVERI, D.M. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. *Journal of Food Engineering*, 2007, 81, 200-208.

SPINEI, A., STURZA, R., MOȘANU, A. The effect of applying the antocyanin extract obtained from wine by products on oral cariogenic biofilms. *Papers of the International Symposium EuroAliment*, Galați, România, 3-5 octombrie 2013, 45-47.

SPINEI, A., STURZA, R., MOȘANU, A., ZAGNAT, M. et al. Utilizarea extractului de antociani obținut din produse vinicole în prevenirea cariei dentare experimentale. *Revista Română de medicină dentară*, 2017, 3 (20), 161-175.

SPRANGER, I., SUN, B., MATEUS A. M., DE FREITAS, V. et al. Chemical characterization and antioxidant activities of oligomeric and polymeric procyanidin fractions from grape seeds. *Food Chemistry*, 2008, 108, 519-532.

STEFFE, J.F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Ed. Freeman Press: East Lansing, MI, USA, 1996, 294–348.

STURZA, R. *Principii moderne de analiză a alimentelor*. Ch.: UTM, 2006, 310 p.

STURZA, R., GHENDOV-MOSANU, A., PATRAS, A. Dechets de l'horticulture pour la production d'aliments fonctionnels. *The 9th edition of International Conference of Applied Sciences, CISA-2015*, 2015, Bacău, România, 115.

STURZA, R., GHENDOV-MOȘANU, A., DESEATNICOVA, O., SUHODOL, N. Use of sea buckthorn fruits in the pastry manufacturing. *Revista Științifică Study & Research - Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, CSCC6*, 2016a, 17 (1), 035-043.

STURZA, R., GHENDOV-MOȘANU, A., KIRITSA, E. The using of liposoluble extracts from fruits of rose hip, white sea buckthorn and hawthorn in baking technology. *Journal of Confectionery and Bakery Production*, 2016b, 6. (in Russian).

STURZA R., GHENDOV-MOȘANU A., SANDULACHI E., COJOCARI D. Use of berries to reduce the contamination of bakery products. *Conferința Internațională, MTFI-2018*, Chișinău, 2018, 289.

STURZA, R., SANDULACHI, E., COJOCARI, D., BALAN, G., POPESCU, L., GHENDOV-MOȘANU, A. Study of antimicrobial properties of berry powders in cream cheese. *Journal of Engineering Science*, 2019a, 3, 125-136.

STURZA, R., ONOFREI, D.-L., GHENDOV-MOȘANU, A., RUBȚOV, S. Développement et caractérisation des produits de confiserie fonctionnels enrichis en poudre de baies d'argousier. *9th International Symposium EuroAliment-2019*, 5-6 September 2019b, Galați, România, 136.

SURDUCAN, E., SURDUCAN, V. *Process and installation for dynamic substance processing in power microwave field*. Patent RO122063B1, 2008-11-28.

SURYAKUMAR, G., GUPTA, A. Medicinal and therapeutic potential of Sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) review, *Journal of Ethnopharmacology*, 2011, 138, 268–278.

SYTAŘOVA, I., ORSAVOVÁ, J., SNOPEK, L., MLČEK, J. et al. Impact of phenolic compounds and vitamins C and E on antioxidant activity of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) berries and leaves of diverse ripening times. *Food Chemistry*, 2020, 310, 125784.

TACHIBANA, N., KIMURA, Y., OHNO, T. Examination of molecular mechanism for the enhanced thermal stability of anthocyanins by metal cations and polysaccharides. *Food Chemistry*, 2014, 143, 452–458.

TAKEUCHI, TM, PEREIRA, CG, BRAGA, ME, MARÓSTICA, MR. et al. Low pressure solvent extraction (solid-liquid extraction, microwave assisted, and ultrasound assisted) from condimentary plants. In: Meireles MA, editor. *Extracting Bioactive Compounds for Food Products*. Boca Raton, USA: CRC Press/Taylor and Francis Group; 2009. 137–2189.

TANEVA, I., PETKOVA, N., DIMOV, I., IVANOV, I. et al. Characterization of rose hip (*Rosa canina* L.) fruits extracts and evaluation of their in vitro antioxidant activity. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 2016, 5(2), 35-38.

TANG, G.-Y., ZHAO, C.-N., LIU, Q., FENG, X.-L. et al. Potential of grape wastes as a natural source of bioactive compounds. *Molecules*, 2018, 23, 2598.

TAO, Y., WU, D., ZHANG, Q., SUN, D. Ultrasound-assisted extraction of phenolics from wine lees: Modeling, optimization and stability of extracts during storage. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21, 706–715.

TAO, Y.; ZHANG, Z.; SUN, D. Kinetic modeling of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from grape marc: Influence of acoustic energy density and temperature. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21, 1461–1469.

TATAROV, P. *Chimia produselor alimentare*. Ed. Tehnica-Info, UTM, 2017, 450 p.

TEIXEIRA, A., BAENAS, N., DOMINGUEZ-PERLES R., BARROS, A., ROSA E. et al. Natural Bioactive Compounds from Winery By-Products as Health Promoters: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, 15, 15638-15678.

TERLETSKAYA, V.A., RUBANKA, E.V., ZINCHENKO, I.N. Influence of technological factors on the process of extraction of aronia fruits. *Technique and technology of food production*, 2013, 4, 127-131. (in Russian).

TERMENTZI, A., ALEXIOU, P., DEMOPOULOS, V.J., KOKKALOU, E. The aldose reductase inhibitory capacity of *Sorbus domestica* fruit extracts depends on their phenolic content and may be useful for the control of diabetic complications. *Pharmazie*, 2008, 63, 693–696.

TIPSINA, N., MATYUSHEV, V., SELIVANOV, N., CHEPELEV, N. Development of recipes for flour products using rose hips. *Bulletin of the Altai State Agrarian University*, 2016, 1 (135), 161–165. (in Russian).

TKACZ, K., WOJDYŁO, A., TURKIEWICZ, I., BOBAK, Ł. et al. Anti-Oxidant and Anti-Enzymatic Activities of Sea Buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) Fruits Modulated by Chemical Components. *Antioxidants*, 2019, 8 (12), 618.

TOLIC, M.-T., JURCEVIC, I.-L., KRBAVCIC, I.-P., MARKOVIC, K. et al. Phenolic Content, Antioxidant Capacity and Quality of Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) Products. *Food Technology and Biotechnology*, 2015, 53 (2), 171-179.

TOLIĆ, M.T., MARKOVIĆ, K., VAHČIĆ, N., SAMARIN, I.R. et al. Polyphenolic profile of fresh chokeberry and chokeberry products. *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition*, 2018, 13 (3-4), 147-153.

TOMŠIK, A.; PAVLIC, B.; VLADIC, J.; RAMIC, M. et al. Optimization of ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from wild garlic (*Allium ursinum* L.). *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 29, 502–511.

TÖRRÖNEN, R., LEHMUSAHO, M., HÄKKINEN, S., HÄNNINEN, O. et al. Serum b-carotene response to supplementation with raw carrots, carrot juice or purified b-carotene in healthy non-smoking women. *Nutr. Res*, 1996, 16, 565 – 575.

TREMENTZI, A., KEFALAS, P., KOKKALOU, E. LC-DAD-MS (ESI+) analysis of the phenolic content of *Sorbus domestica* fruits in relation to their maturity stage. *Food Chemistry*, 2008, 106, 1234-1245.

TRUȘCA, M.R.C., OPRIȘ, O., LUNG, I., GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., SORAN, M.L. Optimization of polyphenols extraction from hawthorn fruits. *The 11th International Conference "Processes in Isotopes and Molecules"*, Cluj-Napoca, Romania, 27-29 septembrie 2017, 27.

TSAKONA, S., GALANAKIS, C.M., GEKAS, V. Hydro-ethanolic mixtures for the recovery of phenols from Mediterranean plant materials. *Food Bioprocess. Technol.*, 2012, 5, 1384

TSEN, C. The improving mechanism of ascorbic acid. *Cereal chemistry*, 1969, 1, 106–112.

TUDOR, C., BOHN, T., IDDIR, M., DULF, F.V. et al. Sea buckthorn oil as a valuable source of bioaccessible xanthophylls. *Nutrients*, 2020, 12, 76.

- TUFARELLI, V., LAUDADIO, V. An overview on the functional food concept: perspectives and applied researches in probiotics, prebiotics and synbiotics, *Journal of Experimental Biology and Agricultural Sciences*, 2016, 4 (3S), 273–278.
- TURCULEȚ, N., **GHENDOV-MOȘANU, A.**, POPESCU, L., PATRAȘ, A. Impact de l'extrait de fruits d'argousier sur la qualité du beurre. *Lucrări științifice seria Horticultură, USAMV IAȘI*, 2018, 61 (2), 451-460.
- TURCULEȚ N., **GHENDOV-MOȘANU A.**, STURZA R., VEVERIȚĂ E. et al. Procedeu de fabricare a pâinii din făină de triticale. Brevet de invenție, 9722, 2021.02.18.
- TURKMEN, N., SARI, F., POYRAZOĞLU, E.S., VELIOĞLU, Y.S. Effects of prolonged heating on antioxidant activity and colour of honey. *Food Chemistry*, 2006, 95, 653–657.
- TYULKOVA, YU.A., RYAZANOVA, T.V., EREMENKO, O.N., USHANOV S.V. Modeling the process of pine bark extraction with an aqueous-alkaline solution. *Journal of Siberian Federal University, Chemistry*, 2016, 3 (6), 321-327. (in Russian).
- UCKOO, R.M., JAYAPRAKASHA, G.K., SOMERVILLE J.A., BALASUBRAMANIAM, V.M. et al. High pressure processing controls microbial growth and minimally alters the levels of health promoting compounds in grapefruit (*Citrus paradiisi Macfad*) juice. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 2013, 18, 7–14.
- USHANOVA, V.M., USHANOV, S.V. *Extraction of woody greenery and bark of Siberian fir with liquefied carbon dioxide and water-alcohol solutions*. Krasnoyarsk, 2009, 191 p. (in Russian).
- VALADON, L. R. G., MUMMERY, R.S. Carotenoids of rowan berries. *Annals of Botany*, 1972, 36 (3), 471–474.
- VAN ESCH, G. Toxicology of tert-butylhydroquinone (TBHQ). *Food and Chemical Toxicology*, 1986, 24, 1063–1065.
- VAN HET HOF, K. H., DE BOER, B. C., TIJBURG, L. B., LUCIUS, B. R. et al. Carotenoid bioavailability in humans from tomatoes processed in different ways determined from the carotenoid response in the triglyceride-rich lipoprotein fraction of plasma after a single consumption and in plasma after four days of consumption. *Journal of Nutrition*, 2000, 130 (5), 1189-1196.
- VAN ZEBEN, W., HENDRIKS, T.F. The absorption of carotene from cooked carrots. *Z. Vitamin Forsch.*, 1948, 19, 265 – 266.
- VANINI, L. S., TALITA A. H., ANGELA K., EDMAR C. Extraction and stability of anthocyanins from the Benitaka grape cultivar (*Vitis vinifera L.*). *Braz. J. Food Technol.*, 2009, 12, (3), 213-219.
- VEGGI, P.C., MARTINEZ, J., MEIRELES, M.A.M. *Fundamentals of microwave extraction. In: Microwave-assisted extraction for bioactive compounds. Theory and practice*. Ed. Chemat F., Cravotto G. Springer New York Heidelberg Dordrecht London, 2013, 15-52.
- VIDOVIC, S.; ZEKOVIC, Z.; VLADIC, J.; CVEJIN, A.; PAVLIC, B. Modeling and optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenolic compounds from Aronia melanocarpa by-products from filter-tea factory. *Ultrason. Sonochem.*, 2015, 23, 360–368.
- VIJAYALAXMI, S., JAYALAKSHMI, S.K., SREERAMULU, K. Polyphenols from different agricultural residues: extraction, identification and their antioxidant properties. *J. Food Sci. Technol.*, 2015, 52, 2761–2769. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1295-9>
- VITO, F. D., FERRARI, G., LBOVKA, N. I., SHYNKARYK, N. V., VOROBIEV, E. Pulse duration and efficiency of soft cellular tissue disintegration by pulsed electric fields. *Food and Bioprocess Technology*, 2008, 1(4), 307–313.
- WALTER, C., SHINVARI, Z.K., AFZAL, I., MALIK, R.N. Antibacterial Activity in Herbal Products Used in Pakistan. *Pakistan Journal of Botany*, 2011, 43, 155-162.
- WANG, C., CHANG, S., INBARAJ B., CHEN, B. Isolation of carotenoids, flavonoids and polysaccharides from *Lycium barbarum L.* and evaluation of antioxidant activity. *Food Chemistry*, 2010, 120, 184–192.
- WANG, S.; YAO, J.; ZHOU, B.; YANG, J. et al. Bacteriostatic Effect of Quercetin as an Antibiotic Alternative In Vivo and Its Antibacterial Mechanism In Vitro. *J. Food Prot.*, 2018, 81, 68–78.
- WATERHOUSE, A.L.; IGNELZI, S.; SHIRLEY, J.R. A comparison of methods for quantifying oligomeric proanthocyanidins from grape seed extracts. *Am. J. Enol. Vitic.*, 2000, 51, 383–389.
- WATERMAN, P.G., MOLE, S. *Analysis of Phenolic Plant Metabolites, Ecological Methods and Concepts*. Ed. Wiley, 1994, 248.
- WATHON, M.H., BEAUMONT, N., BENOHOUD, M., BLACKBURN, R. et al. Extraction of anthocyanins from Aronia melanocarpa skin waste as a sustainable source of natural colorants. *Society of Dyers and Colourists, Coloration Technology*, 2019, 135, 5–16.

WIJEKON. M.M.J.O., BHAT. R., KARIM A.A. Effect of extraction solvents on the phenolic compounds and antioxidant activities of bunga kantan (*Etlingera elatior* Jack.) inflorescence. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2011, 24(4), 615–619.

WIJNGAARD, H., BRUNTON, N. The optimization of extraction of antioxidants from apple pomace by pressurized liquids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57 (22), 10625-10631.

WIJNGAARD, H.H., BRUNTON, N. The optimisation of solid–liquid extraction of antioxidants from apple pomace by response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 2010, 96 (1), 134-140.

WILLIAMS, G., IARTROPOULOS, M., WHYSNER, J. Safety assessment of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene as antioxidant food additives. *Food and Chemical Toxicology*, 1999, 37, 1027–1038.

WONG, D.W.S. *Mechanism and Theory in Food Chemistry*. Ed. Springer, 2018, 450.

XIAO, X., WANG, L. Study of the Stability of Purple Corn Pigment. *Modern Food Science and Technology*, 2012, 1, 006.

YANG, B., LI, P. Composition and health effects of phenolic compounds in hawthorn (*Crataegus* spp.) of different origins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2012, 92, 1578–1590.

YANISHLIEVA, N.V., MARINOVA, E.M. Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2001, 103 (11), 752 – 767.

YEN, G.C., DUH, P.D. Antioxidant properties of methanolic extracts from peanut hulls. *American Chemical Society*, 1993, 70, 383–386.

YILMAZ, Y., TOLEDO, R.T. Oxygen radical absorbance capacities of grape/wine industry byproducts and effect of solvent type on extraction of grape seed polyphenols. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2006, 19 (1), 41-48.

YONEKURA, L., NAGAO A. Intestinal absorption of dietary carotenoids. *Mol. Nutr. Food Res.*, 2007, 51, 107-115.

YU, H.B., DING, L.F., WANG, Z., SHI, L.X. Study on extraction of polyphenol from grape peel microwave-assisted activity. *Advanced Materials Research*, 2013, 864–867, 520–525.

ZABODALOVA, L. *Scientific basis for creating functional products. Study guide*. SPb: ITMO University; IHiBT, 2015, p. 8. (in Russian).

ZADERNOWSKI, R., NACZK, M., CZAPLICKI, S., RUBINSKIENE, M., SZALKIEWICZ, M. Composition of phenolic acids in sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) berries. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2005, 82, 175–179.

ZAKHAROVA, L.M., LOZMANOVA, S.S. Functional fermented milk product with rosehip extract and dietary fiber. Dairy industry: scientific and technical and production, 2015, 4, 58. (in Russian).

ZENG, W., DU, Y., XUE, Y., FRISCH ,H.L. Solubility Parameters. In: *Physical properties of polymers handbook*. Mark J.E. (eds), Handbook. Springer, New York, NY., 2007, 289-303. https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5_16

ZHANG, L.L., ZHANG, L.-F., XU, J.-G. Chemical composition, antibacterial activity and action mechanism of diferent extracts from hawthorn (*Crataegus pinnatifida* Bge.). *Scientific Reports*, 2020, 10, 8876. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65802-7>

ZHANG, Q.A.; SHEN, H.; FAN, X.H.; SHEN, H. et al. Changes of gallic acid mediated by ultrasound in a model extraction solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 22, 149–154.

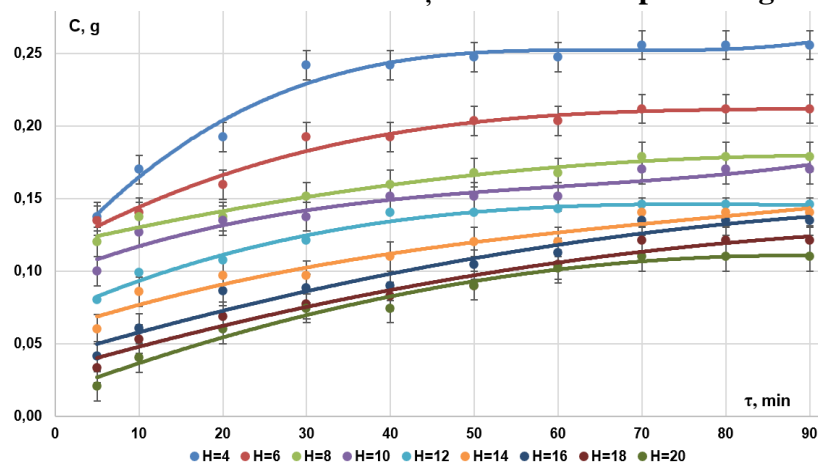
ZHENG, W., WANG, S.Y. Oxygen radical absorbing capacity of phenolics in blueberries, cranberries, chokeberries, and lingonberries. *J. Agric. Food Chemistry*, 2003, 51, 502–509.

ZIELINSKA, M., ZIELINSKA, D., MARKOWSKI, M. The effect of microwave-vacuum pretreatment on the drying kinetics, color and the content of bioactive compounds in osmo-microwave-vacuum dried cranberries (*Vaccinium macrocarpon*), *Food and Bioprocess Technology*, 2017, 11, 585-602.

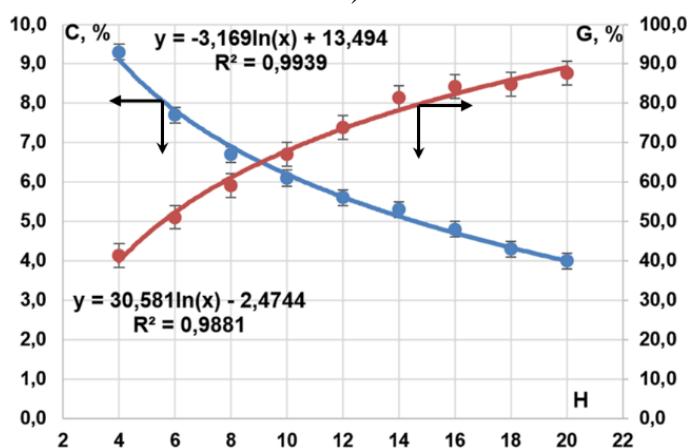
ZYMONE, K., RAUDONE, L., RAUDONIS, R., MARKSA, M. et al. Phytochemical Profiling of Fruit Powders of Twenty *Sorbus* L. Cultivars. *Molecules*, 2018, 23, 2593.

ANEXE

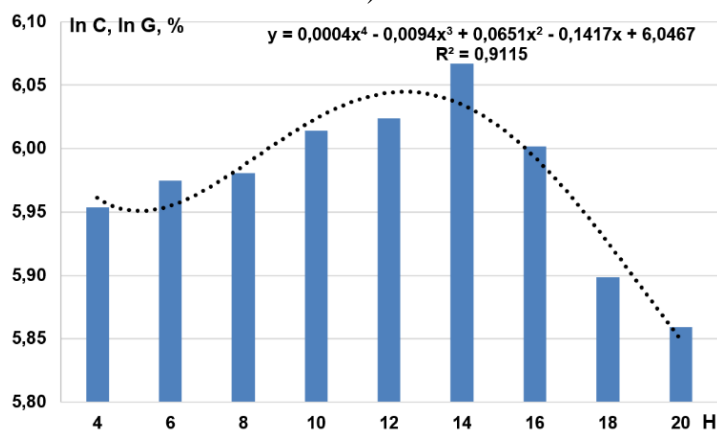
Determinarea caracteristicilor de extracție a CSUH din pudre vegetale



a)

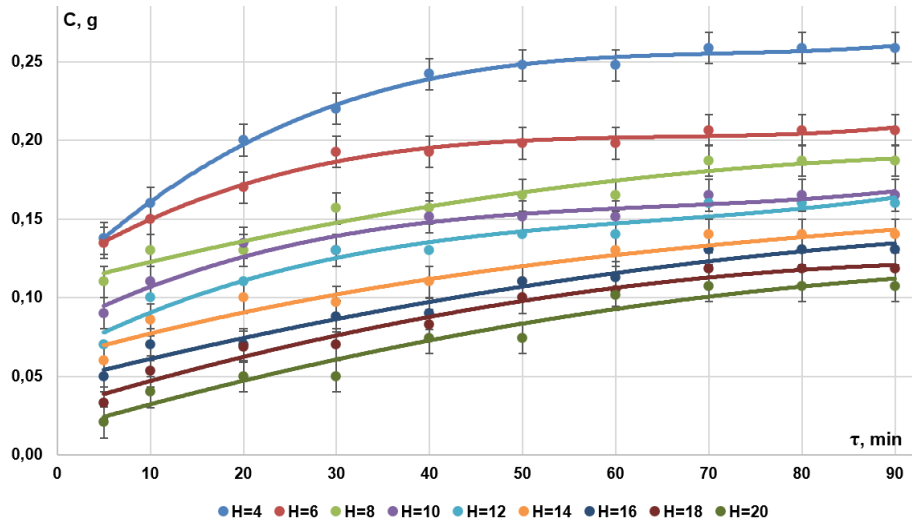


b)

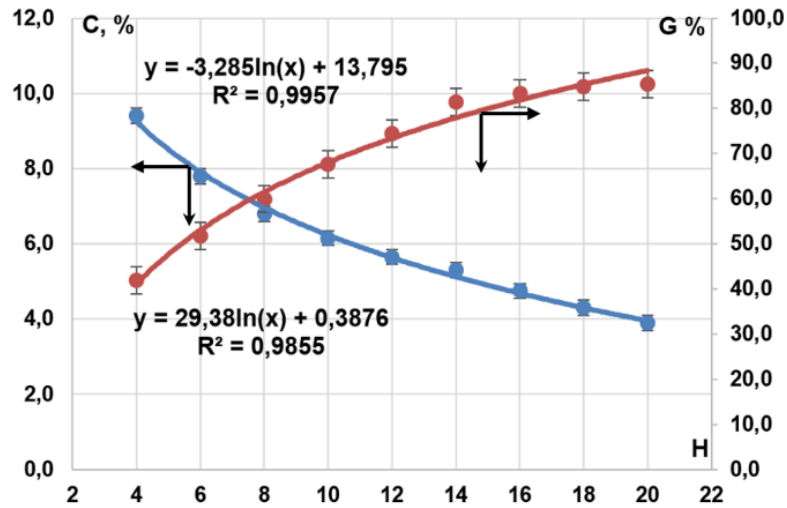


c)

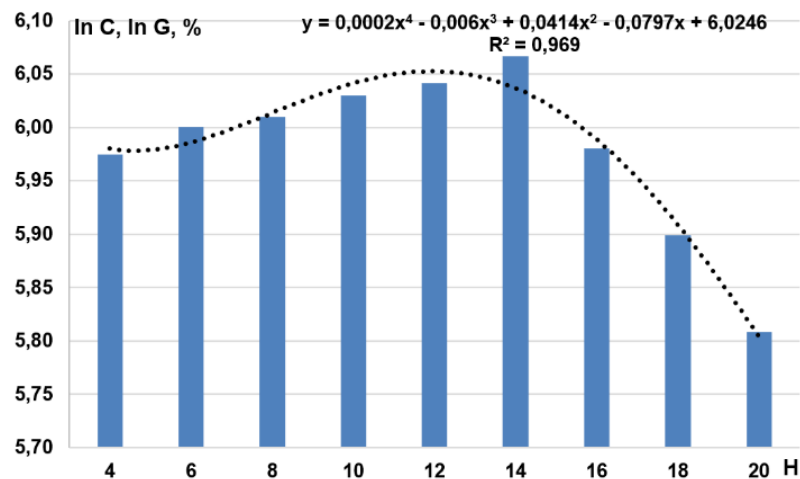
Fig. A1.1. Determinarea caracteristicilor de extracție a CSUH din pudră de măceșe în apă: a) cinetica procesului de extragere a CSUH; b) dependența conținutului și gradului de extracție a CSUH de hidromodul; c) dependența logaritmului concentrației și gradului de extracție a CSUH de hidromodulul aplicat



a)

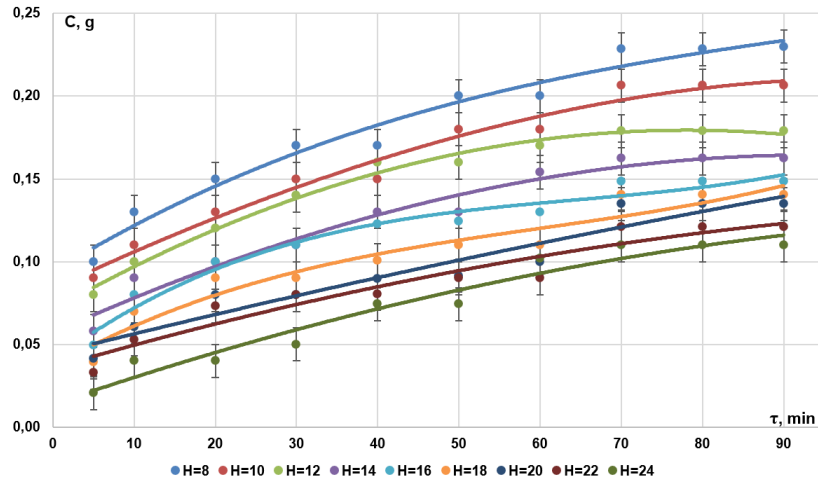


b)

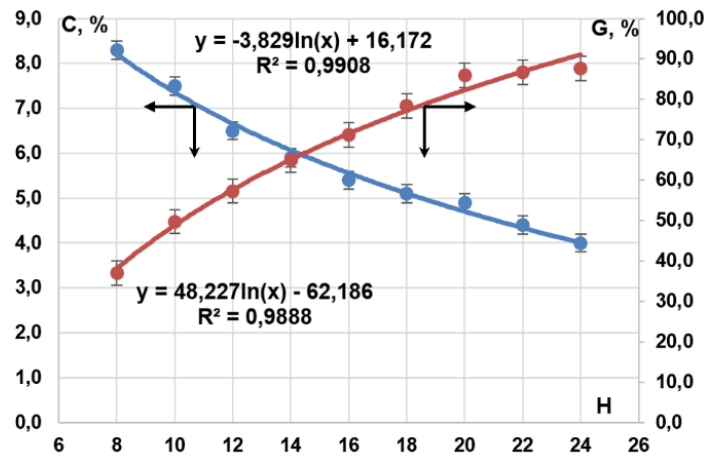


c)

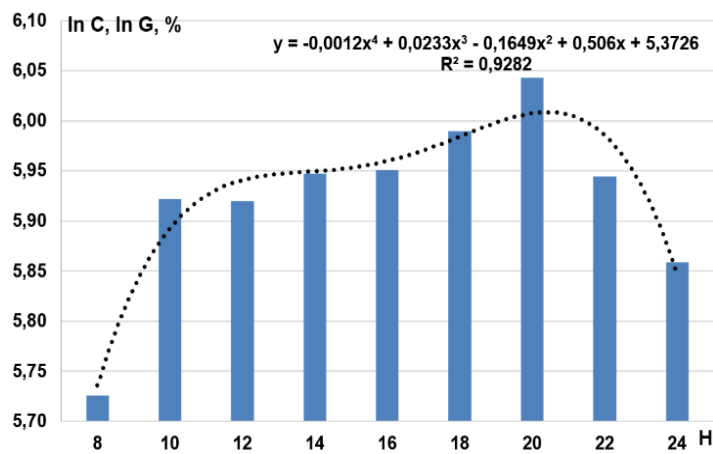
Fig. A1.2. Determinarea caracteristicilor de extracție a CSUH din pudră de scorușe în apă:
a) cinetica procesului de extragere a CSUH; b) dependența conținutului și gradului de extracție a CSUH de hidromodul; c) dependența logaritmului concentrației și gradului de extracție a CSUH de hidromodul aplicat



a)

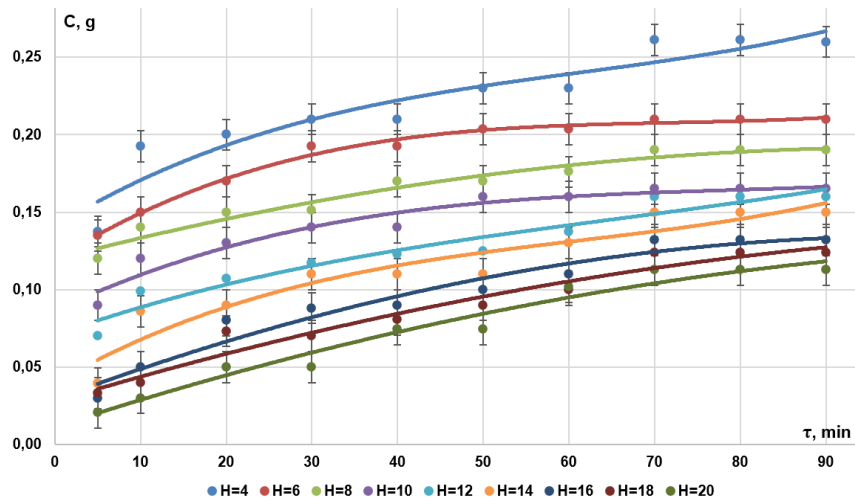


b)

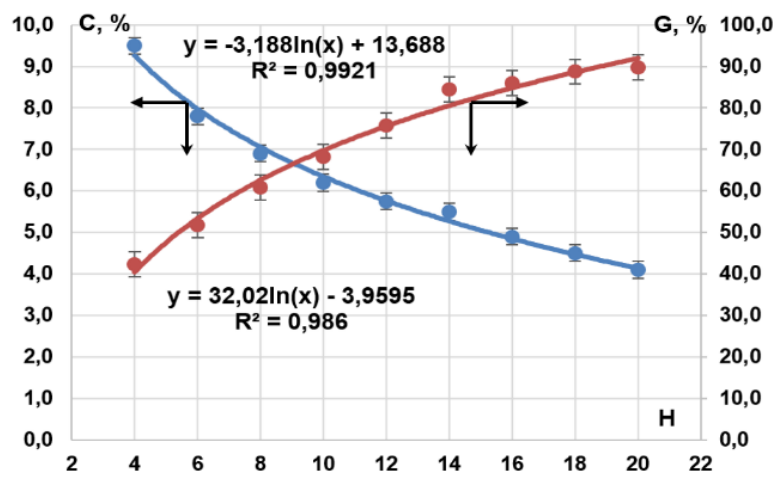


c)

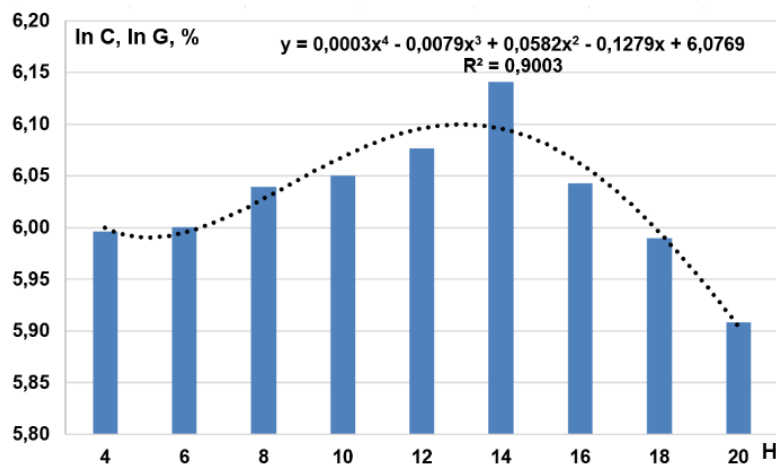
Fig. A1.3. Determinarea caracteristicilor de extracție a CSUH din pudră de păducel în apă: a) cinetica procesului de extragere a CSUH; b) dependența conținutului și gradului de extracție a CSUH de hidromodul; c) dependența logaritmului concentrației și gradului de extracție a CSUH de hidromodulul aplicate



a)

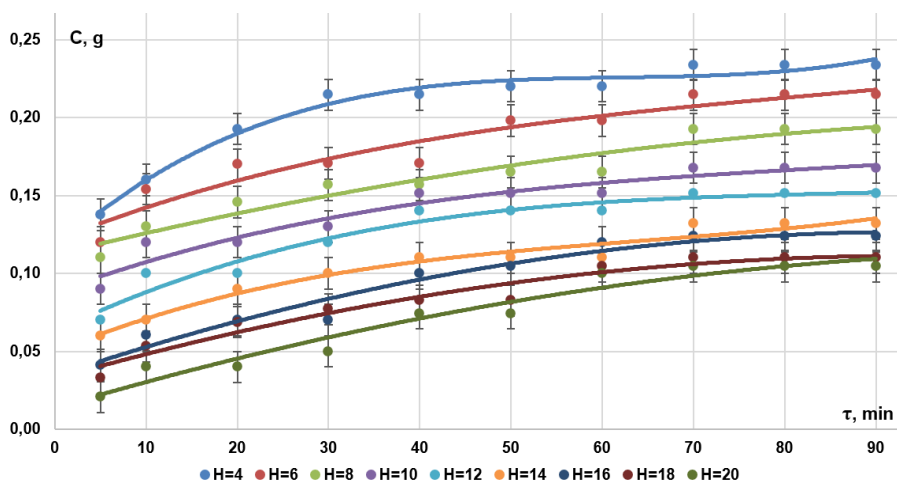


b)

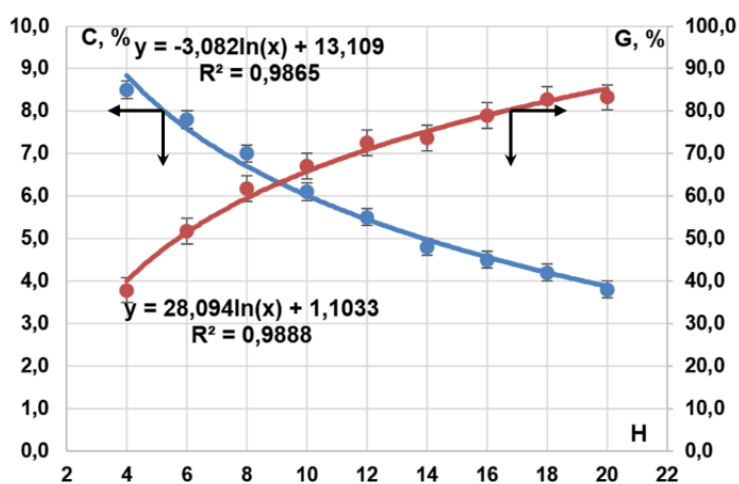


c)

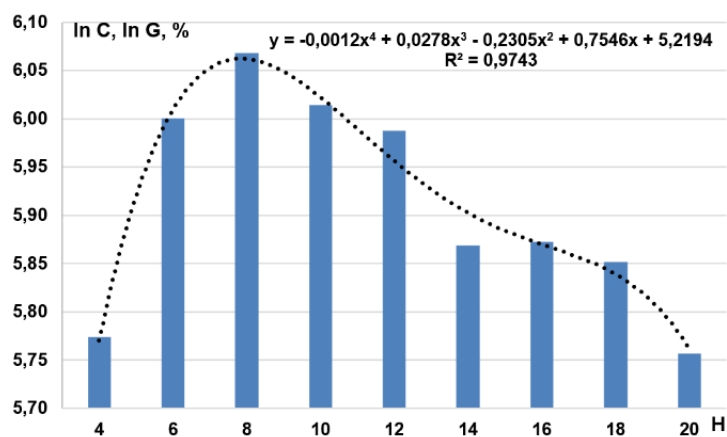
Fig. A1.4. Determinarea caracteristicilor de extracție a CSUH din pudră de aronia în apă:
a) cinetica procesului de extragere a CSUH; b) dependența conținutului și gradului de extracție a CSUH de hidromodul; c) dependența logaritmului concentrației și gradului de extracție a CSUH de hidromodulul aplicat



a)



b)



c)

Fig. A1.5. Determinarea caracteristicilor de extracție a CSUH din pudră de tescovina de struguri în apă: a) cinetica procesului de extragere a CSUH; b) dependența conținutului și gradului de extracție a CSUH de hidromodul; c) dependența logaritmului concentrației și gradului de extracție a CSUH de hidromodulul aplicat

Evoluția AA în mediu acid și alcalin, determinate după teste DPPH și HPSA în funcție de concentrația soluției EtOH în extracte vegetale

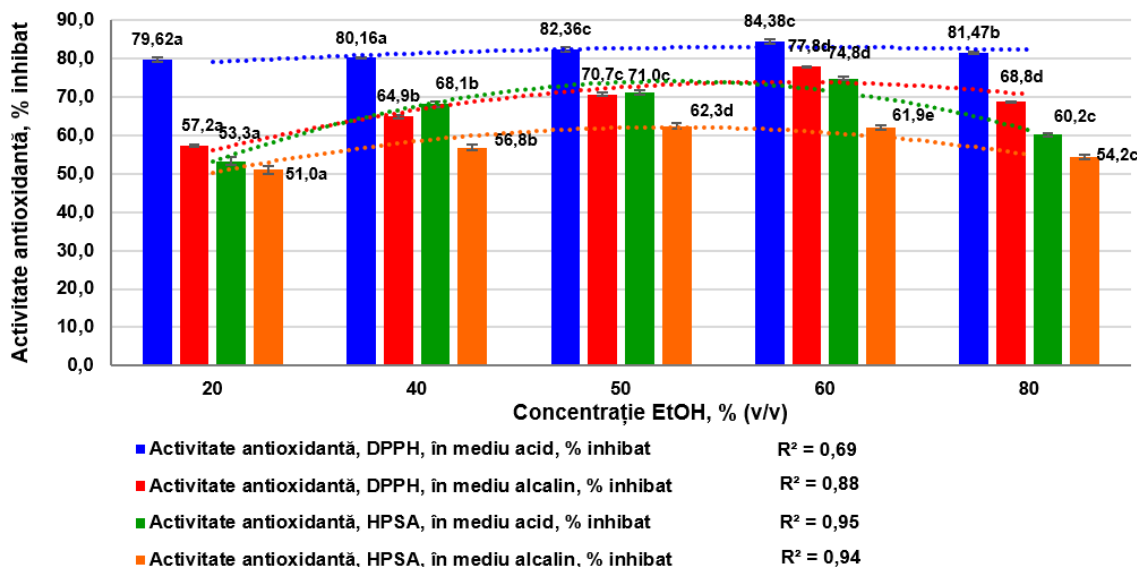


Fig. A2.1. Evoluția AA în mediu acid și alcalin, determinate după teste DPPH și HPSA în funcție de concentrația soluției etanolice în extracte din fructe de măceș

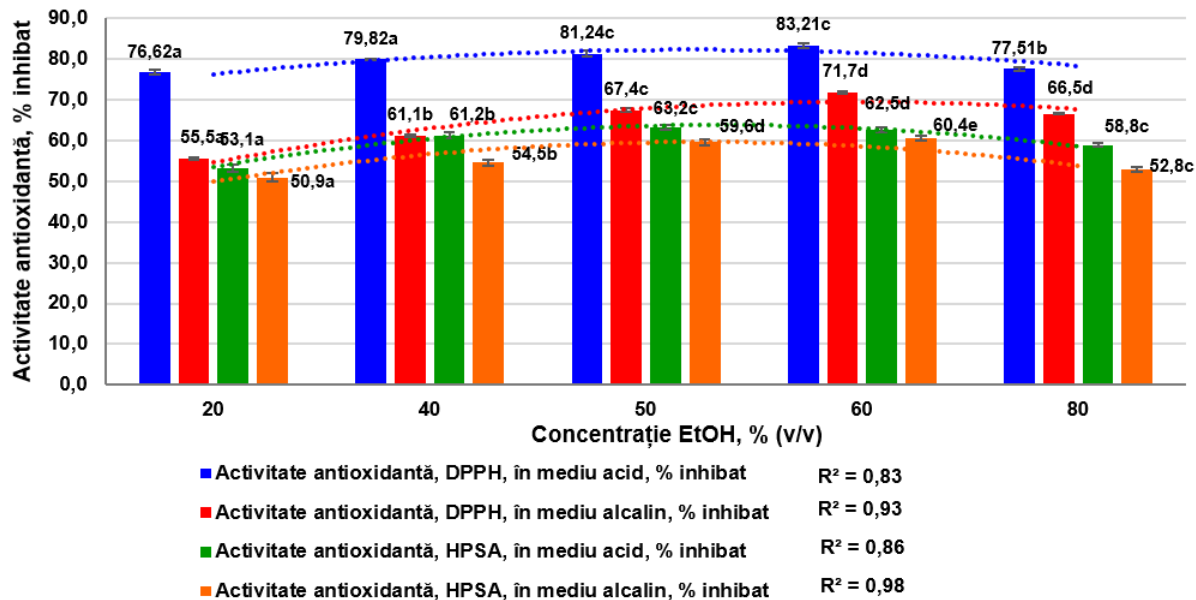


Fig. A2.2. Evoluția AA în mediu acid și alcalin, determinate după teste DPPH și HPSA în funcție de concentrația soluției etanolice în extracte din fructe de scoruș

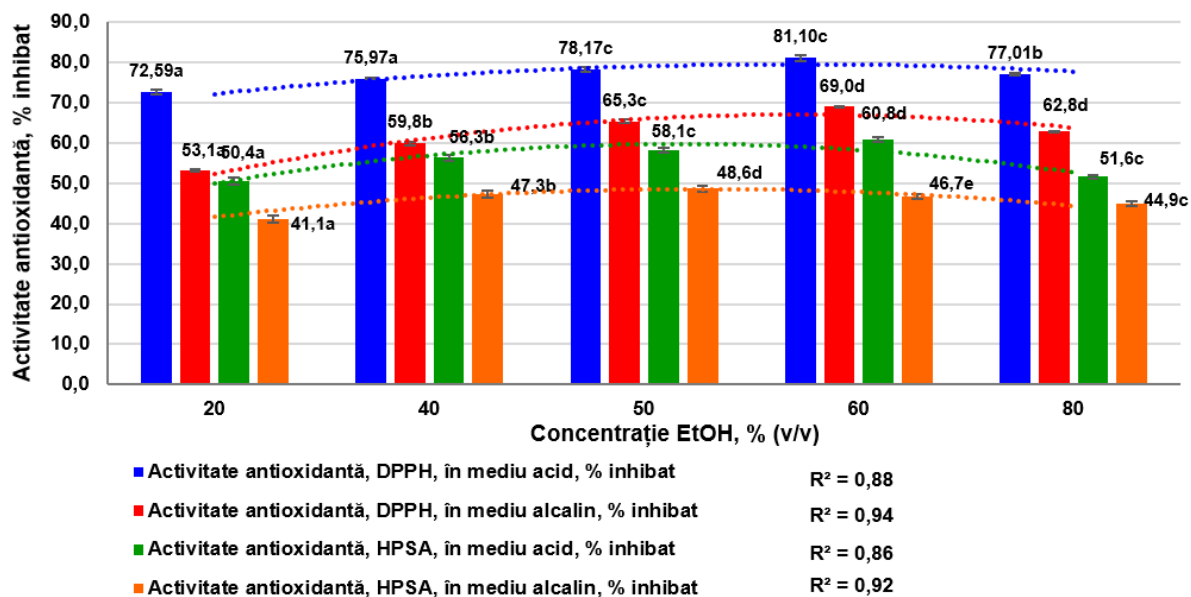


Fig. A2.3. Evoluția AA în mediu acid și alcalin, determinate după teste DPPH și HPSA în funcție de concentrația soluției etanolice în extracte din fructe de păducel

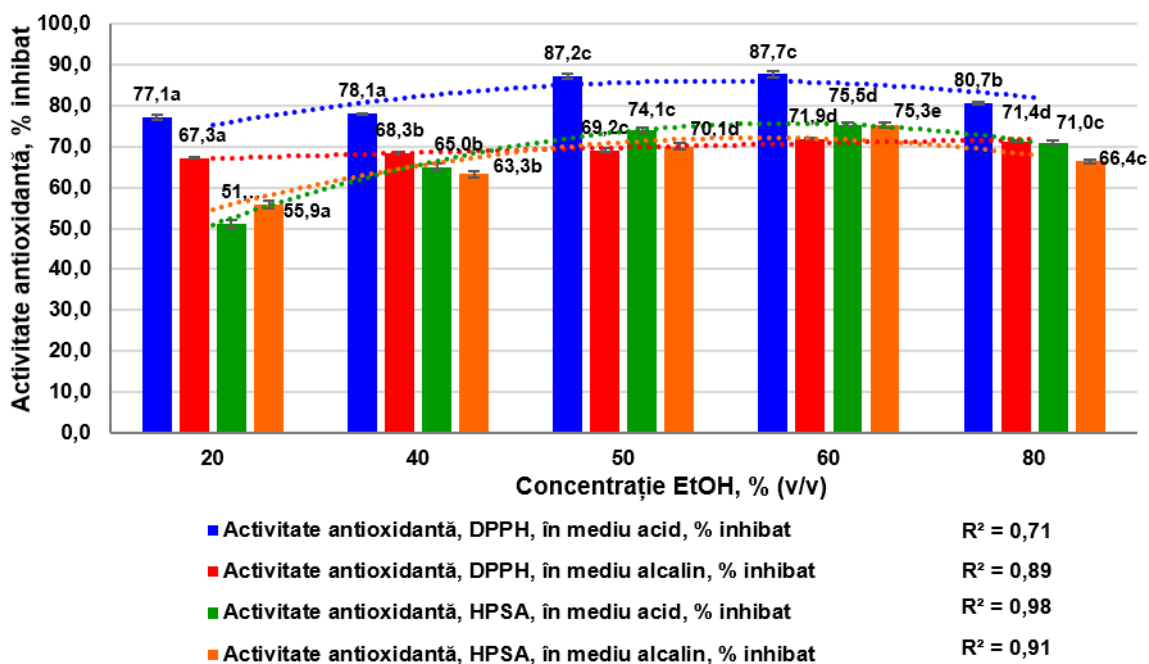


Fig. A2.4. Evoluția AA în mediu acid și alcalin, determinate după teste DPPH și HPSA în funcție de concentrația soluției etanolice în extracte din fructe de aronia

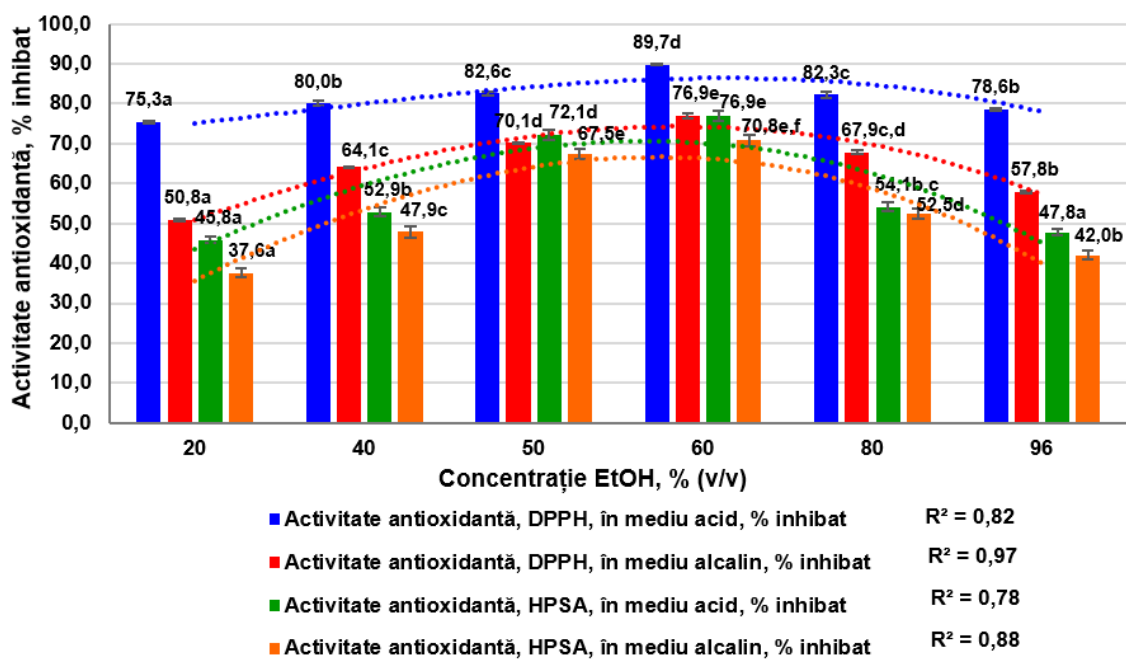


Fig. A2.5. Evoluția AA în mediu acid și alcalin, determinate după teste DPPH și HPSA în funcție de concentrația soluției etanolice în extracte din tescovina de struguri

Analiza informației mutuale privind influența CSE asupra conținutului de CBA și AA în extractele din fructe de pădure

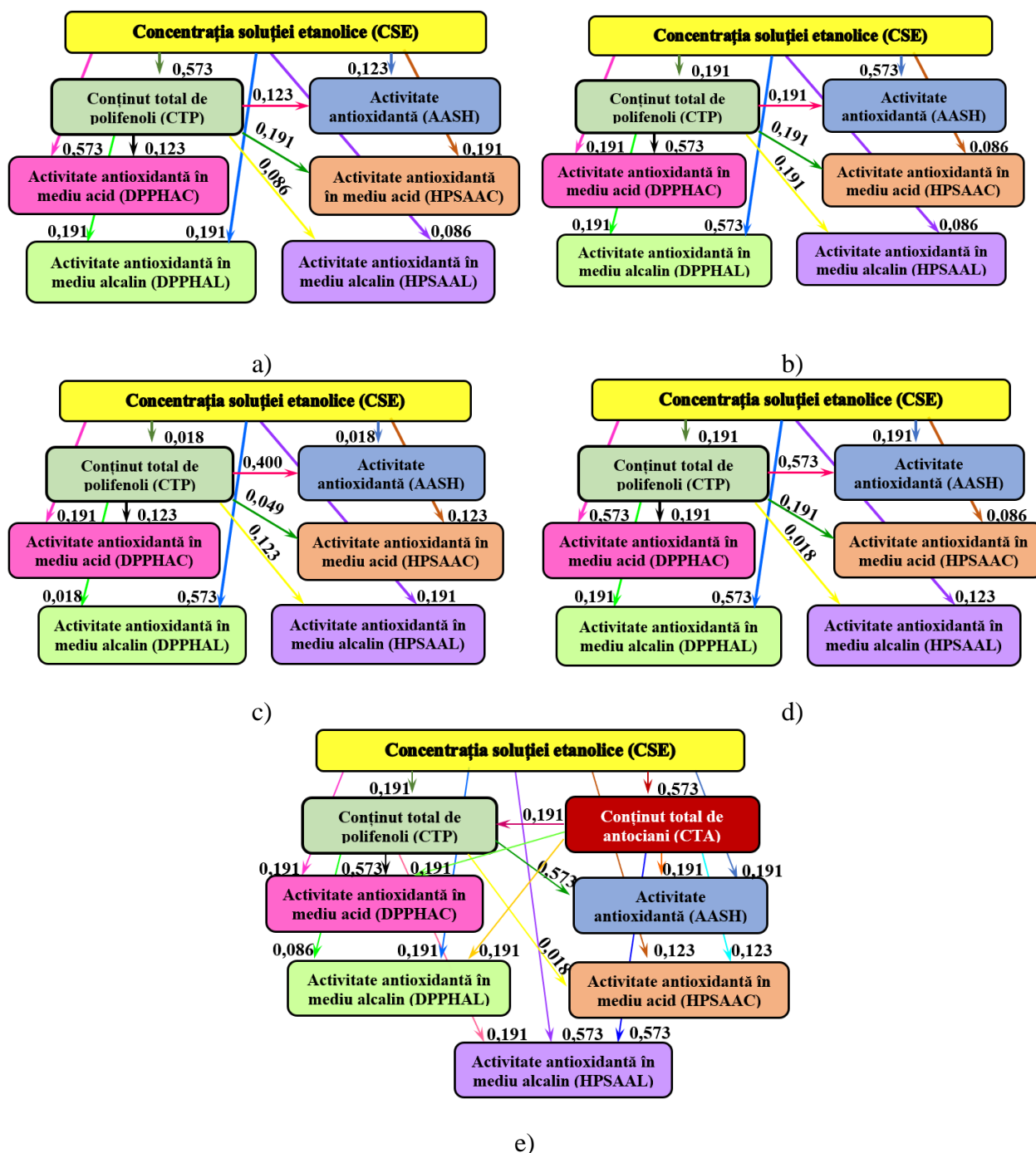


Fig. A3.1. Analiza informației mutuale privind influența CSE asupra conținutului de CBA și AA în extractele din fructe de pădure: a) cătină; b) măceș; c) scoruș; d) păducel; e) aronia

Influența temperaturii asupra randamentului de extracție a CBA și AA din materia vegetală în funcție de concentrația soluțiilor EtOH

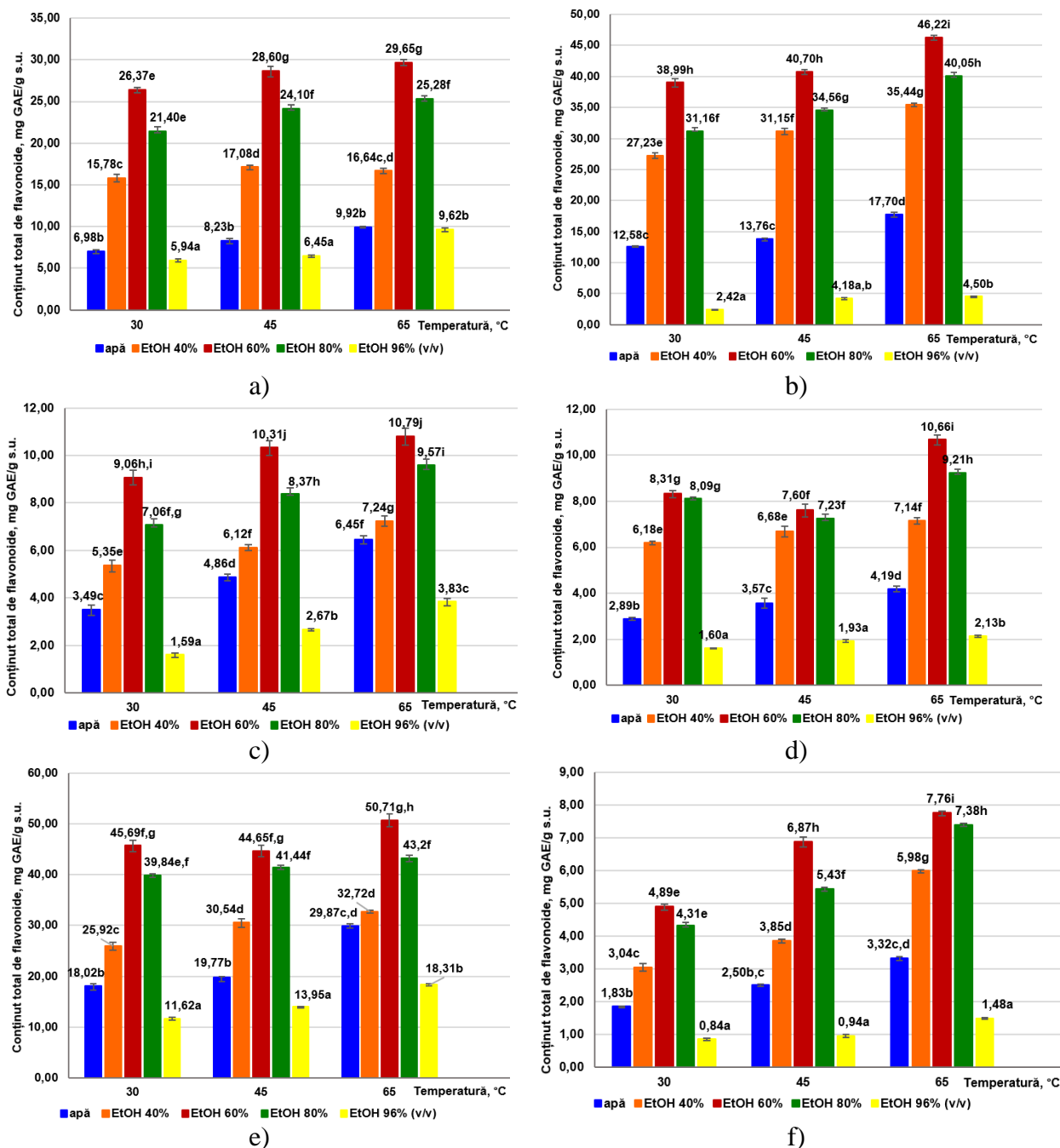
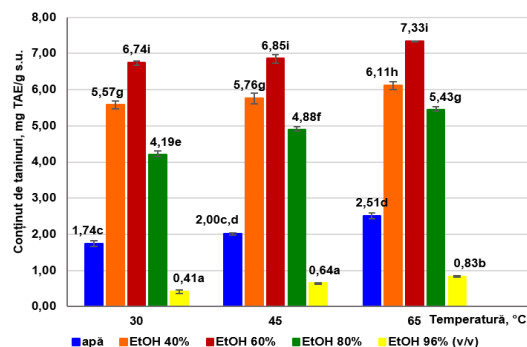
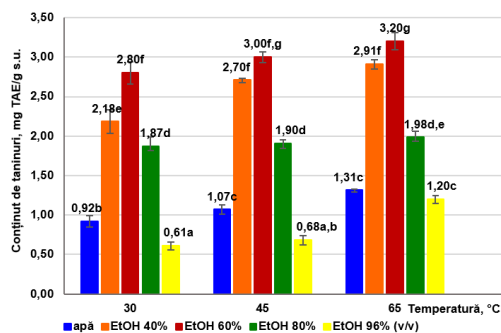
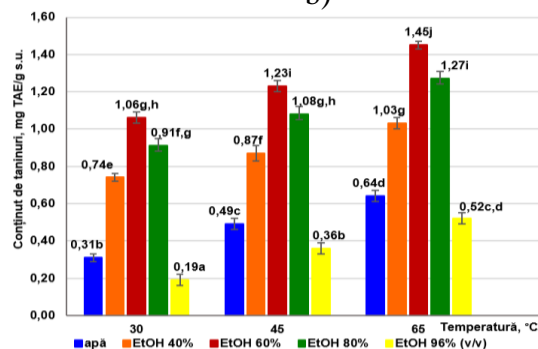
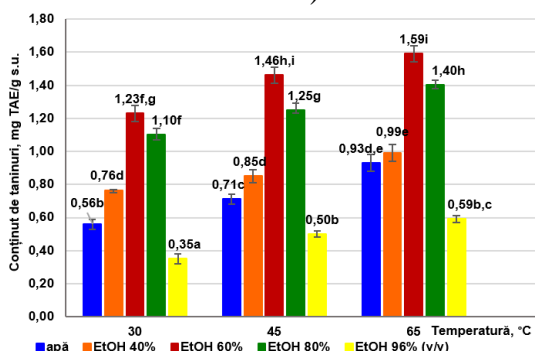


Fig. A4.1. Influența temperaturii asupra randamentului de extracție a flavonoidelor în funcție de concentrația soluțiilor etanolice: a) cătină; b) măceș; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri



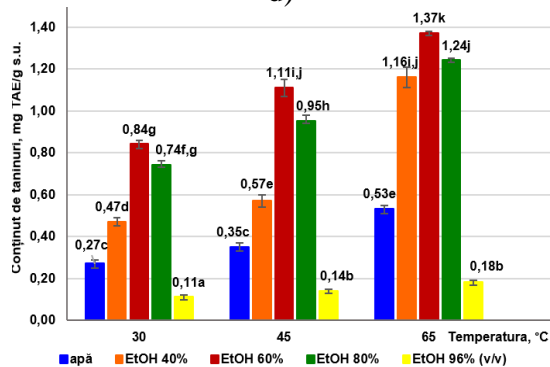
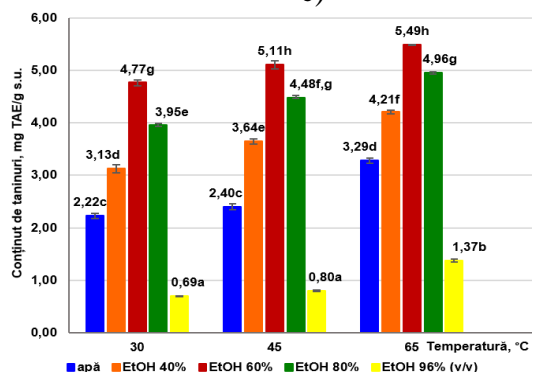
a)

b)



c)

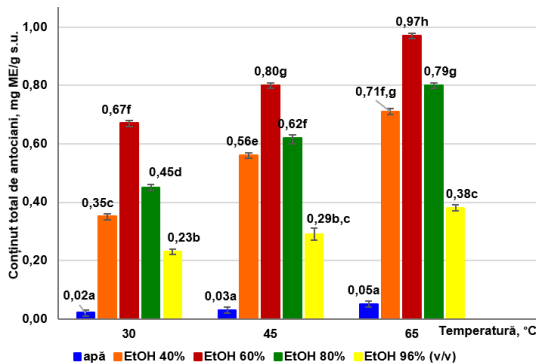
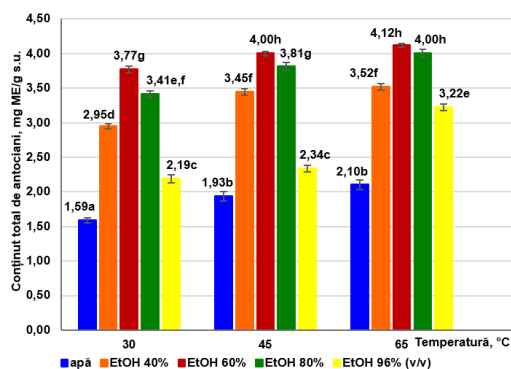
d)



e)

f)

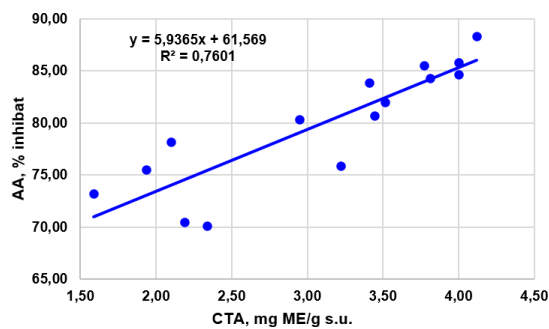
Fig. A4.2. Influența temperaturii asupra randamentului de extracție a taninurilor în funcție de concentrația soluțiilor etanolice: a) cătină; b) măceș; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescoviță de struguri



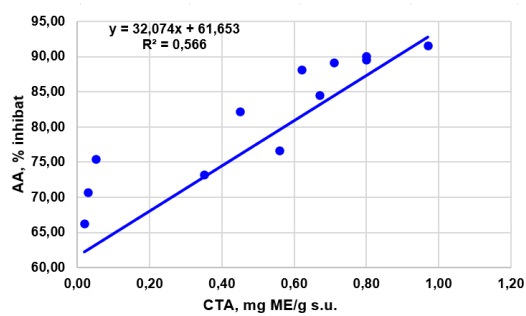
a)

b)

Fig. A4.3. Influența temperaturii asupra randamentului de extracție a antocienilor în funcție de concentrația soluțiilor etanolice: a) aronia; b) tescoviță de struguri

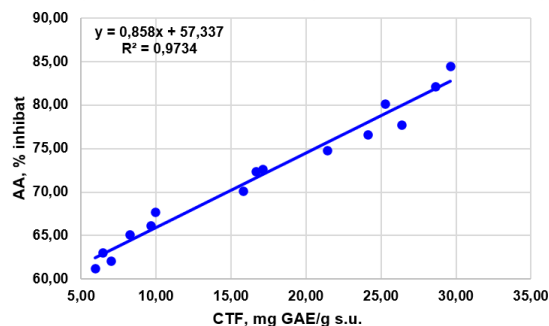


a)

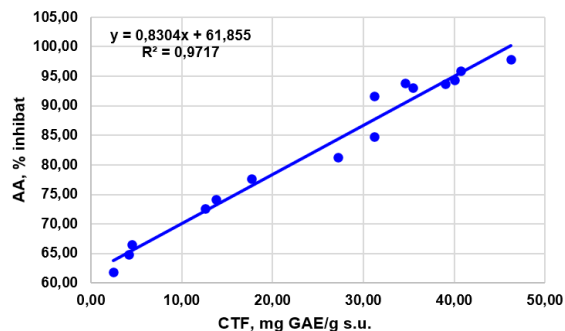


b)

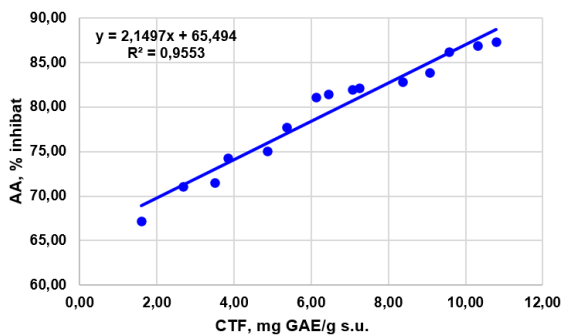
Fig. A4.4. Corelația dintre CTA și AA ai extractelor: a) aronia; b) tescovină de struguri



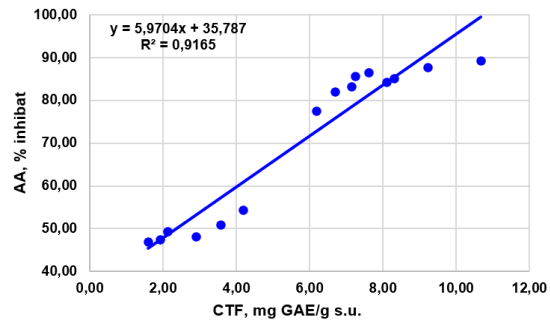
a)



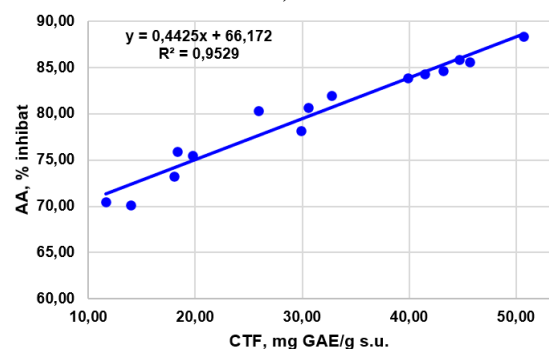
b)



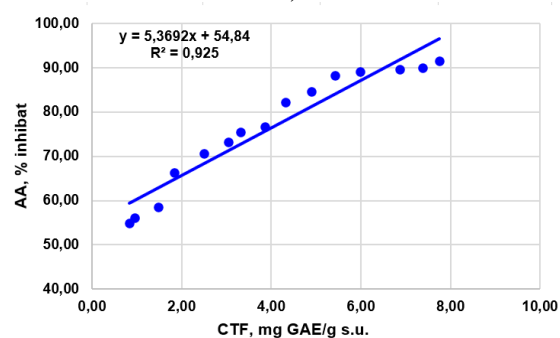
c)



d)



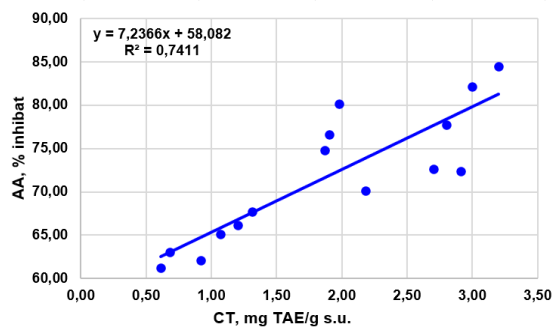
e)



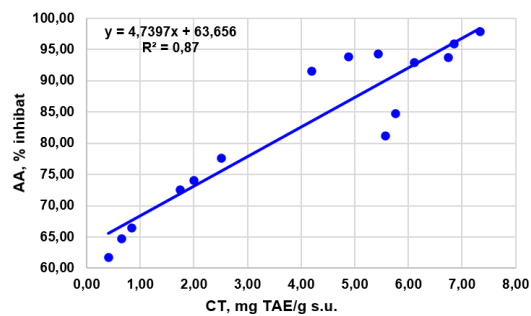
f)

Fig. A4.5. Corelația dintre CTF și AA ai extractelor:

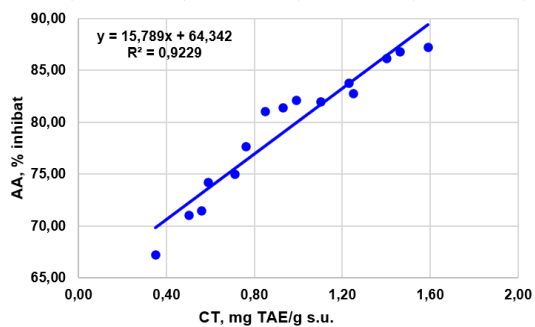
a) cătină; b) măceșe; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri



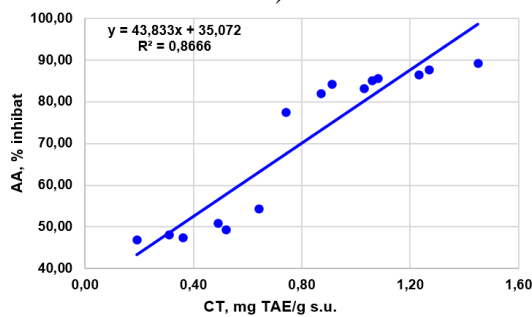
a)



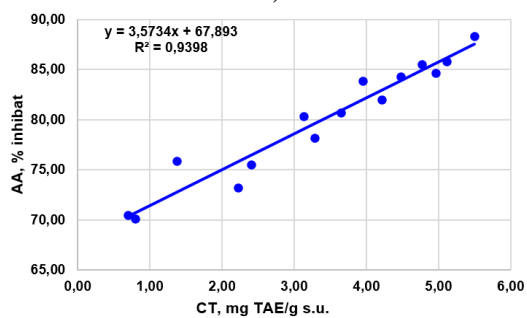
b)



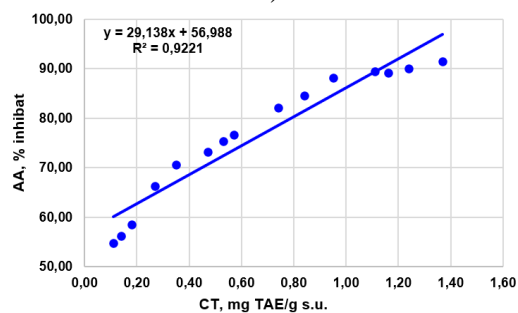
c)



d)



e)



f)

Fig. A4.6. Corelația dintre CT și AA ai extractelor:

a) cătină; b) măceșe; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri

Influența MAE asupra randamentului CBA în extractele vegetale, în funcție de concentrațiile soluțiilor EtOH și temperaturii de extracție

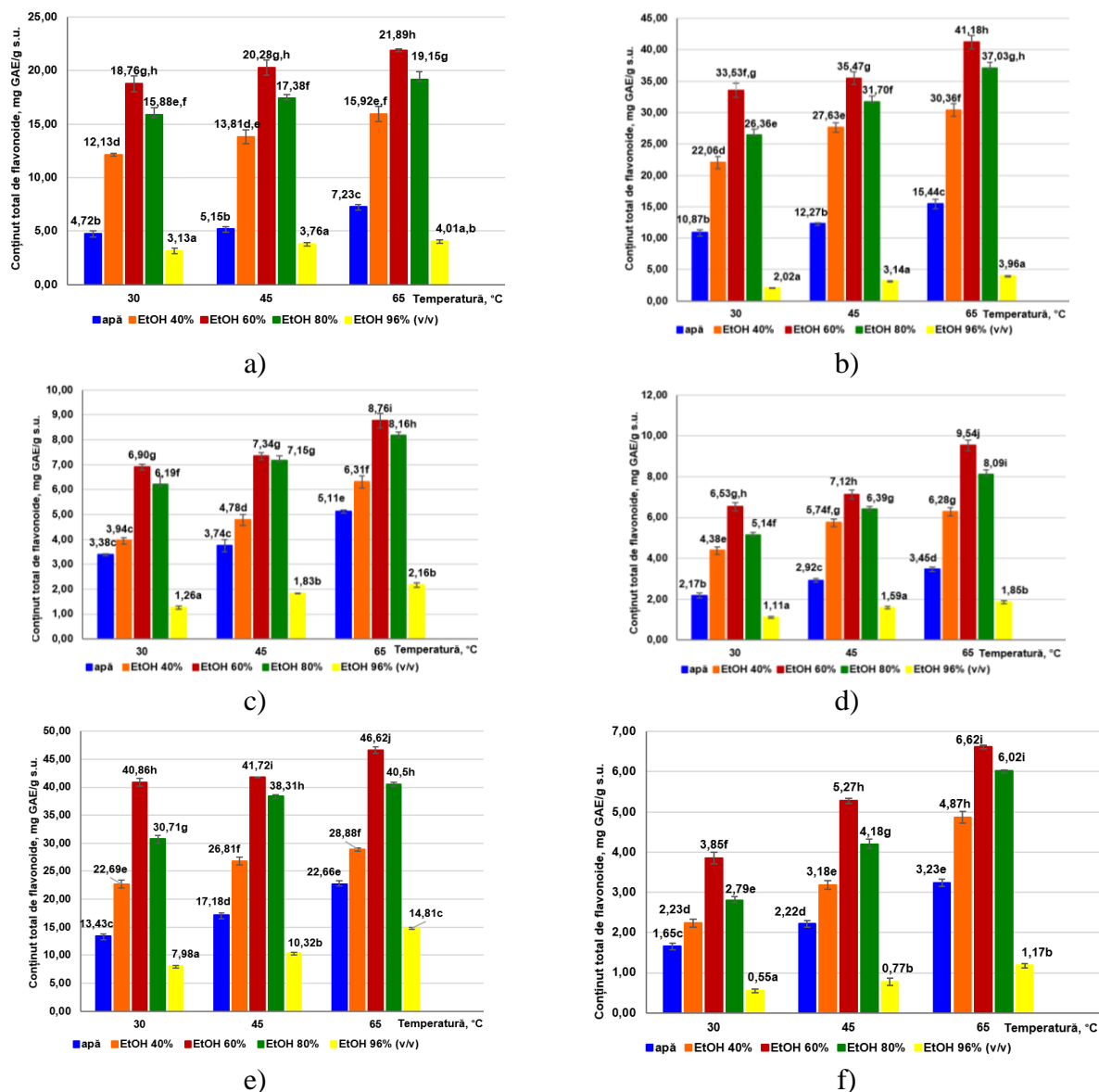
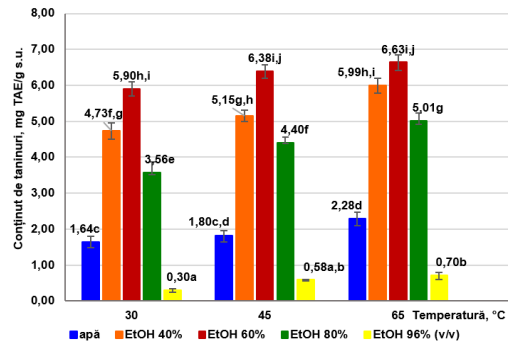
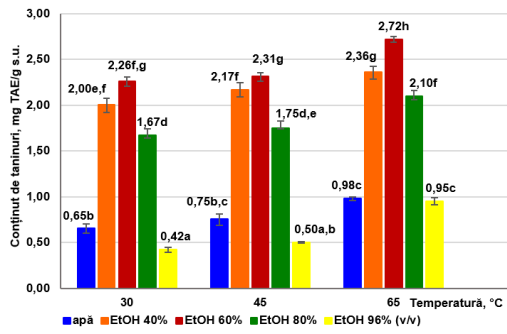
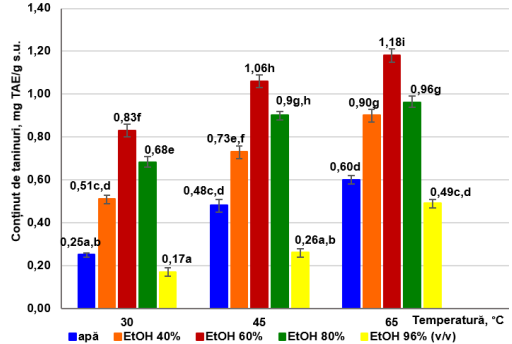
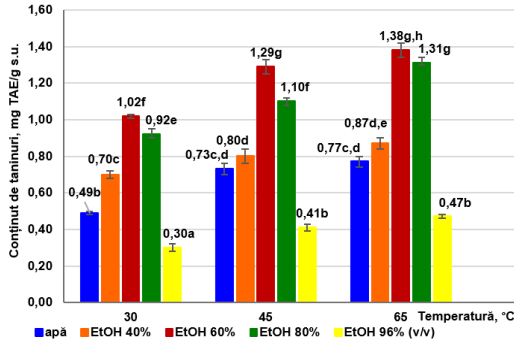


Fig. A5.1. Evoluția randamentului a CTF extrase din pudre vegetale prin MAE, în funcție de concentrațiile soluțiilor EtOH și temperaturii de extracție: a) cătină; b) măceș; c) scoruș; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri.



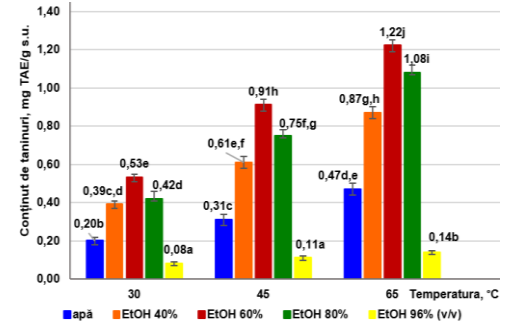
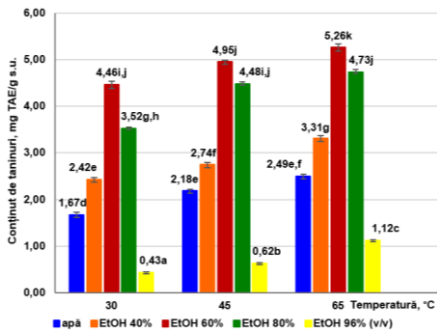
a)

b)



c)

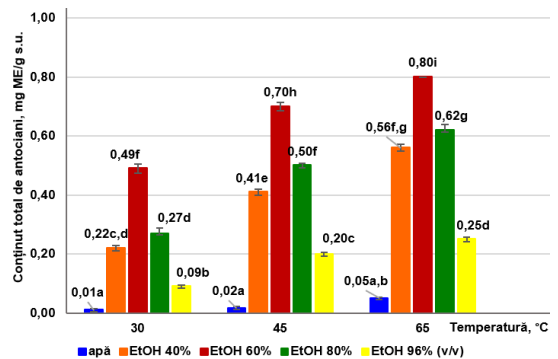
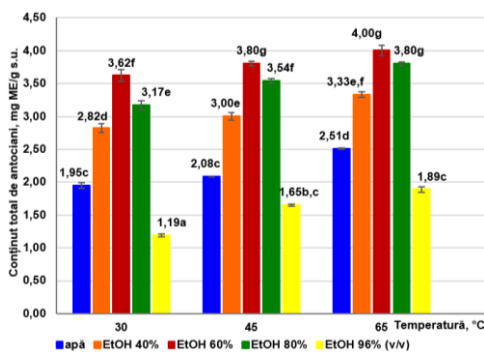
d)



e)

f)

Fig. A5.2. Evoluția randamentului a CT, extrași din pudrele vegetale prin MAE, în funcție de concentrațiile soluțiilor etanolice și temperaturilor de extracție:
a) cătină; b) măceșe; c) scorușe; d) păducel; e) aronia; f) tescovină de struguri



a)

b)

Fig. A5.3. Evoluția randamentului a CTA, extrași din pudre vegetale prin MAE, în funcție de concentrațiile soluțiilor EtOH și temperaturii de extracție:
a) aronia; b) tescovină de struguri

Scheme-bloc de fabricare a produselor făinoase cu adaosuri vegetale

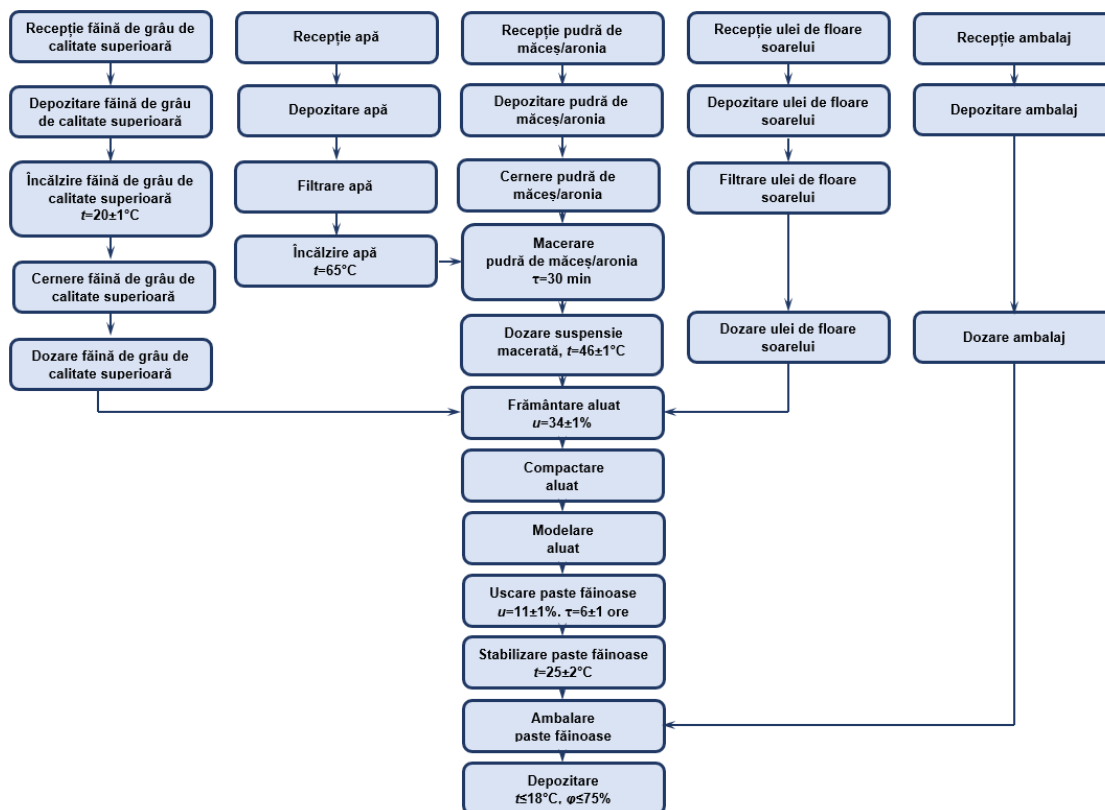


Fig. A6.1. Schema-bloc de fabricare a pastelor făinoase cu adaos de pudre de vegetale

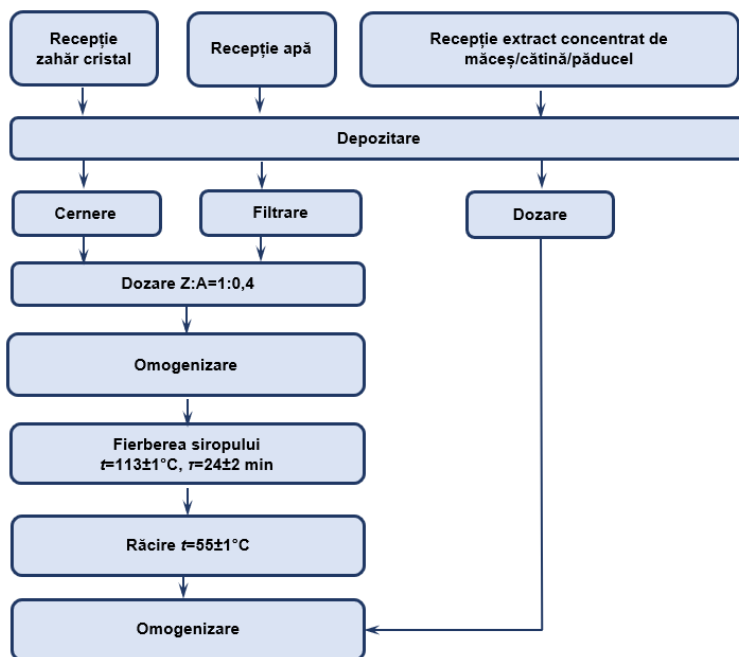


Fig. A6.2. Schema-bloc de fabricare a siropului cu extracte din fructe de pădure pentru glazurarea turtelor

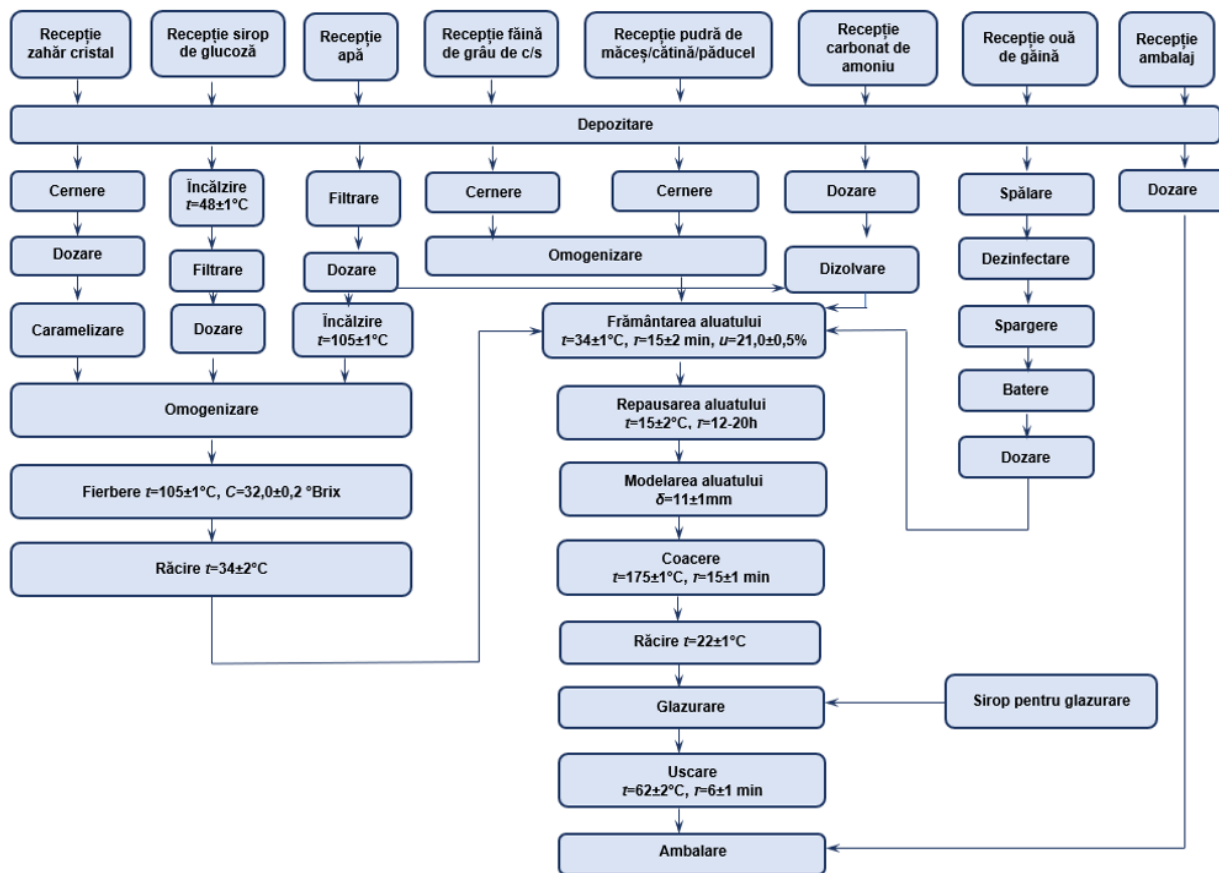


Fig. A6.3 Schema-bloc de fabricare a turtelor dulci glazurate cu pudre și extracte din fructe de pădure

Schema-bloc de fabricare a produselor zaharoase cu adaosuri vegetale

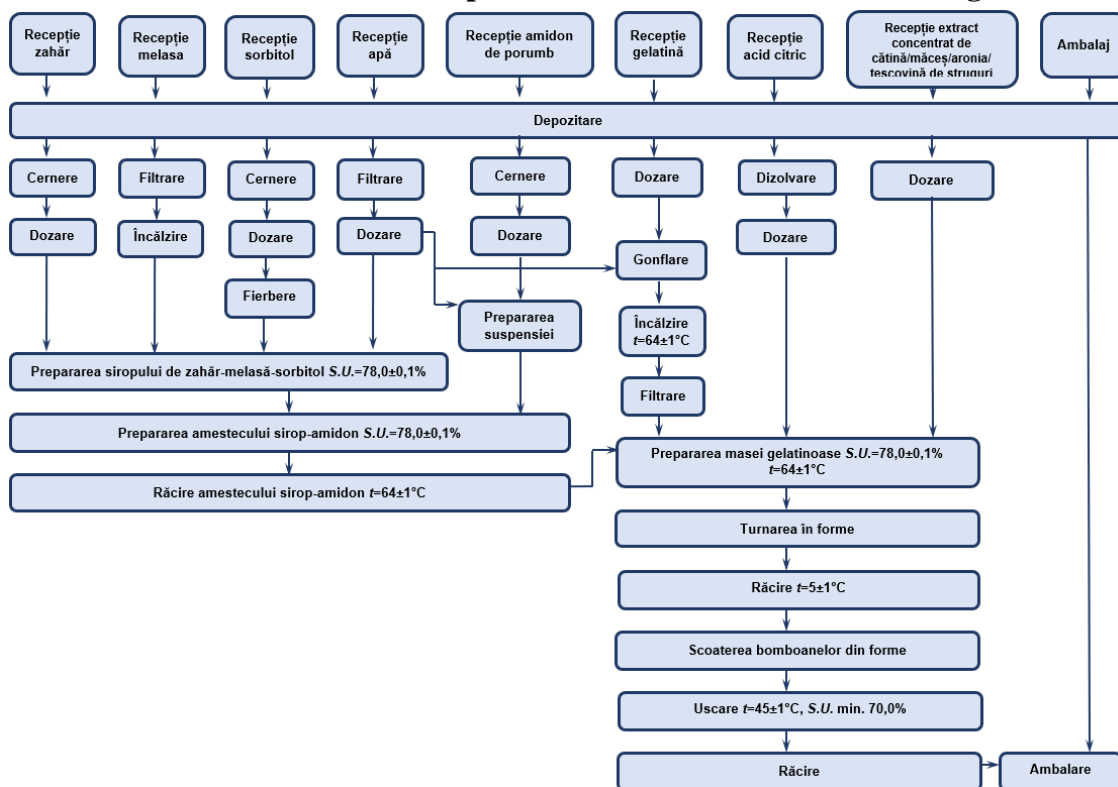


Fig. A7.1 Schema-bloc de fabricare a jeleurilor cu extracte din fructe de pădure și tescovina de struguri

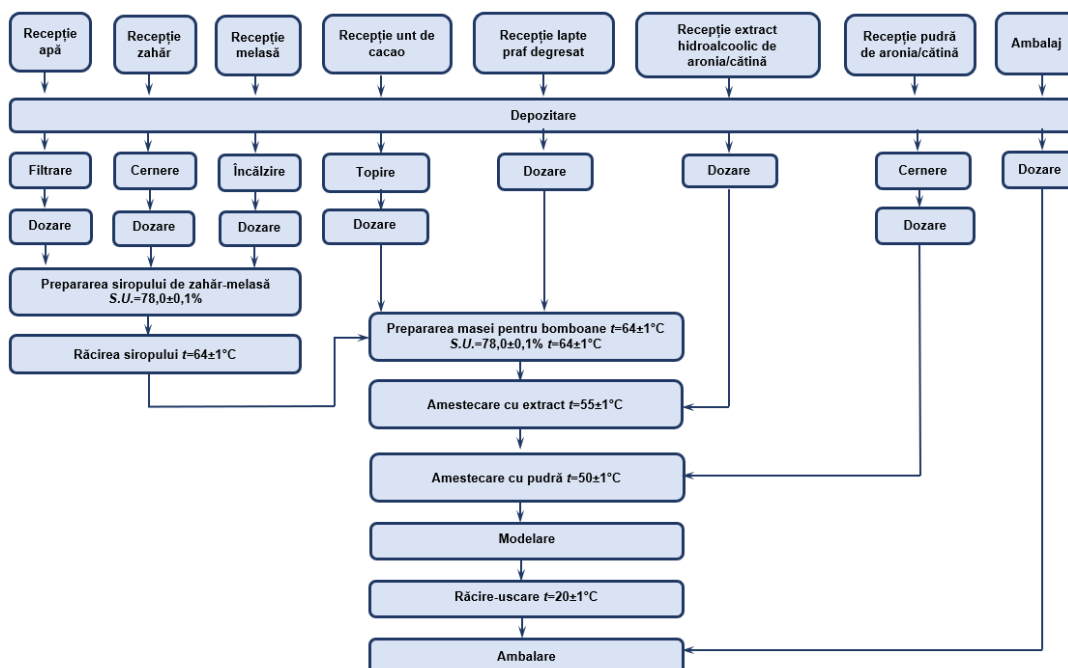


Fig. A7.2. Schema-bloc de fabricare a maselor de cofetărie cu extracte și pudre din fructe de aronia și de cătină

Scheme-bloc de fabricare a produselor lactate cu adaos de extracte vegetale

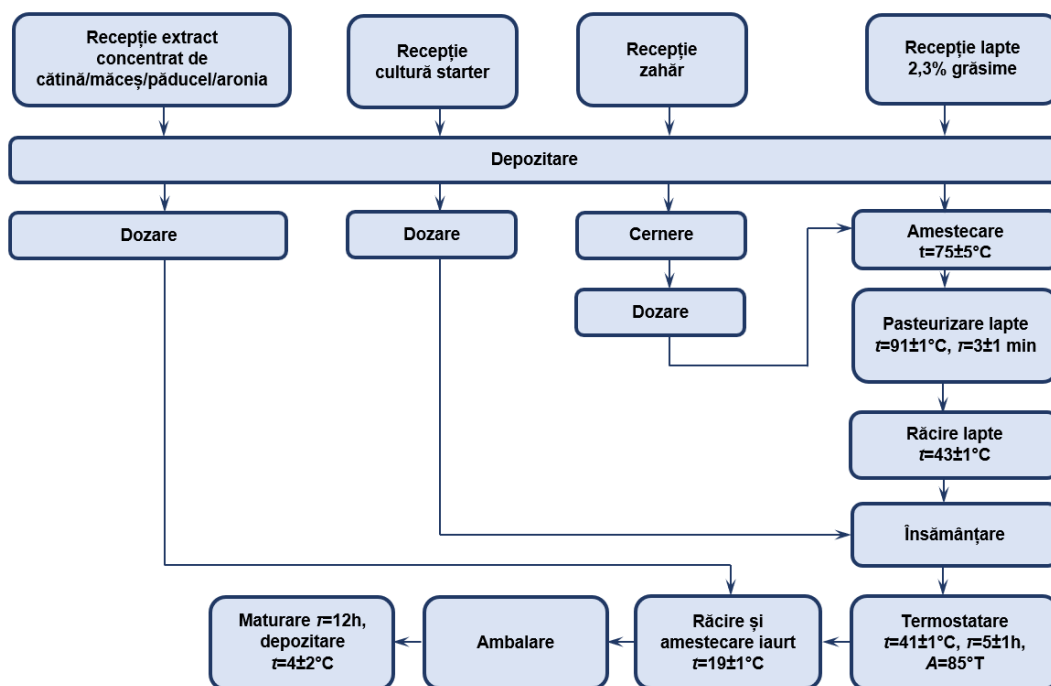


Fig. A8.1. Schema-bloc de fabricare a iaurtului cu extracte din fructe de pădure

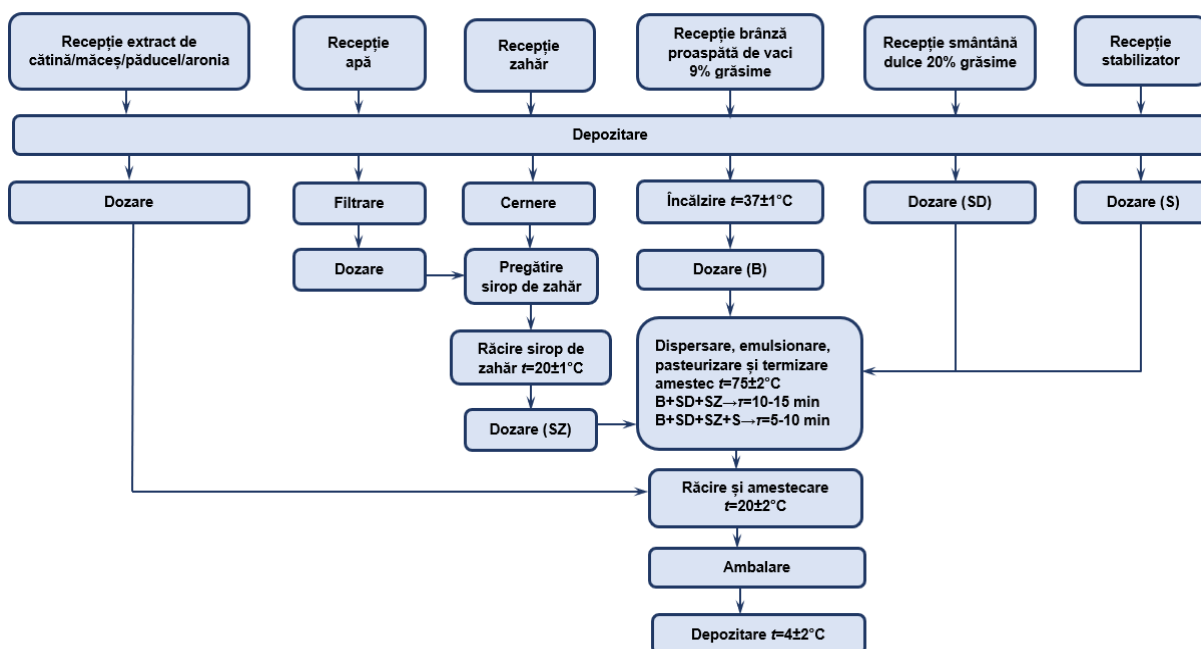


Fig. A8.2. Schema-bloc de fabricare a cremei de brânză cu extracte din fructe de pădure

”APROB”

Rectorul a Universității Tehnice a Moldovei
prof. univ., dr. hab. Viorel BOSTAN



ACT DE IMPLEMENTARE
a rezultatelor lucrării tezei de doctor habilitat
în procesul didactic
conf. univ., dr. Ghendov-Moșanu Aliona

Prin hotărârea departamentului Tehnologia Produselor Alimentare (proces-verbal nr. 5 din 14.01.2021) rezultatele tezei de doctor habilitat publicate în monografia cu titlul ”*Compuși biologic activi de origine horticolă pentru alimente funcționale*” sunt implementate la programele de licență, specialitățile: *Tehnologia Produselor Alimentare, Tehnologie și Managementul Alimentației Publice* și programele de master *Calitatea și Securitatea Produselor Alimentare și Managementul restaurantelor și serviciilor de catering*, la disciplinele: *Tehnologia Produselor Alimentare (I-IV, VI), Microbiologia Produselor Alimentare, Tehnologia Preparatelor de Cofetărie, Procese moderne în tehnologii alimentare, Microbiologia industrială, Tehnologii Avansate de Procesare a Alimentelor.*

Rezultatele publicate în capitolul ”*Valorificarea tescovinei de struguri în industria alimentară*” din monografia colectivă ”*Principii de dezvoltare a oenologiei moderne și organizarea pieței vitivinicole*” sunt implementate la programul de master *Oenologie, Enoturism și Piețe Vitivinicole* la disciplinele: *Bazele științifice și tendințe noi în enologie și Biotehnologii alimentare.*

În corespundere cu aceasta hotărâre rezultatele tezei inclusiv și o serie de brevete de invenție (nr. 825, 1136, 1289, 1290, 3159, 1451) sunt reflectate în procesul didactic la studierea unor teme ale disciplinelor indicate mai sus.

Decanul FTA,



conf. univ., dr. Vladislav REȘITCA

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



APROB
Prorector pentru cercetare și doctorat
a Universității Tehnice a Moldovei



Berica Mircea,
prof. univ., dr. hab.

ACT 1

de testare și implementare a sistemului complex de procesare 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 următoarele caracteristici tehnice:

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

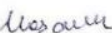
Complex de mărunțire a fost testat din punct de vedere al parametrilor tehnologici în perioada 25-26 august. Linia a funcționat în flux continuu 8 ore. Întreruperi și dereglări a regimului de funcționare nu au fost înregistrate. Produsului finit (pudra de măceș) este de culoare portocalie intensă, umiditatea 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 

COORDONAT
Director
SRL "Rose Line"
Vladimir Pislari
25 ianuarie 2021



APROB
Prorector pentru cercetare și doctorat
a Universității Tehnice a Moldovei



Behne Mircea,
prof. univ., dr. hab.

ACT DE IMPLEMENTARE

a tehnologiei de fabricare industrială ai extractelor din fructe de măceș cu
valoarea biologică ridicată

Prin prezenta subsemnații: A. Ghendov-Moșanu, dr., conf. univ., DTPA; R. Sturza, șef DOeC, dr. hab., prof. univ.; L. Popescu dr., conf. univ., DTPA, M. Railean, doctorand DTPA, D. Cojocari, doctorand DTPA, reprezentanți ai UTM, și D. Costeniuc șeful secției de producere, Gh. Goga, inginerul, reprezentanți ai SRL "Rose Line" confirmă recepționarea:

Tehnologiei de fabricare ai extractelor de măceș cu valoarea biologică ridicată, cu conținut de acid ascorbic 7703,0 mg/100g extract, cu conținut de substanță uscată 86,0±1,0%.

Actul a fost îndeplinit la data de 21 ianuarie 2021, în urma realizării unor loturi experimentale de extracte vegetale și stabilirea compoziției acestora – 3 kg.

Întreprinderea SRL "Rose Line" își asumă responsabilitatea de a respecta rigorile tehnologice în vederea obținerii extractelor din fructe de măceș cu valoare biologică ridicată.

Semnături:

Din partea autorilor:

A. Ghendov-Moșanu *Moșanu*
R. Sturza *Sturza*
L. Popescu *Popescu*
M. Railean *Railean*
D. Cojocari *Cojocari*

Din partea întreprinderii:

D. Costeniuc
Gh. Goga



APROB
Prorector pentru cercetare și doctorat
a Universității Tehnice a Moldovei



Berica Mircea,
prof. univ., dr. hab.

ACT DE IMPLEMENTARE

a tehnologiei de fabricare industrială a turtelor cu pudre și cu extracte din fructe de
măceș/cătină/păducel

Prin prezenta subsemnății: A. Ghendov-Moșanu, dr., conf. univ., DTPA; R. Sturza, șef DOeC, dr. hab., prof. univ.; N. Turculeț, doctorand DTPA; T. Ceșco, doctorand DTPA, reprezentanți ai UTM, și T. Pogor, tehnolog principal ai întreprinderii FPC "Ungar" SRL (marca comercială "Colibri"), confirmă recepționarea:

1. Pudrelor de măceș/cătină/păducel cu conținut de umiditate max. 8,0 %, în cantitate de 4 kg.
2. Extractelor de măceș/cătină/păducel cu conținut de substanță uscată 85,0±1,0%; în cantitate de 150 g.
3. Tehnologiei de fabricare a turtelor cu pudre și cu extracte din fructe de măceș/cătină cu concentrația 2,0 % și de păducel 4,0 % față de masa făinii de grâu cu următorii indicatori de calitate: conținut de umiditate 14,4±0,5%; alcalinitate 1,7±0,1 grad.; indice de îmbibare 158±5%.

Actul a fost îndeplinit la data de 04 februarie 2021, în urma realizării unor loturi experimentale de pudre și de extracte vegetale, stabilirea compoziției acestora, precum și a unor loturi experimentale a turtelor cu pudre și cu extracte de măceș/cătină/păducel – 30 kg.

Întreprinderea FPC "Ungar" SRL își asumă responsabilitatea de a respecta rigorile tehnologice în vederea fabricării produselor cu valoare biologică sporită.

Semnături:

Din partea autorilor:

A. Ghendov-Moșanu
R. Sturza
N. Turculeț
T. Ceșco

Din partea întreprinderii:

T. Pogor



APROB
Prorector pentru cercetare și doctorat
a Universității Tehnice a Moldovei



ACT DE IMPLEMENTARE

a tehnologiei de fabricare industrială a bomboanelor de tip jeleu cu extracte din fructe de măceș/cătină/aronia

Prin prezenta subsemnății: A. Ghendov-Moșanu, dr., conf. univ., DTPA; R. Sturza, șef DOeC, dr. hab., prof. univ.; N. Turculeț, doctorand DTPA; D. Cojocari, doctorand DTPA, reprezentanți ai UTM, și T. Pogor, tehnolog principal, reprezentanți ai întreprinderii FPC "Ungar" SRL (marca comercială "Colibri"), confirmă recepționarea:

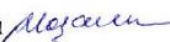

1. Extractelor de măceș/cătină/aronia cu conținut de substanță uscată $85,0 \pm 1,0\%$ în cantitate de 150 g.
2. Tehnologiei de fabricare a bomboanelor de tip jeleu cu extracte din fructe măceș/cătină cu concentrația 2,0 % și cu aronia cu concentrația 1,5% față de masa produsului cu următorii indicatori de calitate: fracția masică de substanță uscată $73,0 \pm 0,5\%$; aciditate titrabilă $16,5 \pm 0,5$ grad.; fracția masică a substanțelor reducătoare $14,7 \pm 0,5\%$.

Actul a fost îndeplinit la data de 22 ianuarie 2021, în urma realizării unor loturi experimentale de extracte vegetale, stabilirea compoziției acestora, precum și a unor loturi experimentale a bomboanelor de tip jeleu cu extracte de măceș/cătină/aronia – 15 kg.

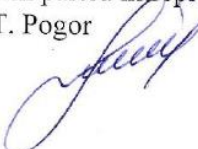
Întreprinderea FPC "Ungar" SRL își asumă responsabilitatea de a respecta rigorile tehnologice în vederea fabricării produselor cu valoare biologică sporită.

Semnături:

Din partea autorilor:

A. Ghendov-Moșanu 
R. Sturza 
N. Turculeț 
D. Cojocari 

Din partea întreprinderii:

T. Pogor 



«INLAC» S.A.

str. Chișinăului 45, or. Cupcini, r- nul Edineț, Moldova

C/f -IDNO - 1002604000225,

Director general Angheluta.G

Tel/fax: + (373) 246 7-10-01, Fax: + (373) 246 2-84-03

CERTIFICAT DE TESTARE LA SCARĂ SEMIINDUSTRIALĂ *a tehnologiei de fabricare a cremei de brânză cu extracte din fructe de pădure*

Noi, subsemnații:

Președinte al comisiei:

Cecoi Violina – Tehnolog șef

Membrii comisiei:

Vaniuhoa Olga – Șef secție producere

Bureico Maria – Șef de laborator

Sturza Rodica –prof. univ., hab. Universitatea Tehnica a Moldovei

Ghendov-Moșanu Aliona - conf. univ., dr. Universitatea Tehnica a Moldovei

Popescu Liliana –conf. univ., dr. Universitatea Tehnica a Moldovei

Confirmăm prin prezenta, că în perioada 2-6 septembrie 2019 am efectuat încercări de testare a tehnologiei de fabricare la scară semiindustrială a cremei de brânză cu extracte din fructe de pădure, elaborată la Universitatea Tehnică a Moldovei. Încercările au fost realizate în secția de fabricare a brânzeturilor S.A.Inlac, conform procedurii prezentat în brevetul de invenție de scurtă durată MD 1289 (13) Y 2018.10.31 **Procedeu de fabricare a desertului de brânză funcțional**, autori: Ghendov-Moșanu, A., Popescu L., Sturza R., Lung I., Opriș O.-I., Soran M.-L., Stan M.C.

Confirmăm, că tehnologia propusă este apropiată de tehnologia industrială de fabricare a cremei de brânză, fezabilă din punct de vedere tehnic și economic în condițiile actuale ale întreprinderii.

Rezultatelor analizelor de laborator a lotului experimental semiindustrial de cremă de brânză sunt reprezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Indicatorii de calitate a lotului experimental semiindustrial de cremă de brânză

Indicator de calitate	Cremă de brânză cu extract hidroalcoolic de aronia	Cremă de brânză cu extract hidroalcoolic de păducel	Cremă de brânză cu extract hidroalcoolic de măcieș	Cremă de brânză cu extract hidroalcoolic de cătină
Aspect, culoare	Masa omogenă, fără eliminare de zer, culoare mov-deschisă caracteristică fructelor de aronia	Masa omogenă, fără eliminare de zer, culoare galben-pai caracteristică fructelor de păducel	Masa omogenă, fără eliminare de zer, culoare galben-oranj caracteristică fructelor de măcieș	Masa omogenă, fără eliminare de zer, culoare gălbuie caracteristică fructelor de cătină albă
Consistență	Masa fină, cremoasă	Masa fină, cremoasă	Masa fină, cremoasă	Masa fină, cremoasă
Miroșsigust	Plăcut, caracteristic adaosului introdus	Plăcut, caracteristic adaosului introdus	Plăcut, caracteristic adaosului introdus	Plăcut, caracteristic adaosului introdus
Conținut de grăsime, %	6,0	6,0	6,0	6,0
Conținut de zahăr, %	11,0	11,0	11,0	11,0
Aciditate titrabilă, °T	117	115	127	117

Caracteristicile senzoriale și fizico-chimice ale cremei de brânză au corespuns condițiilor de conformitate stipulate în Hotărârea nr. 158 din 07.03.2019 cu privire la aprobarea Cerințelor de calitate pentru lapte și produsele lactate.

Concluzii:

Tehnologia cremei de brânză cu extracte din fructe de pădure prezintă interes practic și economic și poate fi implementată cu investiții minimale la întreprinderile de ramură.

Președinte al comisiei:

Membrii comisiei:

Director executiv S.A.Inlac:

Violina Cecoi Violina Cecoi
Vaniuhova Olga Vaniuhova Olga
Bureico Maria Bureico Maria
Sturza Rodica Sturza Rodica
Ghendov-Moșanu Aliona Ghendov-Moșanu Aliona
Popescu Liliana Popescu Liliana
Toderiță Eduard Toderiță Eduard



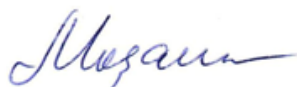
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

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

Ghendov-Moșanu Aliona

Semnătura

Data 24.03.2021



INFORMAȚII PERSONALE

Ghendov-Moșanu Aliona



📍 Bd. Moscova nr. 15/3, ap. 65, or. Chișinău, 2068, Republica Moldova

☎ +37322509958 📠 +37368217224

✉ aliona.mosanu@tpa.utm.md

Sexul Feminin | Data nașterii 23/12/1973 | Naționalitatea Republica Moldova

EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

Ianuarie 2019-decembrie 2020	Post-doctorat Facultatea Tehnologia Alimentelor, Universitatea Tehnică a Moldovei Utilizarea antioxidanților, coloranților și conservanților naturali în industria alimentară;
Februarie 2008 – in prezent	Conferențiar universitar Facultatea Tehnologia Alimentelor, Universitatea Tehnică a Moldovei Tehnologii convenționale de prelucrare a materiei prime agricole; Domeniul de panificație, cofetărie, produselor zaharoase, paste făinoase
Septembrie 2004 – 2007	Lector superior Facultatea TMIA, Universitatea Tehnică a Moldovei Domeniul de panificație, cofetărie, produselor zaharoase
August 1996- Septembrie 2004	Lector asistent Facultatea TMIA, Universitatea Tehnică a Moldovei Domeniul de panificație, cofetărie, produselor zaharoase, pastelor făinoase

EDUCAȚIE

Noiembrie 2005	Doctor în științe tehnice Universitatea Tehnică a Moldovei Metode de conservare, uscare, încălzire cu folosirea câmpurilor electromagnetice, curenți de superînaltă frecvență (SHF)
Octombrie 2000	Magistru în tehnologia panificației Universitatea Tehnică a Moldovei Tehnologia panificației
Iulie 1996	Inginer-tehnolog licențiat în tehnologia panificației, produselor zaharoase și pastelor făinoase Universitatea Tehnică a Moldovei Tehnologia panificației, produselor zaharoase și pastelor făinoase

FORMARE

10 februarie- 10 aprilie 2019	Misiune științifică pe termen scurt, STSM, COST CA 15136 “European network to advance carotenoid research and applications in agro-food and health (EUROCAROTEN)”, USAMV, Cluj-Napoca, România
28 decembrie 2016- 28 ianuarie 2017	Cursuri de perfecționare, UTM SMART Notebook Software
9 martie-23 iunie 2016	Cursuri de perfecționare, UTM Utilizarea mijloacelor informaționale de comunicare în învățământ
1 Martie – 31 Mai 2015	Stagiu de cercetare din cadrul postdoctoratului AUF „Eugen Ionescu” Universitatea de Științe Agricole și Medicina Veterinară „Ion Ionescu de la Brad”, Iași, RO Eco-procedee de recuperare a unor antioxidanți din materia și deșeuri vegetale
24 Iunie – 24 Iulie 2013	Stagiu din cadrul proiectului internațional AUF BECO- 2012-53-U-56135FT205 Universitatea de Științe Agricole și Medicina Veterinară „Ion Ionescu de la Brad”, Iași, RO Pregătirea și perfecționarea analizei moderne a compușilor chimici din produsele agro-alimentare de origine vegetală.
Octombrie 2011 - Mai 2012	Cursuri de perfecționare, UTM Psihopedagogie

Ianuarie - Mai 1997

Domeniul de activitate științifică

Participarea la proiecte de cercetare-dezvoltare, inovare și transfer tehnologic:

Participări la foruri științifice naționale și internaționale

Cursuri de perfecționare, UTM
Bazele tehnologiei și măiestriei pedagogice
2. Științe inginerești și tehnologii,
253. Tehnologii în industria alimentară
specialitatea 253.01. Tehnologia produselor alimentare de origine vegetală (cu specificarea produselor și procedeelelor).
253.05. Procese și aparate în industria alimentară

Proiecte naționale-10:

19.80015.5007.232T Implementarea tehnologiei de prelucrare avansată a fructelor de măceș și altor fructe uscate pentru obținerea pudrelor cu valoarea biologică sporită în scopul utilizării lor în industria alimentară (2019-2020)

19.00208.1908.05 Obținerea și stabilizarea unor coloranți, antioxidanți și conservanți de origine vegetală pentru alimente funcționale (2019-2020).

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

18.51.07.01A/PS Diminuarea contaminării materiei prime și produselor alimentare cu microorganisme patogene, 2018-2020

15.817.02.30A Elaborari metodologice si tehnice pentru modernizarea tehnologiei de procesare a nucilor (*Juglans regia* L.) cu utilizarea componentelor biologic active in produse alimentare functionale, 2015- 2017

11.817.04.40 A Elaborarea metodelor de protejarea a lipidelor nucilor (*Juglans regia* L.) de degradări oxidative, 2012-2014.

053P Elaborarea procesului de uscare a strugurilor fără semințe (stafide) cu aplicarea curenților de frecvență supraînaltă (S.H.F.), 2009-2010

023P Elaborarea procesului de uscare a plantelor oleaginoase în câmpuri electromagnetice, 2008-2009

44.003P Tehnologii industriale de deshidratare a materialelor cu utilizarea câmpurilor electrofizice, 2006-2007

06.407.03.01P Perfecționarea procesului de deshidratare a legumelor de familia solonaceelor prin metodele electrofizice, 2006-2008

Proiecte internaționale -6:

2SOFT/1.2/83 "Intelligent valorisation of agro-food industrial wastes (IntelWastes), 2020-2022.

MECC-AUF Reduce the risks of chemical and microbiological contamination of food, 2020-2021.

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

COST CA Action CA15110 Harmonising standardisation strategies to increase efficiency and competitiveness of European life-science research (CHARME), 2018-2020.

16.80013.5107.22/Ro Substituirea aditivilor alimentari sintetici cu componenți bioactivi extrași din resurse naturale regenerabile, 2016-2018.

BECO- 2012-53-U-56135FT205. Formation de préparation et de perfectionnement à l'analyse moderne des composés chimiques bioactifs dans les produits agro-alimentaires d'origine végétale. AUF, 2013 - 2014.

International scientific conference Yesterday's heritage – implications for the development of tomorrow's sustainable society, ASM, February, 2021.

Conferința Științifico-Practică Națională „Inovația: factor al dezvoltării social-economice” ediția a V-a, Cahul, 17 decembrie 2020.

Târgul Internațional de Invenții și Inovații Alimentare "INOVALIMENT 2020", Ediția I, Ramâna, 23-27 noiembrie 2020.

VI International Scientific and Technical Conference TC-2020, Lutsk, Ukraine, June 2-4 2020.

Conferința „Zilele Academiei de Științe Tehnice din România”, 17-19 octombrie 2019.

Conferința EuroAliment-2019, Galați, septembrie 2019.

Simpozion francofon AUF/UDJG. Y-a-t-il besoin d'une nouvelle éducation nutritionnelle?,

Galați, România, 13-14 decembrie, 2018.
 Conferința Internațională, MTFI-2018. Chișinău, 18-20 octombrie 2018.
 Conference on Applied and Industrial Mathematics, CAIM-2018, 20-23 September 2018
 Colloque franco-roumain de chimie appliquee, CoFrRoCA-2018, 27-29 Juin 2018
 Conferința științifică internațională „Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”, Universitatea de Stat „B.P. Hașdeu” din Cahul, 7 iunie 2017.
 International Conference Biotechnologies, Present and Perspectives, 24th - 25th November 2017, Suceava, Romania.
 International Conference “Processes in Isotopes and Molecules”, Cluj-Napoca, Romania, 27-29 septembrie 2017
 Simpozion internațional EUROALIMENT-2017, Universitatea Dunărea de Jos, Galați, 7-8 septembrie, România
 CISA-2016, Conference Proceedings. Abstracts, Vasile Alecsandri University of Bacau, Romania, June 02-04 2016.
 8th International Congress Pigments in Food. Colored Food for Health Benefits. 28 June-01- July 2016, Cluj-Napoca, Romania.
 International Scientific Congress Soil and food resources for a healthy life, 22-24 October 2015, Iasi, Romania.
 The 9th edition of International Conference of Applied Sciences, CISA-2015, 04-06 June 2015, Bacau, Romania.
 Work-shop “L'extraction des composés phénoliques à partir de produits horticoles” USAMV, Iași, 8 mai 2015
 Conferința Internațională, MTFI-2014. Chișinău, 16-18 octombrie 2014.
 International Symposium “EuroAliment”, Galati, Romania, 3-5 octombrie 2013
 XX International Scientific and Technical Conference “Engineering and Technosphere of the XXI century”. September 16-21, 2013, Sevastopol.
 Conferința Internațională, MTFI-2012. Chișinău, 01-03 noiembrie 2012.

Date statistice privind lucrări publicate

Monografie-1, capitole în monografie -1, articole în reviste -40, materiale ale comunicărilor științifice-94, brevete de invenții-10, capitole în manual-3, lucrări metodice -9

Antrenarea în managementul cercetării și educației

Noiembrie 2019

Expert în procedura de depunere, evaluare, selecție și aprobarea propunerilor de acțiune COST.

Noiembrie 2018

Membru COST Action CA15110 „Harmonising standardisation strategies to increase efficiency and competitiveness of European life-science research (CHARME)”
 Membru supliant COST Action CA15136 „European network to advance carotenoid research and applications in agro-food and health (EUROCAROTEN)”

Decembrie 2005 - octombrie 2017

Prodecan pe activitatea științifică, UTM, FTMIA

PREMII ȘI DISTINCȚII

Diploma Guvernului al Republicii Moldova pentru succese remarcabile în domeniul cercetării și inovării, 2020.

Diploma de gradului II al Senatului UTM în domeniul de cercetare, 2019.

Salonul internațional al cercetării științifice, inovării și inventicii, PRO INVENT 2020, 18 - 20 noiembrie 2020. **Madalie de aur.**

Târgul de Invenții și Inovații Alimentare ”INOVALIMENT 2020”. Poster. Process for producing a functional curd cream. **Premiul I.**

The 12th edition of EuroInvent European Exhibition of Creativity and Innovation „EUROINVENT-2020” 21-23 May, 2020, Iași, România. **Bronze medal (2).**

International Specialized Exhibition ”Infolvent-2019”. **Silver medal, Gold medal & Award of excellence of the National Institute of Research and Development for the Chemical and Petrochemical Industry.**

The 23rd International Exhibition of Inventics ”INVENTICA 2019”. **Inventory Medal,**

Diploma of Merit, Diploma of Excellence of the Association of Food Industry Specialists, Romania.

European Exhibition of Creativity and Innovation „EUROINVENT-2019„ - **Gold medal and Award of Excellence of the Romanian Association of Pteridology; Bronze medal & Special Innovation Award from the Medical University of Bucharest.**

The 17th edition of the International Exhibition of Research, Innovations and Inventions PROINVENT-2019 – **Medal & 2 Diplomas of Excellence.**

The 22nd International Exhibition of Inventics “INVENTICA 2018” Iași – Romania – **Gold medal & Diploma of Excellence.**

The 16th edition of the International Exhibition of Research, Innovations and Inventions “PROINVENT-2018” - **Gold medal.**

COMPETENTE PERSONALE

Limbi maternе	Româna, Rusă				
	INTELEGERE		VORBIRE	SCRIERE	
Alte limbi străine cunoscute	Ascultare	Citire	Participare la conversație	Discurs oral	
Engleză	Bine	Bine	Bine	Bine	Bine
Franceză	Bine	Bine	Slab	Slab	Slab

Competențe informatice

- Windows
- AutoCAD
- MatLab
- LATEX

