

Rezumatul Tezei de doctorat

Teza de doctorat, intitulată "**Îmbunătățirea funcției antioxidante a unor uleiuri vegetale utilizate în procesarea alimentară prin adaos de preparate naturale bioactive**" este structurată pe 2 părți principale: **Partea I. Stadiul actual al cunoașterii și Partea a-II-a. Cercetări proprii.**

Cele 2 părți principale sunt precedate de **Introducere**, iar la finalul tezei sunt prezentate **concluziile generale, elementele de originalitate** ale studiului și **perspectivele de continuare a cercetărilor.**

Teza de doctorat, cu o componentă de **124 de pagini**, este structurată pe **5 capitole**, cuprinde **21 tabele** și **33 figuri** și beneficiază de aportul a **255 referințe bibliografice** de actualitate pentru tema de cercetare abordată. Teza include și lista lucrărilor științifice publicate pe parcursul studiilor doctorale, în domeniul topicului tezei.

INTRODUCERE

În această parte sunt prezentate următoarele aspecte: scopul tezei de doctorat; motivația alegerii temei de cercetare; importanța și actualitatea tematicii abordate; gradul de încadrare a temei în preocupările internaționale, naționale, regionale ale colectivului de cercetare; principalele obiective științifice propuse spre soluționare în cadrul cercetărilor proprii, precum și aprecieri asupra gradului de inovare ale cercetărilor realizate.

Scopul prezentei teze de doctorat, a constat în recuperarea, condiționarea și exploatarea potențialului bioactiv al subproduselor rezultate la procesarea murelor și afinelor pentru extracția sucului, în direcția obținerii unor preparate cu acțiune antioxidantă sub formă de extracte liofilizate care au fost investigate în scopul îmbunătățirii stabilității termo-oxidative a uleiului de floarea soarelui supus procesării la temperatură ridicată, specifică aplicațiilor termice alimentare. În funcție de efectul inhibitor dovedit, s-a evaluat potențialul extractelor liofilizate ca substituenți naturali ai antioxidantului sintetic BHT (butilhidroxitoluen).

Motivația alegerii temei de cercetare este susținută de faptul că subprodusele de procesare rezultate în urma extragerii sucului din mere și afine, constituite în principal din semințe și epicarp, reprezintă aproximativ 20-30% din cantitatea de fructe materie primă prelucrate. Prin urmare, anual, procesarea industrială a murelor și afinelor generează cantități mari de produse secundare care în lipsa unei eventuale exploatare sunt predispuse degradărilor enzimatică și microbiene și pot compromite siguranța mediului înconjurător. Aceste subproduse, disponibile în cantități considerabile, reprezintă un material sustenabil de extracție a substanțelor naturale bioactive, datorită conținutului ridicat de compuși valoroși cu proprietăți antioxidante. Proprietățile antioxidante ale subproduselor de procesare a murelor și afinelor, se datorează în special prezenței compușilor polifenolici, aceștia incluzând acizi fenolici și flavonoizi, precum flavonoli, flavanoli, flavonone, flavone și antociani. Cantitățile mari de substanțe bioactive din subprodusul rezultat în urma procesării industriale a murelor și afinelor, constituie premiza pentru substituirea antioxidantilor sintetici cu antioxidanți naturali.

Aditivarea uleiului de floarea soarelui cu extracte obținute din subprodusele de procesare a murelor și afinelor a avut ca scop îmbunătățirea stabilității termo-oxidative a acestuia în timpul încălzirii la temperatură înaltă. Utilizarea uleiului de floarea soarelui în procesarea alimentară reprezintă o opțiune convenabilă având în vedere compoziția sa bogată în acizi grași nesaturați și indicele termic ridicat. Cu toate acestea, utilizarea uleiului de floarea soarelui la scară largă, presupune costuri ridicate datorită nevoii de înlocuire după o durată relativ scurtă de utilizare ca urmare a oxidării lipidice. Oxidarea lipidică implică alterarea calității uleiurilor și afectarea parametrilor specifici, iar ulterior poate compromite chiar și siguranța produselor procesate. În acest context, această lucrare a avut ca obiectiv principal evaluarea potențialului subproduselor rezultate din procesarea murelor și afinelor, sub formă de extracte liofilizate, ca aditivi naturali cu acțiune antioxidantă în uleiul de floarea soarelui utilizat în procesarea alimentară și ca un potențial substituent al BHT-ului.

Perspectivile de utilizare a subproduselor de procesare a murelor și afinelor ca aditivi alimentari funcționali sunt atractive din punct de vedere economic, social și ecologic. Astfel, recuperarea și valorificarea subproduselor generate din procesarea industrială a murelor și afinelor reprezintă un subiect de mare interes atât pentru cercetători cât și pentru producătorii din industria uleiurilor vegetale.

Tematica abordată este de actualitate încadrându-se în trendurile globale de ultimă oră constând în identificarea unor surse noi, neconvenționale, de compuși naturali bioactivi cu proprietăți antioxidante și de valorificare a acestora în sectorul industrial. Recuperarea și valorificarea subproduselor rezultate în industria procesării fructelor beneficiază de o atenție sporită în contextul dezvoltării unei economii circulare. Exploatarea produselor secundare de procesare a fructelor de pădure reprezintă o formă durabilă în dezvoltarea sustenabilității alimentare contribuind în același timp la îmbunătățirea funcționalității și valorii nutritive a produselor alimentare. Subprodusele rezultate din procesarea murelor și afinelor în calitate de surse alternative de nutrienți și substanțe bioactive, pot susține cererea globală de alimente funcționale.

De asemenea, s-a evidențiat un interes crescut în ceea ce privește formularea și oferirea unor soluții viabile pentru îmbunătățirea și optimizarea tehnologiei de obținere a uleiurilor vegetale, în vederea producerii unor uleiuri îmbogățite în antioxidanți care să prezinte o stabilitate oxidativă superioară comparativ cu uleiurile obținute prin metoda clasică, prin aditivare cu antioxidanți de sinteză. Antioxidanții naturali reprezintă alternativa sănătoasă la controversații antioxidanți sintetici utilizați până în prezent pe scară largă pentru a inhiba deteriorarea oxidativă a uleiurilor vegetale. Cantitățile mari de subproduse vegetale generate an de an în urma prelucrării industriale a fructelor, pot crea probleme pentru mediul înconjurător cu implicații economice, datorită sensibilității lor la degradarea microbiană și enzimatică. Din acest motiv, recuperarea și valorificarea compușilor naturali din subprodusele de procesare a fructelor de pădure soluționează o problemă actuală de mediu și oferă o strategie productivă în inhibarea termo-oxidării uleiurilor vegetale utilizate în procesarea alimentară. Recuperarea eficientă a compușilor naturali bioactivi din subprodusele de procesare a murelor și afinelor, precum și implementarea lor în producția industrială în domeniul alimentar, farmaceutic și cosmetic, contribuie la dezvoltarea unor produse inovative cu funcționalitate îmbunătățită.

Tematica aleasă se încadrează în preocupările internaționale, naționale, regionale ținând cont de faptul că descompunerea deșeurilor alimentare și a produselor secundare vegetale constituie una dintre cele mai mari surse de emisii de gaze cu efect de seră. Excluderea din lanțul de producție al subproduselor de procesare a materialului vegetal, poate avea implicații economice, afectând la nivel financiar producătorii din sectorul agricol, precum și consumatorii. În consecință, valorificarea subproduselor agricole contribuie ca suport economic pentru fermieri și consumatori facilitând în același timp creșterea sustenabilității alimentare și reducerea riscului alimentar.

Valorificarea subproduselor de procesare a fructelor de pădure reprezintă un domeniu care a luat amploare în ultimii ani. Produsele secundare rezultate în urma extragerii sucului din fructele de pădure, au fost recuperate și reintegrate în procesul de fabricație a unor produse aparținând diverselor sectoare industriale, precum cel alimentar, cosmetic și farmaceutic. Datorită conținutului lor ridicat în compuși bioactivi, până în prezent, subprodusele rezultate din procesarea fructelor de pădure au fost valorificate în următoarele direcții:

- obținerea unor suplimente nutritive destinate completării dietei cotidiene pentru asigurarea necesarului zilnic de macro și micronutrienți (vitamine și minerale);
- realizarea unor produse alimentare fortificate cum este cazul unor sucuri, jeleuri, iaurturi, produse din carne, etc;
- utilizarea ca vectori cu caracter antioxidant, antimicrobian, antibacterian și antifungic;
- adăugarea în procesul tehnologic de obținere a unor produse cosmetice și farmaceutice;
- fabricarea unor produse derivate complexe cu valoare adăugată, precum extractele bogate în compuși bioactivi cu proprietăți antioxidante;
- încorporarea în rețeta de fabricație a unor produse alimentare cu rolul de colorant alimentar.

Datele cu privire la valorificarea subproduselor de procesare a fructelor de pădure pe plan național și internațional sunt limitate. Posibilitatea de exploatare a produselor secundare rezultate în urma extragerii sucului din mure și afine în direcția dezvoltării de produse alimentare cu valoare adăugată, constituie un motiv suficient pentru investigarea oportunităților de valorificare a potențialului bioactiv al acestora, ca antioxidanți naturali, în vederea îmbunătățirii stabilității termo-oxidative a uleiului de floarea soarelui.

Produsele secundare rezultate din procesarea fructelelor de pădure, au fost încorporate într-o serie largă de alimente, fie sub formă integrală sau brută, fie condiționate sub formă de pudră sau extract, însă adăugarea lor la uleiurile vegetale în vederea creșterii stabilității termice se află într-un stadiu incipient. Cercetări recente au relevat faptul că există oportunități încă neexploatate de valorificare a produselor secundare rezultate din procesarea

industrială a fructelor de pădure, ca ingrediente valoroase cu potențial bioactiv ridicat, în vederea dezvoltării unor produse alimentare noi, cu funcționalitate superioară, ceea ce clasifică acest material ca fiind ideal pentru investigarea posibilității de utilizare în direcția inhibării proceselor de degradare termo-oxidativă dezvoltate în uleiul de floarea soarelui utilizat în diverse aplicații termice alimentare.

Datorită conținutului ridicat de umiditate 50-54%, subprodusele de procesare a murelor și afinelor rezultate în urma extragerii sucului, prezintă o stabilitate microbiologică și fizico-chimică redusă. Acest aspect impune o perioadă de valorificare limitată, a cărei durată poate fi extinsă prin condiționare la parametrii controlați. Condiționarea prevede o uscare convectivă la temperatură moderată pentru conservarea potențialului bioactiv care riscă să se piardă prin expunere la o temperatură ridicată. Condiționarea permite păstrarea principiilor active și prelungirea perioadei de exploatare a subproduselor de origine vegetală în vederea unei valorificări ulterioare a acestora în dezvoltarea unor produse alimentare cu funcționalitate superioară.

Se observă un interes progresiv în această direcție atât pe plan național și la scară globală, cât și la nivelul departamentului de cercetare al Facultății de Inginerie Alimentară din cadrul Universității de Științele Vieții "Regele Mihai I" din Timișoara. Valorificarea subproduselor obținute în urma prelucrării agroindustriale ajută la promovarea unei economii circulare, fundamentată pe reciclare-recuperare, versatilitate și adaptabilitate oferind soluții sustenabile la probleme actuale.

Motivația cercetărilor desfășurate în cadrul tezei de doctorat s-a bazat pe faptul că, până în momentul de față, studiile privind exploatarea ulterioară a subproduselor provenite din procesarea fructelor de pădure ca sursă alternativă de substanțe bioactive cu potențial antioxidant ridicat, sunt limitate. Implementarea produselor secundare ca aditivi naturali în vederea îmbunătățirii stabilității termo-oxidative a uleiurilor utilizate în procesarea alimentară, reprezintă un segment insuficient investigat.

Suplimentarea uleiului de floarea soarelui cu doze de extract liofilizat obținut din subprodusele de procesare a murelor și afinelor, contribuie la încetinirea degradării termo-oxidative și asigură o durată de utilizare prelungită a uleiurilor supuse prelucrării termice. Efectul extractelor investigate asupra stabilității oxidative a uleiurilor vegetale este condiționat de concentrația dozei aplicate.

Caracterul inovativ al cercetărilor efectuate rezultă din proiectarea unui ulei vegetal cu funcție antioxidantă îmbunătățită, fără a altera caracteristicile senzoriale specifice produsului, prin suplimentarea cu extracte provenite din subprodusele de procesare a murelor și afinelor, cu scopul de a valorifica potențialul bioactiv al deșeurilor rezultate din activitatea industriei agroalimentare. Ideea exploatării subproduselor vegetale prin obținerea unor extracte cu potențial bioactiv, puternic antioxidant, și adăugarea lor la uleiurile utilizate în procesarea termică a alimentelor, are un impact pozitiv asupra mediului înconjurător. Efectul ecologic constă în eliminarea reziduurilor produse în urma prelucrării murelor și afinelor, iar procesul de valorificare și implementare a acestora în lanțul alimentar se realizează cu costuri reduse.

Subiectul tratat în teza de doctorat corespunde unui concept actual din punct de vedere ecologic, financiar și economic printr-o mobilizare inovativă în sectorul industrial. O economie competitivă și modernă presupune o economie circulară eficientă, iar valorificarea diverselor subproduse vegetale rezultate în urma prelucrării industriale prin aplicarea lor în dezvoltarea unor produse cu funcționalitate îmbunătățită, se încadrează perfect în acest domeniu.

Principalele obiective propuse spre soluționare în cadrul cercetării științifice:

- Condiționarea subproduselor rezultate în urma extragerii sucului de mure și afine pentru asigurarea stabilității microbiologice, biochimice și chimice a acestora în vederea conservării potențialului bioactiv;
- Extracția compușilor bioactivi din subprodusele condiționate și obținerea unor preparate cu acțiune antioxidantă sub formă de extracte liofilizate;
- Investigarea proprietăților antioxidante ale fructelor materie primă, fracțiunilor lor de procesare (suc și subproduse brute), subproduselor condiționate și extractelor liofilizate obținute;
- Evaluarea potențialului extractelor liofilizate obținute din subprodusele de procesare a murelor și afinelor, de a îmbunătăți stabilitatea termo-oxidativă a uleiului de floarea soarelui supus procesării la temperaturi ridicate, specifice aplicațiilor termice alimentare;
- Evaluarea potențialului extractelor liofilizate ca substituenți naturali ai antioxidantului sintetic butilhidroxitoluen, în funcție de efectul inhibitor dovedit.

Cercetările desfășurate în cadrul tezei de doctorat urmăresc dezvoltarea unor formule de ulei de floarea

soarelui, cu stabilitate termo-oxidativă îmbunătățită, fără adaos de antioxidanți sintetici, prin încorporarea în acesta a extractelor liofilizate obținute din subprodusele de procesare a murelor și afinelor.

PARTEA I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII

Această parte cuprinde două capitole: **1. Uleiurile vegetale și stresul termo-oxidativ** și **2. Surse neconvenționale pentru obținerea preparatelor naturale cu acțiune antioxidantă.**

În această parte este prezentat rolul uleiurilor în nutriția umană și procesarea alimentară, structura și caracteristicile fizico-chimice a uleiului de floarea soarelui, stresul termo-oxidativ și mecanismul oxidării lipidice, precum și perspective privind întârzierea degradării oxidative. De asemenea, această parte cuprinde și prezentarea unor surse naturale bogate în compuși bioactivi cu acțiune antioxidantă urmărind anumite aspecte generale, compoziția chimică, funcționalitatea și valorificarea în industria alimentară, precum și oportunitatea exploatarea subproduselor agro-industriale ca surse alternative de antioxidanți naturali. Potențialul antioxidant al murelor și afinelor ca surse naturale bogate în compuși bioactivi este de asemenea prezentat în secțiunea antioxidanți naturali din fructele de pădure.

PARTEA a-II-a. CERCETĂRI PROPRII

Această parte cuprinde cercetările desfășurate pe parcursul anilor de studiu doctoral și prezintă rezultatele înregistrate în urma investigațiilor proprii. Partea a II-a este structurată pe 3 capitole (3-5).

Cercetările realizate în **Capitolul 3**, intitulat "**Prelucrarea murelor și afinelor, condiționarea subproduselor brute derivate și obținerea preparatelor cu acțiune antioxidantă**" prezintă fructele materie primă, procesul de prelucrare a acestora în vederea obținerii sucului, condiționarea subproduselor brute de procesare cât și obținerea unor preparate cu acțiune antioxidantă sub formă de extracte liofilizate. De asemenea, sunt caracterizate sub aspectul proprietăților antioxidante fructele materie primă, principalele fracțiuni obținute în procesul de obținere a sucului (suc și subproduse brute), subprodusele condiționate, precum și extractele liofilizate obținute din subprodusele condiționate. Este investigat și modul în care condiționarea subproduselor, dar și zona de origine, influențează proprietățile antioxidante. Prin condiționarea subproduselor de procesare a murelor și afinelor se urmărește asigurarea stabilității acestora sub aspect microbiologic, biochimic și chimic în vederea conservării potențialului bioactiv, iar prin obținerea unor preparate bogate în compuși bioactivi sub formă de extracte liofilizate se urmărește recuperarea și exploatarea potențialului funcțional al acestora în vederea valorificării ulterioare pentru îmbunătățirea funcției antioxidante a uleiului de floarea soarelui supus procesării termice la temperatură ridicată, scopul final fiind obținerea unei stabilități termo-oxidative superioare.

Acest capitol tratează următoarele aspecte:

- (1) determinarea caracteristicilor antioxidante ale murelor, afinelor și fracțiunilor lor de procesare (suc și produse secundare brute) în ceea ce privește conținutul de acid ascorbic, conținutul total de polifenoli, activitatea antioxidantă și profilul compușilor polifenolici;
- (2) condiționarea prin uscarea convectivă a subproduselor brute de procesare a murelor și afinelor și determinarea impactului condiționării asupra caracteristicilor antioxidante a acestora, urmărind în același timp și influența zonei de origine, din perspectivă climatică, asupra însușirilor antioxidante evaluate;
- (3) valorificarea subproduselor condiționate în scopul obținerii unor preparate bogate în compuși bioactivi sub formă de extracte liofilizate și investigarea caracteristicilor antioxidante ale acestora.

Obiectivele propuse pentru soluționare în acest capitol sunt:

- prezentarea materialului vegetal investigat: informații despre condițiile de recoltare, depozitare și prelucrare, date privind regiunile de recoltare, parametrii geografici și climatici care pot influența conținutul de substanțe bioactive și o prezentare comparativă a unor aspecte fizice;

- condiționarea subproduselor brute rezultate în urma prelucrării murelor și afinelor prin uscare convectivă în condiții de timp și temperatură controlate în vederea conservării potențialului funcțional;
- obținerea preparatelor bogate în principii bioactive din subprodusele condiționate: prepararea extractelor hidroalcoolice cu acțiune antioxidantă, urmată de concentrarea sub vid și liofilizarea extractelor obținute în vederea aplicării ulterioare la uleiul de floarea soarelui utilizat în procesarea termică alimentară;
- investigarea proprietăților bioactive ale fructelor materie primă și a fracțiunilor lor de procesare (suc și subproduse brute) sub aspectul conținutului de acid ascorbic, conținut total de polifenoli, activitate antioxidantă și profilul compușilor polifenolici;
- evaluarea impactului condiționării subproduselor brute prin uscare convectivă asupra caracteristicilor antioxidante ale acestora prin determinarea conținutului de acid ascorbic, a activității antioxidante, a conținutului total de polifenoli și identificarea compușilor polifenolici individuali;
- investigarea caracteristicilor antioxidante ale extractelor liofilizate obținute din subprodusele de procesare a murelor și afinelor prin determinarea activității antioxidante, a conținutului total de polifenoli și identificarea compușilor polifenolici individuali.

Datele derivate din aceste cercetări pun la dispoziție informații importante despre mure, afine și fracțiunile lor de procesare, utile pentru exploatarea ulterioară a acestora în diferite aplicații alimentare, ca ingrediente cu valoare adăugată.

Pentru investigațiile din cadrul acestui capitol au fost recoltate manual, în stadiu de maturitate completă, mure (*Rubus fruticosus L.*) și afine (*Vaccinium myrtillus L.*) provenite din flora spontană a României. Fiecare specie de fruct a fost prelevată din două regiuni diferite: murele din Păltiniș (județul Sibiu) și Zugău (județul Arad) iar afinele din Arieșeni (județul Alba) și Păltiniș (județul Sibiu).

Raționamentul care a stat la baza selectării regiunilor de origine a constat în alternativa de investigare a caracteristicilor antioxidante ale fructelor și fracțiunilor adiacente de procesare, atât intraspecific (în cadrul aceleiași specii de fruct) provenite din regiuni diferite pentru a determina impactul zonei, cât și interspecific (între specii diferite, mure versus afine) provenite din aceeași regiune (Păltiniș), pentru a identifica cel mai bogat fruct dintre cele investigate, în principii bioactive.

În raport cu specia (mure/afine) și locul de origine (Zugău/Păltiniș/Arieșeni), fructele și fracțiunile lor de procesare (produsele secundare brute, produsele secundare condiționate și sucurile) au fost notate astfel: pentru mure (MZ, PsMZ, PscMZ, SMZ, respectiv MP, PsMP, PscMP, SMP) iar pentru afine (AP, PsAP, PscAP, SAP, respectiv AA, PsAA, PscAA, SAA). Analog, extractele liofilizate au fost notate ca EPscMZ, EPscMP, EPscAP, EPscAA.

În urma studiilor efectuate s-a constatat că atât murele și afinele, cât și fracțiunile rezultate ca urmare a procesării acestora, dar și extractele liofilizate obținute din subprodusele de procesare, se caracterizează printr-un conținut ridicat de compuși bioactivi cu acțiune antioxidantă. Condiționarea subproduselor prin uscare convectivă la 60°C pentru 12 ore a constituit o tehnică eficientă în conservarea caracteristicilor bioactive ale acestora.

Aspectele investigate au dovedit faptul că afinele, fracțiunile lor de procesare și extractele liofilizate adiacente, prezintă un potențial bioactiv mai ridicat comparativ cu corespondentele din mure. Excepție a fost concentrația acidului ascorbic care a fost mai ridicată la probele investigate provenite din mure. De asemenea, s-a înregistrat un potențial antioxidant mai ridicat la probele provenite din regiuni cu un climat mai blând, caracterizat de precipitații moderate și temperaturi mai ridicate. Datele înregistrate justifică exploatarea subproduselor de procesare a murelor și afinelor ca material valoros în dezvoltarea unor alimente cu caracteristici îmbunătățite, precum și utilizarea lor ca antioxidanți naturali.

Cercetările efectuate în cadrul **Capitolului 4**, intitulat "**Valorificarea extractelor liofilizate obținute din subprodusele de procesare a murelor ca antioxidanți naturali la îmbunătățirea stabilității termo-oxidative a uleiului de floarea soarelui**" au avut ca scop evaluarea eficienței extractelor liofilizate obținute din subprodusele de procesare a murelor, în limitarea oxidării lipidice cauzată de expunerea uleiului de floarea soarelui la temperatura ridicată.

În acest sens, au fost tratate două aspecte:

- (1) evaluarea efectului inhibitor al extractelor liofilizate obținute din subprodusele de procesare a murelor, asupra

- termo-oxidării uleiul de floarea soarelui supus tratamentului termic, comparativ cu butilhidroxitoluenul (BHT);
- (2) stabilirea celui mai eficient extract pentru inhibarea degradării termo-oxidative evidențiind impactul speciei și al regiunii de origine asupra atributelor antioxidante.

Obiective:

- monitorizarea progresului degradării termo-oxidative a uleiului de floarea soarelui aditivat cu extracte liofilizate obținute din subprodusele de procesare a murelor și BHT, cu ajutorul indicilor specifici: indicele de peroxid (PV), inhibarea oxidării (IO), indicele de *p*-anisidină (*p*-AV), oxidarea totală (TOTOX), valoarea acidului tiobarbituric (TBA);
- determinarea impactului aditivării uleiului de floarea soarelui cu diferite doze de extracte liofilizate (200, 500, 800 ppm), comparativ cu BHT aplicat la o doză de 200 ppm, asupra stabilității termo-oxidative după 3, 6, 9 și 12 ore de încălzire convectivă la 180°C;
- stabilirea celui mai eficient extract și al nivelului de concentrație optim pentru obținerea unui răspuns maxim în inhibarea degradării termo-oxidative;
- evaluarea potențialului extractelor liofilizate obținute din subprodusele de procesare a murelor, ca substituenți naturali ai BHT-ului, în funcție de efectul inhibitor dovedit.

Datele obținute în urma acestor investigații oferă informații importante pentru stabilirea unei strategii fezabile de abordare a problemei termo-oxidării uleiurilor vegetale utilizate în diverse aplicații alimentare, în ceea ce privește dozele specifice de extract liofilizat obținut din subprodusele de procesare a murelor, recomandate pentru a asigura cel mai puternic răspuns inhibitor posibil pentru a înlocui antioxidantul sintetic BHT cu antioxidanți naturali.

Cercetările efectuate în cadrul **Capitolului 5**, intitulat "*Valorificarea extractelor liofilizate obținute din subprodusele de procesare a afinelor ca antioxidanți naturali la îmbunătățirea stabilității termo-oxidative a uleiului de floarea soarelui*" au avut drept scop evaluarea eficienței extractelor liofilizate obținute din subprodusele de procesare a afinelor, în limitarea oxidării lipidice cauzată de expunerea uleiului de floarea soarelui la temperatură ridicată.

În acest sens, au fost tratate două aspecte:

- (1) evaluarea efectului inhibitor al extractelor liofilizate obținute din subprodusele de procesare a afinelor, asupra termo-oxidării uleiul de floarea soarelui supus tratamentului termic, comparativ cu hidroxitoluenul butilat (BHT);
- (2) stabilirea celui mai eficient extract pentru inhibarea degradării termo-oxidative evidențiind impactul speciei și al regiunii de origine asupra atributelor antioxidante.

Obiective:

- monitorizarea progresului degradării termo-oxidative a uleiului de floarea soarelui aditivat cu extracte liofilizate obținute din subprodusele de procesare a afinelor și BHT, cu ajutorul indicilor specifici: indicele de peroxid (PV), inhibarea oxidării (IO), indicele de *p*-anisidină (*p*-AV), oxidarea totală (TOTOX), valoarea acidului tiobarbituric (TBA);
- determinarea impactului aditivării uleiului de floarea soarelui cu diferite doze de extracte liofilizate (200, 500, 800 ppm), comparativ cu BHT aplicat la o doză de 200 ppm, asupra stabilității termo-oxidative după 3, 6, 9 și 12 ore de încălzire convectivă la 180°C;
- stabilirea celui mai eficient extract și al nivelului de concentrație optim pentru obținerea unui răspuns maxim în inhibarea degradării termo-oxidative;
- evaluarea potențialului extractelor liofilizate obținute din subprodusele de procesare a afinelor, ca substituenți naturali ai BHT-ului, în funcție de efectul inhibitor dovedit.

Rezultatele obținute oferă informații utile privind stabilirea dozelor specifice de extract liofilizat obținut din subprodusele rezultate după procesarea afinelor, pentru a asigura un răspuns inhibitor cât mai intens în vederea substituirii antioxidantului sintetic BHT cu antioxidanți naturali. Aceste rezultate pot fi integrate într-o strategie de

îmbunătățire a stabilității oxidative a uleiurilor vegetale supuse stresului termic.

III. CONCLUZII GENERALE

Investigațiile proprii efectuate în această lucrare au contribuit la realizarea obiectivelor enunțate anterior. Concluziile generale stabilite pe baza rezultatelor înregistrate au fost:

Referitor la caracteristicile antioxidante ale murelor, afinelor și fracțiunilor lor de procesare:

- Atât fructele luate în studiu, cât și fracțiunile rezultate la procesarea acestora, sucul și subprodusele, se caracterizează printr-un conținut ridicat de compuși bioactivi cu acțiune antioxidantă;
- Conținutul în acid ascorbic a fost mai ridicat în mure și fracțiunile derivate din acestea (subprodus brut, subprodus condiționat și suc) comparativ cu probele corespondente din afine, provenite din aceeași regiune;
- S-a înregistrat un conținut mai mare de polifenoli totali în probele de afine și fracțiunile adiacente, comparativ cu probele de murele și fracțiunile derivate din acestea;
- Determinarea activității antioxidante a relevat un grad de inhibiție al radicalilor liberi DPPH mai ridicat în cazul afinelor și fracțiunile lor de procesare comparativ cu omoloagele lor derivate din mure;
- Între conținutul total de polifenoli și activitatea antioxidantă s-a stabilit o corelație pozitivă care indică faptul că polifenolii sunt direct răspunzători de activitatea antioxidantă;
- Analiza cromatografică a dezvăluit prezența acizilor fenolici Ap-C, AC, AR, AV, AG și AS și a altor compuși polifenolici precum R, Q, C, Ch și PC. Din profilul polifenolic identificat, PC a fost detectat în cea mai mare cantitate în toate probele investigate;
- În urma investigațiilor efectuate asupra proprietăților bioactive, afinele și fracțiunile lor derivate au dovedit un potențial antioxidant mai ridicat comparativ cu probele corespondente de la mure, excepție fiind doar conținutul de acid ascorbic, pentru care murele au prezentat valori mai ridicate;
- În urma prelucrării murelor și afinelor prin extragerea sucului, o mare parte din compușii bioactivi sunt reținuți în subprodusele de procesare. Această constatare susține valorificarea ulterioară a produselor secundare ca ingrediente valoroase în dezvoltarea unor produse alimentare cu caracteristici îmbunătățite și ca surse alternative de antioxidanți naturali.

Referitor la impactul speciei și a zonei de proveniență a fructelor asupra potențialului bioactiv:

- Analiza cromatografică a relevat faptul că, compușii polifenolici sunt distribuiți diferit în probele de mure și cele de afine, unii compuși fiind detectați în cantitate mai ridicată în probele de mure, în timp ce alții polifenoli au fost identificați în cantitate mai mare în probele de afine;
- Compușii polifenolici sunt concentrați diferit în probele aparținând aceleiași specii de fruct (mure/afine) dar provenite din regiuni diferite. Unii compuși se formează preponderent într-un climat mai blând caracterizat de precipitații moderate și temperaturi mai ridicate pe tot parcursul anului, în timp ce alții se formează într-un climat cu precipitații abundente și temperaturi mai scăzute;
- Investigațiile asupra conținutului de acid ascorbic, conținutului total de polifenoli și a activității antioxidante au dezvăluit un potențial bioactiv mai ridicat în probele din regiunile cu climat moderat fapt care a condus la formularea ipotezei conform căreia climatul specific altitudinilor înalte nu este în general favorabil atributelor antioxidante.

Referitor la eficiența procesului de condiționare a subproduselor brute prin uscare convectivă:

- Condiționarea produselor secundare rezultate în urma procesării murelor și afinelor, prin uscare convectivă în condițiile stabilite (temperatura de 60°C, timp de 12 ore: 6 ore pe zi, două zile consecutive), a condus la reducerea umidității sub 4%, asigurând stabilitatea microbiologică și biochimică a acestora;
- Rezultatele obținute relevă faptul că uscarea la temperatura de 60°C a subproduselor brute de procesare a murelor și afinelor determină conservarea într-o proporție semnificativă a potențialul bioactiv al acestora. Singurul inconvenient al uscării subproduselor la temperatura de 60°C a constat în durata prelungită a procesului de condiționare;

- Condiționarea subproduselor de procesare a murelor și afinelor, prin uscare convectivă la 60°C pentru 12 ore, reprezintă o tehnică eficientă, recomandată pentru limitarea degradării microbiene și conservarea potențialului bioactiv.

Referitor la modul în care procesul de condiționare influențează potențialul antioxidant al subproduselor de mure și afine:

- Condiționarea subproduselor de procesare a murelor și afinelor, a permis prelungirea perioadei de exploatare fără deprecierea semnificativă a proprietăților antioxidante;
- Rata de retenție a acidului ascorbic în subprodusele condiționate comparativ cu subprodusele brute, a fost ridicată, aproximativ 70%, ceea ce demonstrează că doar o mică cantitate din vitamina C este distrusă în procesul de condiționare;
- Din conținutul total de polifenoli, în urma condiționării s-a păstrat 86% în PscMZ și 77% în PscMP, respectiv 93% în PscAA și 91% în PscAP, fapt care dovedește stabilitatea crescută a polifenolilor față de expunerea prelungită la o temperatură moderată;
- În cadrul activității antioxidante, condiționarea subproduselor a determinat o scădere redusă a procentului de inhibiție a radicalilor liberi DPPH, 9-16%;
- Pierderile înregistrare în conținutul de compuși polifenolici individuali, ca urmare a condiționării produselor secundare brute, a dezvăluit sensibilitatea distinctă a acestora ca urmare a expunerii la temperatura de 60°C;
- Deși o parte din atributele bioactive ale subproduselor investigate s-au depreciat prin uscare, acestea încă reprezintă o sursă valoroasă de compuși cu proprietăți antioxidante.

Referitor la caracteristicile antioxidante ale extractelor liofilizate obținute din subprodusele condiționate provenite din mure și afine:

- Umiditatea reziduală a extractelor liofilizate a prezentat valori sub 4%, ceea ce asigură stabilitatea microbiologică și biochimică a acestora;
- Extractele liofilizate au prezentat un conținut ridicat în compuși bioactivi și proprietăți antioxidante relevante, ceea ce le recomandă pentru utilizarea ca antioxidanți naturali.

Referitor la impactul suplimentării uleiului de floarea soarelui supus tratamentului termic cu BHT, respectiv cu extracte liofilizate obținute din subproduse de la procesarea murelor și afinelor, asupra stabilității termo-oxidative:

- Extractele liofilizate obținute din subproduse de la procesarea murelor și afinelor au demonstrat un puternic efect inhibitor atât în stadiile inițiale, cât și în fazele târzii ale oxidării uleiului de floarea soarelui supus unui tratament termic prelungit;
- Aditivarea uleiului de floarea soarelui supus încălzirii la 180°C până la 12 ore, cu diverse doze de extracte liofilizate și 200 ppm BHT, a condus la creșterea stabilității termo-oxidative;
- Eficiența extractelor liofilizate în inhibarea oxidării primare și secundare, a fost corelată în mod direct cu nivelul de extract aplicat;
- Suplimentarea probelor de ulei cu o concentrație de 500 ppm extract liofilizat, a determinat un efect inhibitor comparabil cu cel obținut prin aditivarea cu 200 ppm BHT, în timp ce într-o doză de 200 ppm, extractele liofilizate au indus un răspuns antioxidant mai scăzut decât BHT. Toate extractele liofilizate investigate, adăugate la nivelul de 800 ppm, au contribuit la creșterea stabilității termo-oxidative a uleiului de floarea soarelui, într-un grad superior BHT-ului;
- Pe parcursul întregului interval de încălzire, suplimentarea probelor de ulei cu orice doză de extract, nu a prezentat nici un efect prooxidativ;
- S-a remarcat o corelație directă între creșterea valorii TBA și rata de descompunere a produșilor primari de oxidare, a hidroperoxidilor, în procesul de formare a produșilor secundari de oxidare, aldehide și cetone;
- Legat de impactul speciei asupra capacității extractului liofilizat de a inhiba degradarea termo-oxidativă în uleiul de floarea soarelui, s-a observat că extractele liofilizate obținute din subprodusele de procesare a afinelor au fost mai eficiente comparativ cu corespondentele lor obținute din subproduse de procesare a murelor;

- În ceea ce privește impactul zonei de origine asupra îmbunătățirii funcției antioxidante a uleiului de floarea soarelui supus tratamentului termic, s-a remarcat faptul că extractele rezultate din subproduse aparținând fructelor din regiunile cu temperaturi mai ridicate și regim moderat de precipitații au fost mult mai eficiente comparativ cu cele din regiunile cu un climat mai aspru;
- Potențialul antioxidant al extractelor liofilizate a fost strâns legat de prezența substanțelor bioactive, respectiv de conținutul de compuși polifenolici.

Datele rezultate în urma cercetărilor proprii efectuate prezintă importanță practică dar și valoare științifică, contribuind la extinderea perspectivelor de valorificare a produselor secundare obținute în urma procesării fructelor de pădure prin extragerea sucului. Disponibile în cantități mari, ușor accesibile și cu costuri reduse, subprodusele vegetale reprezintă o sursă naturală sustenabilă bogată în compuși fitochimici, care poate fi exploatată pentru obținerea unor preparate cu acțiune antioxidantă având potențialul de a îmbunătăți stabilitatea oxidativă a uleiului de floarea soarelui.

Contribuțiile proprii cuprind noi perspective de valorificare ale subproduselor de procesare a murelor și afinelor sub formă de extract liofilizat, ca potențiali substituenți ai butilhidroxitoluenului în uleiul de floarea soarelui utilizat în procesarea alimentară în vederea creșterii stabilității termo-oxidative.

Cuantificarea integrală a datelor obținute în prezenta teză de doctorat, contribuie la extinderea cunoașterii privind posibilitatea aplicării extractelor liofilizate obținute din produsele secundare rezultate la procesarea murelor și afinelor în vederea îmbunătățirii funcției antioxidante a uleiurilor vegetale prelucrate termic, ca soluție fezabilă și viabilă din punct de vedere economic și funcțional.

IV. ELEMENTE DE ORIGINALITATE ȘI PERSPECTIVE DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR

Originalitatea și caracterul inovativ al prezentei teze de doctorat derivă din următoarele aspecte:

- Furnizarea de dovezi solide referitor la proprietățile antioxidante ale subproduselor de procesare a murelor și afinelor;
- Cercetările cu privire la modul în care condiționarea influențează caracterul antioxidant al produselor secundare rezultate din procesarea murelor și afinelor, contribuie la extinderea cunoștințelor legate de stabilitatea compușilor polifenolici în raport cu parametrii de condiționare în vederea conservării potențialului bioactiv;
- Studiile comparative referitoare la proprietățile bioactive ale subproduselor provenite din mure și afine, oferă date noi cu privire la potențialul antioxidant deținut de acestea pentru o valorificare ulterioară fezabilă în diverse aplicații alimentare;
- Investigarea modului în care zona de origine sub aspect climatic influențează proprietățile antioxidante, furnizează noi informații cu privire la regiunea cea mai potrivită din punct de vedere meteorologic pentru obținerea unor fructe și fracțiuni derivate cu potențial bioactiv ridicat;
- Demonstrarea faptului că activitatea antioxidantă a subproduselor de procesare a murelor și afinelor este puternic corelată cu conținutul lor în compuși polifenolici;
- Exploatarea potențialului bioactiv al subproduselor de procesare a murelor și afinelor sub formă de extract liofilizat prin aplicarea în uleiul de floarea soarelui pentru obținerea unei stabilități termo-oxidative îmbunătățite;
- Evaluarea progresului degradării termo-oxidative în probele de ulei de floarea soarelui aditivat, a permis selectarea celui mai relevant extract, precum și a dozei optime, în vederea obținerii unui răspuns inhibitor cât mai eficient;
- O abordare nouă privind procedura de stabilire a dozelor optime de extracte liofilizate încorporate în uleiul de floarea soarelui supus încălzirii, pentru a obține un efect inhibitor față de degradarea termo-oxidativă similar cu cel a BHT-ului;
- Propunerea unei direcții noi de valorificare a subproduselor de procesare a murelor și afinelor prin includerea

acestora sub formă de extract liofilizat în obținerea uleiului de floarea soarelui cu stabilitate termică îmbunătățită;

- Evidențierea posibilității de substituire a BHT-ului aditivat la uleiurile vegetale, cu extracte liofilizate obținute din subprodusele de procesare a murelor și afinelor, care asigură un nivel de compuși polifenolici totali ridicat;
- Demonstrarea eficacității extractelor liofilizate obținute din subprodusele de procesare a murelor și afinelor pentru înlocuirea BHT-ului, datorită potențialului antioxidant ridicat și promovarea utilizării lor ca aditivi naturali în întârzierea și limitarea proceselor de degradare oxidativă inițiate în uleiul de floarea soarelui supus procesării termice alimentare;
- Oferirea de informații relevante referitoare la corelațiile dintre conținutul de compuși bioactivi ai subproduselor investigate și stabilitatea oxidativă a uleiului de floarea soarelui.

Direcții de continuare a cercetărilor:

- Extinderea unor cercetări corespondente pentru produse secundare obținute în urma prelucrării industriale a unor materii prime de natură vegetală, diferite de cele investigate în acest studiu;
- Dezvoltarea unor studii noi privind evaluarea stabilității la procesarea termică, a compușilor bioactivi și a activității antioxidante a subproduselor de procesare a murelor și afinelor având ca obiectiv estimarea potențialului de aplicare în industria alimentară;
- Avansarea studiilor cu privire la exploatarea subproduselor rezultate din procesarea fructelor de pădure prin valorificarea lor în dezvoltarea unor extracte, preparate și compozite naturale noi, cu conținut îmbunătățit de compuși bioactivi pentru utilizarea ulterioară ca și antioxidanți naturali în industria alimentară;
- Evaluarea potențialului extractelor liofilizate obținute din subproduse de procesare a murelor și afinelor de a inhiba degradarea termo-oxidativă a altor tipuri de uleiuri vegetale utilizate în procesarea termică alimentară;
- Continuarea investigațiilor asupra progresului termo-oxidării în uleiurile suplimentate cu diverse doze de extracte liofilizate obținute din subprodusele de procesare a murelor și afinelor, prin monitorizarea altor indici chimici față de cei investigați în această cercetare;
- Realizarea unor analize suplimentare cu privire la modificarea dozelor de extract liofilizat utilizat la suplimentarea uleiului de floarea soarelui, precum și asupra variației parametrilor de procesare termică a uleiului aditivat cu diverse doze de extract;
- Dezvoltarea unor sortimente de uleiuri vegetale cu stabilitate oxidativă îmbunătățită prin valorificarea subproduselor vegetale;
- Evaluarea oportunităților de distribuire a preparatelor obținute din subprodusele de procesare a murelor și afinelor către agenții economici din sectorul vizat, pentru testarea la scară industrială, în vederea substituirii BHT-ului din uleiul de floarea soarelui.