

Universitatea de Științe Vieții “Regele Mihai I” din Timișoara



Școala Doctorală Ingineria Resurselor Vegetale și Animale

Domeniul de studii universitare de doctorat:

Ingineria Produselor Alimentare

Ing. LUCAN Christine Alexandra

TEZĂ DE DOCTORAT

**Influența parametrilor de deshidratare și stocare asupra calității
dovleacului de consum (*Cucurbita maxima* și *Cucurbita moschata*)**

Conducător Științific:

Prof. Dr. Habil. Ing. HĂDĂRUGĂ Nicoleta Gabriela

T i m i ș o a r a

2024

University of Life Sciences “King Mihai I” from Timișoara



Doctoral School of Engineering of Plant and Animal Resources
The field of university doctoral studies: Engineering of Food Products

Eng. LUCAN Christine Alexandra

PhD THESIS

Influence of dehydration and storage parameters on the quality of
edible pumpkin (*Cucurbita maxima* and *Cucurbita moschata*)

Scientific promoter:

Prof. Dr. Habil. Eng. HĂDĂRUGĂ Nicoleta Gabriela

T i m i ș o a r a

2 0 2 4

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Universitatea de Științele Vieții “Regele Mihai I” din Timișoara
Școala Doctorală Ingineria Resurselor Vegetale și Animale

Ing. LUCAN Christine Alexandra

Influența parametrilor de deshidratare și stocare asupra calității dovleacului de consum (*Cucurbita maxima* și *Cucurbita moschata*)

- REZUMAT -

Conducător științific:

Prof. Dr. Habil. Ing. HĂDĂRUGĂ Nicoleta-Gabriela

CUPRINS – Rezumat

1. INTRODUCERE	iv
1.1. <i>Motivația alegerii temei de cercetare.....</i>	iv
1.2. <i>Importanța și actualitatea temei.....</i>	iv
1.3. <i>Obiectivele științifice propuse pentru rezolvare în cadrul cercetării științifice.....</i>	iv
2. CONȚINUTUL TEZEI DE DOCTORAT	iv
2.1. Parte generală – Studiu bibliografic.....	iv
2.1.1. <i>Introducere</i>	iv
2.1.2. <i>Compoziția chimică a dovleacului.....</i>	iv
2.1.3. <i>Procesarea pulpei și semințelor de dovleac.....</i>	v
2.1.4. <i>Procesul de liofilizare.....</i>	v
2.2. Parte specială – Contribuții proprii.....	vi
2.2.1. <i>Introducere.....</i>	vi
2.2.2. <i>Proprietățile fizico-chimice ale produselor alimentare din dovleac.....</i>	vi
2.2.3. <i>Activitatea antioxidantă, carotenoide totale și compuși fenolici totali.....</i>	vii
2.2.4. <i>Analiza statistică multivariată PCA.....</i>	vii
2.2.5. <i>Influența ciclodextrinelor naturale asupra procesului de deshidratare.....</i>	viii
3. CONCLUZII	ix

CUVINTE CHEIE: Dovleac; specii *Cucurbita*; carotenoide; polifenoli; triterpenoide; steroli și squalen; tocoferoli; vitamine hidrosolubile; acizi grași; glicerolipide; minerale; polizaharide; liofilizare “freeze-drying”; fermitate/duritate; parametri de culoare CIELab; unghiul de nuanță (H°); diferență totală de culoare (ΔE); indice de brunificare; indice de galben; activitate antioxidantă; carotenoide totale; compuși fenolici totali; ciclodextrine naturale; proces de deshidratare; analiza componentelor principale (PCA); analiză discriminantă

1. INTRODUCERE

1.1. Motivația alegerii temei de cercetare

Motivația privind alegerea temei de cercetare a fost legată de câteva aspecte și anume: acest proces poate fi aplicat și altor tipuri de legume și fructe și mai ales celor care au o anumită sensibilitate la lumină și se pot degrada mai repede sub influența diverșilor factori precum: lumina, temperatura, umiditatea, dar și datorită consumului, calității, producției de dovleac, care este în creștere continuă și aplicabilității tot mai mari în industriile farmaceutică, cosmetică și alimentară.

1.2. Importanța și actualitatea temei

Tematica de cercetare a Tezei de Doctorat este de o mare importanță științifică, dar și economică, importurile globale de dovleac atingând 1,6 miliarde de dolari, cel mai înalt nivel din ultimul deceniu. SUA rămâne cel mai mare importator de dovleci, cu o cotă de 37% din cifra totală. Recent, Canada, Țările de Jos și Marea Britanie au înregistrat cele mai mari creșteri ale importurilor de dovleac. În 2020, prețul mediu de import al dovleacului a crescut cu 20% față de anul precedent. Ucraina, Algeria și Italia constituie țările cu cel mai mare consum pe cap de locuitor.

1.3. Obiectivele științifice propuse pentru rezolvare în cadrul cercetării științifice

Obiectivul principal al acestei teze de doctorat este de evaluare a procesului de liofilizare a dovleacului, caracterizarea fizico-chimică a dovleacului liofilizat/uscat și studii de discriminare prin metode fizico-chimice (spectroscopice, colorimetrice, reologice etc.), combinate cu analiză statistică multivariată. De asemenea, s-a propus și obținerea unor produse alimentare fortificate cu dovleac liofilizat sau uscat.

2. CONȚINUTUL TEZEI DE DOCTORAT

2.1. Parte generală – Studiu bibliografic

2.1.1. Introducere

Dovleacul este un termen utilizat pentru fructul unor specii *Cucurbita* cum sunt *C. pepo*, *C. maxima*, *C. moschata*, sau *C. srygosperma*. Există multe soiuri de dovleac care sunt cultivate în diverse zone ale Globului pentru consum uman, pentru hrana animalelor, sau chiar pentru scopuri decorative. Fructele pentru consum sunt de obicei soiuri portocalii sau verzi, dar există soiuri de culoare galbenă, albă, roșu, gri sau multicolore. Dimensiunile și masele acestora sunt variabile, de la soiuri sub 1 kg la cele “gigant” (unii de zeci-sute de kg). În general, masa dovleacului variază între 3 și 8 kg. Dintre soiurile din specia *C. pepo* sunt de menționat “Acorn”, “Delicate” sau “Autumn”. Soiurile “Banana”, “Delicious”, “Price winner” sau “Green Kabacha” sunt din specia *C. maxima*, iar soiurile “Butternut”, “Kentucky”, “Cheese” sau “Thai” aparțin speciei *C. moschata*.

2.1.2. Compoziția chimică a dovleacului

Carotenoide. În dovleac s-au identificat în special β -carotenul, α -carotenul, luteina, zeaxantina și violaxantina, dar există și alte carotenoide în concentrații mult mai reduse în diverse soiuri de dovleac. Există soiuri de dovleac în care s-au identificat 11, 14, 15 sau 19 carotenoide, cum este cazul soiurilor *C. maxima* var. “*Jerimum Cabolco*”, *C. moschata* var. “*Menina Brasileira*”, *C. maxima* var. “*Exposicao*”, respectiv *C. moschata* var. “*Baianinha*”. Există, de asemenea, esteri ai acestor carotenoide.

Polifenoli. Principalele clase de compuși polifenolici cu rol antioxidant din dovleac sunt flavonoidele (flavonoli, flavone, flavanone, izoflavone sau antocianidine/antocianine), dar și compuși ne-flavonoidici ca acizi hidroxibenzoici și hidroxicinamici. Sunt de menționat luteolina (cu o medie de 16,3 mg/kg), kaempferolul (179-189 mg/kg), quercetina (33,3-45,1 mg/kg), rutina (450-469 mg/kg) sau izoquercetina (~10 mg/kg), din clasa flavonoidelor, acizii vanilic, siringic, protocatehuic, *p*-hidroxibenzoic sau galic din clasa derivaților hidroxibenzoici, la concentrații aproximative de 24,4-27,5, 76,2-80,3, 15,6-20,7 și 111,8-114,9 mg/kg, respectiv acizii *p*-cumaric, cafeic, ferulic, sinapic și clorogenic din clasa acizilor hidroxicinamici, cu concentrații medii de 24,8-26,6, 34,1-38,8, 47,2-51,7, 272,4-275,8, respectiv 51,1-63,0 mg/kg.

Triterpenoide. În dovleacul din specia *C. pepo*, soiul “Zucchini”, au fost identificate triterpenoide cu schelet de acid *p*-aminobenzoic, cum sunt acidul brynic și derivații ai acestuia, dar și derivați esterici ai multifloranului, respectiv cucurbitacine

Steroli și squalen. În dovleac s-au identificat mulți compuși din clasa sterolilor, în special în uleiul din semințe, dar și squalen, care este precursor al acestor steroli în procesele de biosinteză. Sunt de menționat desmosterolul, campesterolul, campestanolul, brassicasterolul, stigmasterolul, colesterolul și derivatul 24-metilat, β -sitosterolul, spinasterolul, $\Delta^{7,22,25}$ -stigmastatrienolul, Δ^5 - și Δ^7 -avenasterolul, Δ^7 -stigmastenolul, $\Delta^{5,23}$ - și $\Delta^{5,24}$ -stigmastadienolul, Δ^7 -campesterolul, Δ^5 - și Δ^7 -sterolii, Δ^5 - și Δ^7 -stigmasterolii, colosterolul, sitosterolul și

sitostanolul. Concentrațiile acestora au fost diverse, cei mai importanți fiind subclasa sitosterolilor (1924 mg/kg) sau stigmatrienolii (815 mg/kg) în uleiurile de semințe de dovleac. $\Delta^{7,22,25}$ -Stigmastatrienolul și Δ^7 -avenasterolul s-au identificat la concentrații de 326 și 164 mg/L de ulei de dovleac.

Tocoferoli. Tocoferolii se găsesc în dovleac în special în semințe, având concentrații cuprinse între 163-467 mg/kg în *C. pepo*. S-au identificat mai mulți izomeri și omologi ai α -tocoferolului, în special γ -tocoferol la concentrații de până la trei ori mai mari decât izomerul α în uleiul din semințe de dovleac, dar și β -tocoferol, δ -tocoferol, respectiv α - și γ -tocotrienol. Conținutul mediu de astfel de vitamine E este de 97,2-893,0 mg/kg pentru γ -tocoferol, 2,0-353 mg/kg pentru α -tocoferol, 5,4 mg/kg pentru β -tocoferol, 2,3-22,5 mg/kg în cazul δ -tocoferolului, respectiv 15,5 și 145 mg/kg pentru α - și γ -tocotrienol.

Vitamine hidrosolubile. Dintre vitaminele hidrosolubile determinate în dovleac sunt de menționat acidul ascorbic (vitamina C), complexul vitaminelor B (tiamina – vitamina B₁, riboflavina – vitamina B₂, niacina – vitamina B₃, acidul pantotenic – vitamina B₅, piridoxina – vitamina B₆, acidul folic/folatul – vitamina B₉). Cele mai mari concentrații în dovleac s-au determinat pentru folat, 160 mg/kg și acid ascorbic, 9,0-20,0 mg/kg.

Profilul acizilor grași din uleiul de semințe din specii Cucurbita. Se observă că speciile *C. ficifolia* și *C. mixta* prezintă concentrații ridicate de ulei (43,5 și 50,6%). De asemenea, acidul linoleic este cel mai important, cu o concentrație relativă de 41,1-58,9%, urmat de acidul oleic, cu concentrații cuprinse între 21,4-36,0%. Dintre acizii saturați, acidul palmitic este cel mai important, cu concentrații de 10,0-16,6%.

Glicerolipide din dovleac. În dovleac au fost identificate și unele gliceroglicolipide tetrazaharidice, codificate QGMG-2 și QGMG-3, care prezintă în structură unități repetitive de galactoză și resturi de esteri ai glicerinei cu acizi grași nesaturați omega-3 și omega-6. Aceste glicerolipide s-au dovedit că prezintă activitate anti-diabetică prin efectul de reducere a nivelului de glucoză din sânge.

Minerale. Dovleacul este bogat în minerale, în special potasiu și fosfor, dar și calciu, magneziu, sodiu, iar dintre oligoelemente, fier, mangan sau zinc. Conținutul de potasiu în dovleac este, în medie, de 3400 mg/kg, iar cel de fosfor de 440 mg/kg. Dintre oligoelemente, fierul și zincul sunt cele mai importante, fiind identificate în dovleac la valori de 8,0 și 3,2 mg/kg. La compararea conținutului de minerale în semințele de dovleac, acesta variază mult funcție de specia de dovleac. De exemplu, potasiul a fost identificat la valori de 2902-3618 mg/kg în *C. moschata* sau 1031-43000 mg/kg în *C. pepo*.

Polizaharide. Pulpa de dovleac este cea mai importantă din punct de vedere al conținutului de carbohidrați, nivelul acestora în pulpa proaspătă fiind de ~5,3%. În schimb, în făina de dovleac rezultată la uscarea pulpei și măcinarea produsului uscat, conținutul de carbohidrați ajunge la 72-80%, din care aproape jumătate este reprezentat de amidon. Pe de altă parte, conținutul de fibre în făina de dovleac este de 12-26%, restul fiind proteine, grăsimi și apă (sub 8%). Conținutul de fibre neutre (NDF), acide (ADF), ligninice (ADL) și carbohidrați solubili în apă (WSC) variază în făina de dovleac și funcție de soi.

2.1.3. Procesarea pulpei și semințelor de dovleac

Procesarea dovleacului presupune separarea celor două componente principale: pulpă și semințe (sau alte produse secundare). Din pulpă (~72-76%) se obțin diverse produse cum ar fi făina de dovleac, felii de dovleac uscat, în prepararea de plăcinte, supe, tocănițe sau produse de panificație. Produsele secundare sunt reprezentate de semințe (~3,1-4,4%), din care se obține în special uleiul de dovleac (pentru utilizări alimentare și farmaceutice) sau se utilizează pentru prepararea de produse de tip “snacks”, respectiv coaja (~2,6-16%), care se poate utiliza pentru obținerea diverselor produse utile, inclusiv în obținerea de ingrediente pentru alimente funcționale datorită conținutului important de antioxidanți.

2.1.4. Procesul de liofilizare

Freeze-drying (FD), cunoscută și sub numele de **liofilizare**, este o tehnică binecunoscută pentru producerea de pulberi și solide alimentare de înaltă calitate. Este o metodă preferată pentru uscarea alimentelor care conțin compuși sensibili termic și predispuși la oxidare, deoarece funcționează la temperaturi scăzute și sub vid înalt. Aplicarea FD la diferite alimente pe bază de plante, cum ar fi mărul, guava, căpșuni, mure, dovleac, roșii, sparanghel, cafea, ceai, usturoi, ghimbir, sirop de arțar etc., a fost deja raportată în literatura de specialitate.

Aplicarea procesului de liofilizare “freeze-drying” - FD la alimentele pe bază de plante. Dovleacul liofilizat are numeroase aplicații în fabricarea produselor alimentare, cum ar fi supe, tăiței, pâine și prăjituri. Mai mulți autori au studiat liofilizarea dovleacului pentru a-i caracteriza proprietățile nutriționale și fizico-chimice, cu aplicațiile alimentare menționate mai sus. S-a raportat scăderea conținutului de umiditate de la 90% la 8% la dovleac liofilizat, dar FD a indus o “înmuiere” a dovleacului, deoarece duritatea dovleacului a scăzut de la 19,37 N (proaspăt) la 1,59 N (uscat/rehidratat) atunci când au fost analizate proprietățile texturale.

De asemenea, schimbarea culorii a fost destul de importantă. S-a studiat, de asemenea, efectul diferitelor metode de pretratare (albire și deshidratare osmotică) asupra proprietăților dovleacului liofilizat. Durata lungă a deshidratării osmotice a determinat o scădere a conținutului de apă al dovleacului și a activității apei a probelor finale liofilizate.

2.2.PARTE SPECIALĂ – CONTRIBUȚII PROPRII

2.2.1.Introducere

Liofilizarea în vid a materialelor biologice este una dintre cele mai eficiente metode de îndepărtare a apei, iar produsele finale sunt de cea mai bună calitate. Starea solidă a apei în timpul liofilizării protejează structura primară și forma produselor cu o reducere minimă de volum. În plus, temperaturile scăzute din proces permit reținerea nutrienților și a compușilor bioactivi în starea inițială. Această tehnică a fost aplicată cu succes la diverse materiale biologice, cum ar fi carne, cafea, sucuri, produse lactate, celule și bacterii și este o practică standard pentru penicilină, hormoni, sânge, plasmă, preparate cu vitamine etc.

Studiile efectuate în cadrul tezei de doctorat au presupus parcurgerea următoarelor etape: Selectarea soiurilor de dovleac prin prisma unor factori care pot influența procesul de liofilizare (condiții de cultivare, regiune, calitate/autenticitate); Realizarea procesului de uscare prin înghețare la presiune redusă (“Freeze-drying”) și stocarea la temperatura camerei, respectiv prin congelare; Determinarea texturii și al parametrilor reologici; Determinarea gradului de culoare; Determinarea activității antioxidante; Determinarea conținutului de carotenoide totale; Determinarea conținutului de fenoli totali; Evaluarea influenței pretratării cu soluții de ciclodextrine naturale asupra proprietăților antioxidante și al compoziției chimice pentru dovleacul deshidratat în curent de aer; Analiza statistică multivariată PCA (Principal Component Analysis). Obiectivul studiului de liofilizare a fost de monitorizare pe o perioadă de 50 de zile a evoluției proprietăților fizice și a compoziției în compuși bioactivi din probele liofilizate (s-au efectuat analize la intervale de 5 zile).

2.2.2.Proprietățile fizico-chimice ale produselor alimentare din dovleac

Textură și reologie. Fermitatea/duritatea poate fi corelată cu forța efectuată de masticăție care intervine în timpul mesei. În ceea ce privește rezultatele obținute se poate observa că la “prima mușcătură” probele de dovleac inițiale (timp = 0 zile) necesită o energie mult mai mică față de proba de dovleac stocată 48 de zile la temperatura camerei (20°C, la întuneric), ceea ce înseamnă că stocarea face produsul mai dur. De exemplu, comparând proba de dovleac codificată fd_0d (proba inițială, la 0 zile de stocare) cu proba stocată 48 de zile la temperatura camerei (20°C, la întuneric), fermitatea a crescut de la 6.518 N la 9.717 N, acest lucru explicându-se prin pierderea de apă.

Determinări de culoare. Au fost măsurați parametrii de culoare CIELab folosind un colorimetru Konika Minolta Chroma-Meter C400. Parametrii de culoare s-au determinat pentru probele de dovleac liofilizat stocate la temperatura camerei (20°C, la întuneric) și la temperatura de -18°C (prin congelare) pe parcursul a 48 de zile (0 – proba martor, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 și 48 zile). Parametrii de culoare determinați au fost luminozitatea (L*), coeficientul de culoare roșie (a*) și coeficientul de culoare galbenă (b*) și în funcție de aceștia s-au calculat unghiul de nuanță (H°), diferență totală de culoare (ΔE) și indicele de îngălbenire (IG).

Pentru determinarea parametrilor de culoare s-au realizat câte 20 de determinări pentru fiecare probă de dovleac liofilizat și au fost calculate valorile medii și deviațiile standard ($\pm STDEV$).

Rezultatele componentelor de culoare în spațiu **cromatic Chroma (C*)** indică o stabilitate a culorii pentru probele stocate la -18°C și o scădere ușoară a intensității culorii pentru probele stocate la temperatura camerei (20°C, la întuneric), deplasându-se spre regiunea de galben. Parametrii Chroma C* pentru proba stocată la -18°C (congelată), după 48 de zile au înregistrat o creștere de la 41.94(± 3.88) (fd_0d) la 50.75 (± 2.51) (fd_48d), respectiv parametrii Chroma C* pentru proba stocată la temperatura camerei (20°C, la întuneric) după 48 de zile a înregistrat o scădere a intensității culorii de la 41.94 (± 3.88) (fd_0d) la 30.73(± 7.82) (fd_48d). Aceste modificări de culoare pot fi explicate prin degradarea parțială a compușilor carotenoidici, clorofilelor și a altor pigmenți care se găsesc în dovleac.

Unghiul de nuanță (H°) pentru proba martor este de aproximativ 64.03°(± 2.02), ceea ce reprezintă o încadrare a culorii cuprinsă în intervalul roșu-portocaliu-galben (unghi de nuanță între 0° și 90°, în cadranul I).

Din valorile unghiului de nuanță pentru probele de dovleac liofilizat se poate observa o creștere a unghiului de nuanță de la 64.03°(± 2.02) la 66.35°(± 0.97) pentru probele de dovleac liofilizat stocat la temperatura de -18°C (congelate) și o ușoară creștere a unghiului de nuanță pentru probele de dovleac liofilizat stocat la temperatura camerei (20°C, la întuneric) de la 64.03°(± 2.02) la 65.99°(± 2.31).

Parametru de diferență totală de culoare (ΔE), care este o combinație a valorilor L^* , a^* și b^* , este un parametru colorimetric utilizat pe scară largă pentru a caracteriza variația de culoare a alimentelor în timpul procesării. Parametrul diferenței totale de culoare (ΔE) a avut o valoare de 11.00 (± 5.20) la probele de dovleac liofilizat după 5 zile și a scăzut puțin la 9.96(± 2.99) după 48 zile stocate la -18°C . Pentru probele stocate la temperatura camerei (20°C , la întuneric) parametrul diferenței totale de culoare (ΔE) a avut o valoare de 9.96(± 4.55) după 5 zile și a scăzut la 8.86(± 3.89) după 35 zile. Tratatamentul de liofilizare a indus o scădere a intensității culorii între cele două condiții de stocare a probelor de dovleac.

Indicele de brunificare este în general considerat o măsură indirectă a conținutului de compuși pigmentari solubili produși din reacții de brunificare (rumenire). Modificările indicelui de brunificare pentru probele de dovleac liofilizat în timpul stocării la temperatura camerei (20°C , la întuneric) scade de la 98.56 (± 18.18), valoare înregistrată pentru proba fd_5dRT, la 54.41(± 17.43), valoare înregistrată pentru proba fd_48dRT. Se poate observa că indicele de brunificare a fost semnificativ mai mic pentru probele de dovleac liofilizat stocate la temperatura camerei după 48 de zile, ceea ce arată că probele devin mai intense. În cazul probelor stocate la -18°C (congelate) indicele de brunificare se menține constant (nu s-au înregistrat diferențe mari de valori, astfel că la proba fd_5dFT, IB a fost de 109.81 ± 16.64 și la proba fd_48dFT IB a fost de 106.57 ± 7.21).

Modificările **indicelui de galben (IG)** pentru probele de dovleac liofilizat în timpul stocării la temperatura camerei (20°C , la întuneric) sunt proporționale cu indicele de brunificare, acestea fiind de la 80.98 (± 11.95) pentru proba fd_5dRT la 50.17(± 13.42), valoare înregistrată pentru proba fd_48dRT. Se poate observa că indicele de galben scade semnificativ pentru probele de dovleac liofilizat stocate la temperatura camerei după 48 de zile, ceea ce arată că intensitatea culorii de galben scade foarte mult, reducând calitatea produsului final. În cazul probelor stocate la -18°C (congelate) indicele de galben (IG) se menține constant, la fel ca și indicele de brunificare (nu s-au înregistrat diferențe mari de valori, astfel că la proba fd_5dFT IB a fost de 87.57 ± 8.48 și la proba fd_48dFT de 86.48 ± 4.37).

2.2.3 Activitatea antioxidantă, carotenoide totale și compuși fenolici totali

Activitatea antioxidantă. Comparând toate probele de dovleac stocate la temperatura camerei (coduri fd_0d - fd_48dRT, cu roșu), se poate observa că activitatea antioxidantă este mai redusă după stocare (EC_{50} , g s.u./gDPPH, valorile înregistrate au arătat o creștere de la 361.6 la 851.0 g s.u./gDPPH), iar pentru probele de dovleac stocate la -18°C (coduri fd_0d - fd_48dFT, cu albastru) s-au înregistrat valori care au crescut de la 313.6 la 716.9 g s.u./g DPPH. Menționăm că activitatea antioxidantă este invers proporțională cu valorile înregistrate pentru EC_{50} . Se poate observa că activitatea antioxidantă a probelor de dovleac liofilizat și stocate la -18°C a fost mai mare față de activitatea antioxidantă a probelor de dovleac liofilizat și stocate la temperatura camerei (20°C , la întuneric), acest lucru putând fi explicat prin scăderea umidității și creșterea substanței uscate sau prin existența posibilității inactivării enzimei polifenoloxidazei în timpul procesului de liofilizare sau congelare.

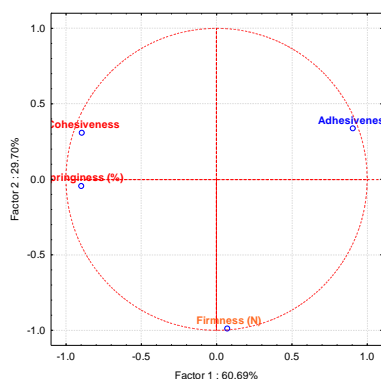
Conținutul de carotenoide totale (exprimat ca β -caroten, $\mu\text{g/g}$ s.u.) din probele de dovleac liofilizat s-a menținut, chiar s-a concentrat puțin în primele 10 zile de la 536.7 până la 827.6 $\mu\text{g/g}$ s.u. pentru probele stocate la -18°C . După 10 zile de stocare conținutul de carotenoide totale începe să scadă, o degradare mai ridicată putându-se observa în cazul probelor de dovleac stocate la temperatura camerei (20°C , la întuneric) de la 795.8 la 300.0 $\mu\text{g/g}$ s.u. după 48 de zile. În cazul probelor de dovleac stocate la -18°C conținutul de carotenoide totale suferă o degradare mai redusă, de la 827.6 la 555.1 $\mu\text{g/g}$.

Compușii fenolici detectați în toate soiurile de dovleac sunt acizii galic, cinamic, clorogenic și ferulic, kaempferol și quercetină, în timp ce alți compuși fenolici cum ar fi epicatechină, catechină și acid protocatecuic au fost determinați în cantități mai mici. În general, toate soiurile de dovleac prezintă un conținut mai mare de acizi fenolici cum sunt acidul galic și acizi protocatecuici (concentrații relative cuprinse între 68,8–86,3%) în comparație cu flavonoide (12,2–27,0%) și acizi hidroxicinamici (1,3–9,8%).

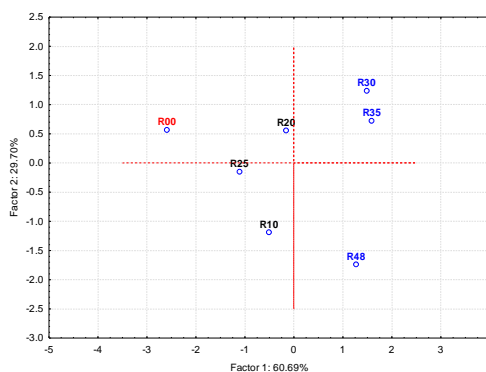
2.2.4. Analiza statistică multivariată PCA pentru probele de dovleac liofilizate și stocate la temperatura camerei sau prin congelare

Analiza PCA a tuturor datelor obținute pentru parametrii de culoare, conținut de fenoli totali, activitate antioxidantă, EC_{50} , respectiv conținut de carotenoide totale în cazul probelor de dovleac liofilizate și stocate la temperatura camerei sau prin congelare timp de până la 48 de ore, cu excepția probelor inițiale (R00 și F00), a indicat că probele stocate prin congelare au fost foarte bine grupate în partea stângă a graficelor scorurilor $PC_{2/3}$ – PC_1 , față de probele din primul interval de stocare la temperatura camerei. Acestea din urmă se depărtează de grupa probelor stocate prin congelare pe măsură ce timpul de stocare la temperatura camerei crește. Pentru această clasificare sunt responsabile luminozitatea probelor, L^* , pentru partea pozitivă a PC_1 , respectiv ceilalți parametri CIELab (a^* , b^* , C^*) și indicii de îngălbenire și de brunificare, dar și conținutul de carotenoide totale pentru partea negativă. Pe de altă parte, pentru partea pozitivă a PC_2 sunt semnificative variabilele aferente diferenței de culoare, ΔE și unghiul de nuanță, H° , dar și activitatea antioxidantă determinată prin metoda DPPH, EC_{50} , respectiv pentru

partea negativă conținutul de fenoli totali (acesta având o oarecare influență și la clasificarea după PC₃, în special la discriminarea probelor inițiale). Variația datelor este explicată în proporție de 86,2% de primele două componente principale (62,8% și 23,4%), care sunt suficiente pentru clasificarea probelor, existând o reducere a numărului de axe/variabile de 5,5 ori (2 variabile PC semnificative față de 11 variabile inițiale, Figura 1).



(a)



(b)

Figura 1. Rezultatele analizei PCA pentru probele de dovleac liofilizate, depozitate la temperatura camerei pentru 0-48 h, la utilizarea ca variabile de intrare a parametrilor de textură: (a) reprezentarea graficului încărcărilor PC₂ – PC₁; (b) reprezentarea graficului scorurilor PC₂ – PC₁

2.2.5. Influența ciclodextrinelor naturale asupra procesului de deshidratare și a activității antioxidante a dovleacului (*Cucurbita moschata* Duchesne, var. “Waltham Butternut”)

Studiile privind influența pretratării cu soluții de β-CD a probelor de dovleac (*Cucurbita moschata* Duchesne, var. “Waltham Butternut”) asupra caracteristicilor și procesului de deshidratare convectivă a condus la următoarele concluzii parțiale:

- S-au efectuat studii de deshidratare convectivă la 70 °C timp de 12 h pentru probe pretratate cu soluții de β-CD de concentrații 0,5-1,5%, comparativ cu probele control, obținute prin pretratate cu apă distilată sau fără pretratate (probe proaspete);
- Probele de dovleac studiate au prezentat un conținut de apă de 91,67±0,53%, respectiv substanță uscată de 0,96±0,11%;
- Procesul de deshidratare convectivă a probelor de dovleac urmează un model Henderson & Pabis (invers exponențial sau logaritmic), probele pretratate cu soluții de β-CD de 1,0 și 1,5% având constante de deshidratare mai mari în comparație cu probele control;
- Activitatea antioxidantă, exprimată ca și capacitate de captare a radicalilor liberi, a fost maximă pentru probele de dovleac pretratate cu soluție de β-CD 1,0% și deshidratate prin metoda convectivă, care a fost similară cu activitatea antioxidantă finală a soluției de acid galic de concentrație 0,001 mM;
- Cinetica de reacție a radicalilor liberi cu compușii antioxidanți prezenți în probele de dovleac pretratate cu β-CD (în special de concentrație 1,0%) și deshidratate a relevat pseudo-ordine de reacție superioare (3 sau 4), cu constante de viteză mai mari pentru reacția rapidă și similare pentru reacția lentă, în comparație cu probele control (pretratate cu apă distilată) sau cu compușii antioxidanți standard din clasa acizilor hidroxibenzoici. Pe de altă parte, conținutul de caroteni totali variază puțin pentru probele pretratate cu β-CD sau pentru cele proaspete, fără pretratament și deshidratate prin metoda convectivă, însă este mai scăzut în comparație cu probele proaspete.

3. Concluzii

- Genul *Cucurbita*, originar din Emisfera Vestică, este compus din cinci specii domesticate, însă doar trei dintre acestea, *Cucurbita pepo* L., *Cucurbita maxima* D. și *Cucurbita moschata* D., reprezintă specii importante din punct de vedere economic, fiind cultivate la nivel mondial pentru consumul uman;
- În România, producția de dovleac a fost de 14280 de tone la nivelul anului 2022, cu o suprafață cultivată de 990 de hectare. Cea mai mare producătoare de dovleac la nivel mondial este China, urmată de India, Ucraina, Rusia și SUA;
- Dovleacul prezintă o valoare energetică medie de aproximativ 26 kcal/100 g, fiind o sursă bogată în vitamine (în special vitamine A și β -caroten ca provitamină A, vitamina C, vitamine E și vitamine B). Pe de altă parte, conținutul ridicat de carbohidrați face ca dovleacul să fie sursă energetică importantă, conținând atât polizaharide, cât și pectine și fibre dietetice;
- Liofilizarea este utilizată pe scară largă pentru a deshidrata alimentele pe bază de plante, inclusiv fructele, legumele, condimentele și chiar unele alimente netradiționale. În ciuda timpului lung de procesare și fiind o metodă de uscare costisitoare, este preferată pentru calitatea produselor finale;
- Probele de dovleac liofilizate și stocate la temperatura camerei pentru 48 de ore au prezentat o distribuție funcție de timpul de stocare la analiza PCA a datelor privind textura, fără o grupare clară a acestora, parametrii texturali care influențează această distribuție fiind adezivitatea, elasticitatea remanentă și coezivitatea;
- Parametrii de culoare pentru probele de dovleac liofilizate și stocate la temperatura camerei, respectiv prin congelare, au avut o influență semnificativă pentru gruparea probelor prin metoda PCA, în principal gruparea foarte bună a probelor stocate prin congelare, pentru care au avut influență semnificativă în special parametrii de culoare CIELab clasici;
- O grupare și mai bună a probelor de dovleac liofilizat, stocat prin congelare, a fost obținută prin analiza PCA, cu influență semnificativă a parametrilor CIELab clasici și a conținutului de caroteni totali, respectiv diferențierea de probele inițiale pe baza parametrilor ce țin de diferențele de culoare, activitate antioxidantă și conținut de fenoli totali.
- Procesul de deshidratare convectivă a probelor de dovleac urmează un model Henderson & Pabis (invers exponențial sau logaritmic), probele pretratate cu soluții de β -CD de 1,0 și 1,5% având constante de deshidratare mai mari în comparație cu probele control;
- Activitatea antioxidantă, exprimată ca și capacitate de captare a radicalilor liberi, a fost maximă pentru probele de dovleac pretratate cu soluție de β -CD 1,0% și deshidratate prin metoda convectivă, care a fost similară cu activitatea antioxidantă finală a soluției de acid galic de concentrație 0,001 mM.

ABSTRACT OF THE Ph.D. THESIS

University of Life Sciences “King Mihai I” from Timișoara
Doctoral School of Engineering of Plant and Animal Resources

Eng. LUCAN Christine Alexandra

Influence of dehydration and storage parameters on the quality of edible pumpkin (*Cucurbita maxima* and *Cucurbita moschata*)

- ABSTRACT -

Scientific promoter:

Prof. Dr. Habil. Eng. HĂDĂRUGĂ Nicoleta-Gabriela

CONTENTS - Abstract

1. INTRODUCTION	xi
A.1. <i>Motivation of the research theme</i>	xi
A.2. <i>Importance and actuality of the research theme</i>	xi
A.3. <i>Scientific objectives to be achieved for the research</i>	xi
2. CONTENT OF THE Ph.D. THESIS	xi
2.1. General section – Literature survey	xi
2.1.1. <i>Introduction</i>	xi
2.1.2. <i>Chemical composition of the pumpkin.....</i>	xi
2.1.3. <i>Processing of pumpkin pulp and seeds.....</i>	xii
2.1.4. <i>Lyophilization process.....</i>	xii
2.2. Special section – Personal contributions	xiii
2.2.1. <i>Introduction</i>	xiii
2.2.2. <i>Physico-chemical properties of pumpkin food products.....</i>	xiii
2.2.3. <i>Antioxidant activity, total carotenoids and total phenolic compounds.....</i>	xiv
2.2.4. <i>PCA multivariate statistical analysis.....</i>	xiv
2.2.5. <i>The influence of natural cyclodextrins on the dehydration process.....</i>	xv
3. CONCLUSION	xvi

KEYWORDS: Pumpkin; *Cucurbita* species; carotenoids; polyphenols; triterpenoids; sterols and squalene; tocopherols; water-soluble vitamins; fatty acids; glycerolipids; minerals; polysaccharides; freeze-drying; firmness/hardness; CIELab color parameters; Hue angle (H°); total color difference (ΔE); browning index; yellowing index; antioxidant activity; total carotenoids; total phenolic compounds; natural cyclodextrins; dehydration process; principal component analysis (PCA); discriminant analysis

1. INTRODUCTION

1.1. Motivation of the research theme

The motivation regarding the choice of the research topic was related to several aspects, namely: this process can be applied to many types of vegetables and fruits, and especially to those that have a certain sensitivity to light and can degrade faster under the influence of various factors such as: light, temperature, humidity, while the consumption, quality, the production of pumpkin is continuously increasing, as well as its wider applicability in the pharmaceutical, cosmetic and food industries.

1.2. Importance and actuality of the research theme

The research topic of the Doctoral Thesis is of great scientific, but also economic importance, global pumpkin imports have reached 1.6 billion dollars, the highest level in the last decade. The USA remains the largest importer of pumpkins, with a share of 37% of the total. In recent years, Canada, Netherlands and Great Britain had the largest increases in pumpkin imports. In 2020, the average pumpkin import price increased by 20% compared to the previous year. Ukraine, Algeria and Italy are the countries with the highest per capita consumption.

1.3. Scientific objectives to be achieved for the research

The main objective of this doctoral thesis is to evaluate the lyophilization process of pumpkin, the physico-chemical characterization of autochthonous lyophilized pumpkin and discrimination studies by physico-chemical methods (spectroscopic, colorimetric, rheological, etc.), combined with multivariate statistical analysis. It was also aimed at obtaining some food products fortified with lyophilized pumpkin.

2. CONTENT OF THE DOCTORAL THESIS

2.1. General section – Literature survey

2.1.1. Introduction

Pumpkin is a term used for the fruit of some *Cucurbita* species such as *C. pepo*, *C. maxima*, *C. moschata*, or *C. srgyosperma*. There are many varieties of pumpkin that are grown in various areas of the Globe for human consumption, for animal feed, or even for decorative purposes. Fruits for consumption are usually orange or green varieties, but there are yellow, white, red, gray or multicolored varieties. Their sizes and weights are variable, from varieties under 1 kg to the “giant” ones (some of tens-hundreds of kg). In general, the mass of the pumpkin varies between 3 and 8 kg. Among the varieties of the *C. pepo* species are “Acorn”, “Delicate” or “Antumn”. The varieties “Banana”, “Delicious”, “Price winner” or “Green Kabacha” are from the species *C. maxima*, and the varieties “Butternut”, “Kentucky”, “Cheese” or “Thai” belong to the species *C. moschata*.

2.1.2. Chemical composition of the pumpkin

Carotenoids. In pumpkin, β -carotene, α -carotene, lutein, zeaxanthin and violaxanthin were identified in particular, but there are other carotenoids in much lower concentrations in various varieties of pumpkin. There are pumpkin varieties in which 11, 14, 15 or 19 carotenoids have been identified, such as the *C. maxima* var. “Jerimum Cabolco”, *C. moschata* var. “Menina Brasileira”, *C. maxima* var. “Exposicao”, respectively *C. moschata* var. “Baianinha”. There are also esters of these carotenoids.

Polyphenols. The main classes of polyphenolic compounds with an antioxidant role in pumpkin are flavonoids (flavanols, flavones, flavanones, isoflavones or anthocyanidins/anthocyanins), but also non-flavonoid compounds such as hydroxybenzoic and hydroxycinnamic acids. We should mention luteolin (with an average of 16.3 mg/kg), kaempferol (179-189 mg/kg), quercetin (33.3-45.1 mg/kg), rutin (450-469 mg/kg) or isoquercetin (~10 mg/kg), from the class of flavonoids, vanillic, syringic, protocatechuic, *p*-hydroxybenzoic or gallic acids from the class of hydroxybenzoic derivatives, at approximate concentrations of 24.4-27.5, 76.2-80.3, 15.6-20.7 and 111.8-114.9 mg/kg, respectively *p*-coumaric, caffeic, ferulic, sinapic and chlorogenic acids from the class of hydroxycinnamic acids, with average concentrations of 24.8-26.6, 34.1-38.8, 47.2-51.7, 272.4-275.8, respectively 51.1-63.0 mg/kg.

Triterpenoids. In the pumpkin of the species *C. pepo*, the variety “Zucchini”, triterpenoids with a *p*-aminobenzoic acid skeleton, such as bryonolic acid and its derivatives, but also ester derivatives of multifloran, respectively cucurbitacins, were identified.

Sterols and squalene. Many compounds from the sterol class have been identified in pumpkin, especially in the oil from the seeds, but also squalene, which is a precursor of these sterols in the biosynthesis processes. Mention should be made of desmosterol, campesterol, campestanol, brassicasterol, stigmasterol, cholesterol and its 24-methylated derivative, β -sitosterol, spinasterol, $\Delta^{7,22,25}$ -stigmastatrienol, Δ^5 - and Δ^7 -avenasterol, Δ^7 -stigmastenol, $\Delta^{5,23}$ - and $\Delta^{5,24}$ -stigmastadienol, Δ^7 -campesterol, Δ^5 - and Δ^7 -sterols, Δ^5 - and Δ^7 -stigmasterol,

cholesterol, sitosterol and sitostanol. Their concentrations were diverse, the most important being the subclass of sitosterols (1924 mg/kg) or stigmatrienols (815 mg/kg) in pumpkin seed oils. $\Delta^{7,22,25}$ -Stigmastatrienol and Δ^7 -avenasterol were identified at concentrations of 326 and 164 mg/L of pumpkin oil.

Tocopherols. Tocopherols are found in pumpkin, especially in the seeds, with concentrations between 163-467 mg/kg in *C. pepo*. Several isomers and homologs of α -tocopherol have been identified, especially γ -tocopherol at concentrations up to three times higher than the α isomer in pumpkin seed oil, but also β -tocopherol, δ -tocopherol, respectively α - and γ -tocotrienol. The average contents of such vitamins E are 97.2-893.0 mg/kg for γ -tocopherol, 2.0-353 mg/kg for α -tocopherol, 5.4 mg/kg for β -tocopherol, 2.3-22.5 mg/kg in the case of δ -tocopherol, respectively 15.5 and 145 mg/kg for α - and γ -tocotrienol.

Water soluble vitamins. Among the water-soluble vitamins determined in pumpkin, we should mention ascorbic acid (vitamin C), the complex of B vitamins (thiamine - vitamin B₁, riboflavin - vitamin B₂, niacin - vitamin B₃, pantothenic acid - vitamin B₅, pyridoxine - vitamin B₆, folic acid/folate – vitamin B₉). The highest concentrations in pumpkin were determined for folate, 160 mg/kg and ascorbic acid, 9.0-20.0 mg/kg.

Fatty acid profile of *Cucurbita* species seed oil. It was observed that the species *C. ficifolia* and *C. mixta* present high concentrations of oil (43.5 and 50.6%). Also, linoleic acid is the most important, with a relative concentration of 41.1-58.9%, followed by oleic acid, with concentrations between 21.4-36.0%. Among the saturated acids, palmitic acid is the most important, with concentrations of 10.0-16.6%.

Glycerolipids from pumpkin. Some tetrasaccharide glyceroglycolipids, coded QGMG-2 and QGMG-3, were also identified in the pumpkin, which present repetitive units of galactose and residues of glycerin esters with omega-3 and omega-6 unsaturated fatty acids. These glycerolipids have been shown to exhibit anti-diabetic activity through the effect of lowering blood glucose levels.

Minerals. Pumpkin is rich in minerals, especially potassium and phosphorus, but also calcium, magnesium, sodium, and among trace elements, iron, manganese or zinc. The potassium content in pumpkin is, on average, 3400 mg/kg, and that of phosphorus 440 mg/kg. Among the trace elements, iron and zinc are the most important, being identified in pumpkin at values of 8.0 and 3.2 mg/kg. When comparing the mineral content of pumpkin seeds, it varies greatly depending on the pumpkin species. For example, potassium has been identified at values of 2902-3618 mg/kg in *C. moschata* or 1031-43000 mg/kg in *C. pepo*.

Polysaccharides. Pumpkin pulp is the most important in terms of carbohydrate content, their level in fresh pulp being ~5.3%. On the other hand, in the pumpkin flour resulting from drying the pulp and grinding the dry product, the carbohydrate content reaches 72-80%, almost half of which is represented by starch. On the other hand, the fiber content in pumpkin flour is 12-26%, the rest being proteins, fats and water (below 8%). The content of neutral fibers (NDF), acids (ADF), lignin (ADL) and water-soluble carbohydrates (WSC) varies in pumpkin flour and depending on the variety.

2.1.3. Processing of pumpkin pulp and seeds

Pumpkin processing involves separating the two main components: pulp and seeds (or other secondary products). Various products are obtained from the pulp (~72-76%) such as pumpkin flour, dried pumpkin slices, in the preparation of pies, soups, stews or bakery products. Secondary products are represented by seeds (~3.1-4.4%), from which pumpkin oil is obtained in particular (for food and pharmaceutical uses) or is used for the preparation of snacks, respectively the peel (~2.6-16%), which can be used to obtain various useful products, including in obtaining ingredients for functional foods due to the important antioxidant content.

2.1.4. Lyophilization process

Freeze-drying (FD), also known as **lyophilization**, is a well-known technique for producing high-quality food powders and solids. It is a preferred method for drying foods containing thermally sensitive and oxidation-prone compounds because it operates at low temperatures and under high vacuum. The application of FD to various plant-based foods such as apple, guava, strawberry, blackberry, pumpkin, tomato, asparagus, coffee, tea, garlic, ginger, maple syrup, etc. has already been reported in the literature.

Applying the “freeze-drying” - FD lyophilization process to plant-based foods. Freeze-dried pumpkin has many applications in the manufacture of formulated foods such as soups, noodles, breads and cakes. Several authors have studied pumpkin FD to characterize its nutritional and physicochemical properties for the aforementioned food applications. Decreases in moisture content from 90% to 8% in freeze-dried pumpkin were reported, but FD induced a softening of pumpkin, as pumpkin hardness decreased from 19.37 N (fresh) to 1.59 N (dry/ rehydrated) when the textural properties were analyzed. Color change was also important (total color change). The effect of different pretreatment methods (blanching and osmotic dehydration) on the properties of freeze-dried pumpkin was also studied. The long period of osmotic dehydration caused a decrease in the water content of the pumpkin and the water activity of the final freeze-dried samples.

2.2. SPECIAL PART – OWN CONTRIBUTIONS

2.2.1. Introduction

Lyophilization of biological materials is one of the most effective methods of water removal, and the final products are of the best quality. The solid state of water during lyophilization protects the primary structure and shape of the products with minimal volume reduction. In addition, the low temperatures in the process allow for maximum retention of nutrients and bioactive compounds. This technique has been successfully applied to various biological materials such as meat, coffee, juices, dairy products, cells and bacteria, and is standard practice for penicillin, hormones, blood, plasma, vitamin preparations, etc.

The studies carried out as part of the doctoral thesis involved the completion of the following stages: Selection of the pumpkin taking into account some factors that can influence the freeze-drying process (cultivation conditions, region, quality/authenticity); The *freeze-drying* process at reduced pressure and storage at room temperature, respectively by freezing; Determination of texture and rheological parameters; Determination of the degree of color; Determination of antioxidant activity; Determination of total carotenoid content; Determination of total phenol content; Evaluation of the influence of pretreatment with natural cyclodextrin solutions on antioxidant properties and chemical composition for air-dried pumpkin; Multivariate statistical analysis PCA (Principal Component Analysis). The objective of the lyophilization study was to monitor over a period of 50 days the evolution of the physicochemical properties and the composition of bioactive compounds from the lyophilized samples (analyses were performed at 5-day intervals).

2.2.2. Physico-chemical properties of pumpkin food products

Texture and rheology. Firmness/hardness can be correlated with the masticatory force that occurs during eating. Regarding the results obtained, it can be observed that at the “first bite” the initial pumpkin samples (time = 0 days) require much less energy than the pumpkin sample stored for 48 days at room temperature (20°C, in the dark), which means that storage makes the product stronger. For example, comparing the pumpkin sample coded fd_0d (initial sample, at 0 days of storage) with the sample stored for 48 days at room temperature (20°C, in the dark), the firmness increased from 6.518 N to 9.717 N and this can be explained by water loss.

Color determinations. CIELab color parameters were measured using a colorimeter (Konika Minolta Chroma-Meter C400). They were determined for lyophilized pumpkin samples stored at room temperature (20°C, in the dark) and at -18°C (by freezing) during 48 days (0 – control sample, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 and 48 days). The determined color parameters were brightness (L^*), red color coefficient (a^*), yellow color coefficient (b^*), as well as those calculated from the above-mentioned parameters, the hue angle (H°), total color difference (ΔE) and the yellowing index (GI).

To determine the color values, 20 determinations were made for each lyophilized pumpkin sample and the average values and standard deviations ($\pm STDEV$) were calculated.

The results of the color components in the **Chroma color** space (C^*) indicate color stability for samples stored at -18°C and a slight decrease in color intensity for samples stored at room temperature (20°C, in the dark), moving towards the yellow region. The Chroma C^* parameters for the sample stored at -18°C (frozen), after 48 days registered an increase from 41.94(± 3.88) (fd_0d) to 50.75 (± 2.51) (fd_48d), respectively the Chroma C^* parameters for the stored sample at room temperature (20°C, in the dark) after 48 days it recorded a decrease in color intensity from 41.94 (± 3.88) (fd_0d) to 30.73(± 7.82) (fd_48d). These color changes can be explained by the partial degradation of carotenoid compounds, chlorophylls and other pigments found in the pumpkin.

The hue angle (H°) for the control sample is approximately 64.03°(± 2.02), which represents a color range within the red-orange-yellow range (hue angle between 0° and 90°, in quadrant I).

From the values of the hue angle for the freeze-dried pumpkin samples, an increase of the values can be observed from 64.03°(± 2.02) to 66.35°(± 0.97) for the freeze-dried pumpkin samples stored at -18°C (frozen) and a slight increase in hue angle for freeze-dried pumpkin samples stored at room temperature (20°C, in the dark) from 64.03°(± 2.02) to 65.99°(± 2.31).

Total color difference parameter (ΔE), which is a combination of L^* , a^* and b^* values, is a colorimetric parameter widely used to characterize the color variation of food during processing. The total color difference parameter (ΔE) had a value of 11.00 (± 5.20) in the lyophilized pumpkin samples after 5 days and decreased slightly to 9.96 (± 2.99) after 48 days stored at -18°C. For samples stored at room temperature (20°C, in the dark) the total color difference parameter (ΔE) had a value of 9.96(± 4.55) after 5 days and decreased to 8.86(± 3.89) after 35 days. The freeze-drying treatment induced a decrease in the color intensity between the two storage conditions of the pumpkin samples.

The browning index (IB) is generally considered an indirect measure of the content of soluble pigment compounds produced from browning reactions. Browning index changes for freeze-dried pumpkin samples during storage at room temperature (20°C, in the dark). It decreases from 98.56 (± 18.18), value recorded for sample fd_5dRT, to 54.41 (± 17.43), value recorded for sample fd_48dRT. It can be seen that the browning index was significantly lower for freeze-dried pumpkin samples stored at room temperature after 48 days, which shows that the samples become more intense. In the case of the samples stored at -18°C (frozen) the browning index remains constant (no important differences in values were recorded; thus, for the fd_5dFT sample the IB was 109.81 ± 16.64 and for the fd_48dFT sample the IB was 106.57 ± 7.21).

Changes in the **yellowness index (GI)** for freeze-dried pumpkin samples during storage at room temperature (20°C, in the dark) decrease proportionally with the browning index, from 80.98 (± 11.95), value recorded for the fd_5dRT sample, to 50.17 (± 13.42), value recorded for sample fd_48dRT. It can be seen that the yellow index decreases significantly for freeze-dried pumpkin samples stored at room temperature after 48 days, which shows that the intensity of the yellow color decreases greatly and reducing the quality of the final product. In the case of samples stored at -18°C (frozen) the yellowness index (GI) remains constant, as does the browning index (no significant differences in values were recorded, so in the fd_5dFT sample, the IB was 87.57 ± 8.48 and in the sample fd_48dFT IB was 86.48 ± 4.37).

2.2.3 Antioxidant activity, total carotenoids and total phenolic compounds

Antioxidant activity. Comparing all pumpkin samples stored at room temperature (codes fd_0d - fd_48dRT, in red), it can be seen that the antioxidant activity decreases (EC_{50} g dw/g DPPH, the recorded values showed an increase from 361.6 to 851.0 g dw/g DPPH), and for the pumpkin samples stored at -18°C (codes fd_0d - fd_48dFT, in blue) values increased from 313.6 to 716.9 g dw/g DPPH were recorded. We mention that the antioxidant activity is inversely proportional to the values recorded for EC_{50} . It can be seen that the antioxidant activity of the lyophilized pumpkin samples stored at -18°C was higher than the antioxidant activity of the lyophilized pumpkin samples stored at room temperature (20°C, in the dark). This can be explained by the decrease in humidity and increase in dry matter, or perhaps there is a possibility of inactivation of the polyphenoloxidase enzyme during the freeze-drying or freezing process.

The content of total carotenoids (expressed as β -carotene, $\mu\text{g/g dw}$) in the lyophilized pumpkin samples was maintained, even slightly concentrated in the first 10 days from 536.7 to 827.6 $\mu\text{g/g dw}$ for the samples stored at -18°C. After 10 days of storage the content of total carotenoids decreased, a higher degradation can be observed in the case of pumpkin samples stored at room temperature (20°C, in the dark) from 795.8 reaching 300.0 $\mu\text{g/g dw}$ after 48 days. In the case of pumpkin samples stored at -18°C the content of total carotenoids undergoes a slight degradation from 827.6 to 555.1 $\mu\text{g/g dw}$.

The **phenolic compounds** detected in all pumpkin varieties are gallic, cinnamic, chlorogenic and ferulic acids, kaempferol and quercetin, while other phenolic compounds such as epicatechin, catechin and protocatechuic acid were determined in smaller amounts. In general, all pumpkin varieties show a higher content of phenolic acids such as gallic acid and protocatechuic acids (concentrations between 68.8–86.3%) compared to flavonoids (12.2–27.0%) and hydroxycinnamic acids (1.3–9.8%).

2.2.4. PCA multivariate statistical analysis for pumpkin samples lyophilized and stored at room temperature or by freezing

PCA analysis of all data obtained for color parameters, total phenolic content, antioxidant activity, EC_{50} , respectively total carotenoid content in the case of pumpkin samples lyophilized and stored at room temperature or by freezing for up to 48 hours, except initial samples (R00 and F00), samples stored by freezing were very well grouped in the left side of the $PC_{2/3} - PC_1$ score plots, with samples from the first storage interval at room temperature. The latter move away from the group of samples stored by freezing as the storage time at room temperature increases. The lightness of the samples, L^* , for the positive part of PC_1 , respectively the other CIELab parameters (a^* , b^* , C^*) and the yellowing and browning indices, as well as the total carotenoid content for the negative part, are responsible for this classification. On the other hand, for the positive side of PC_2 , are responsible the variables related to the color difference, ΔE and the hue angle, H° , but also the antioxidant activity determined by the DPPH· method, EC_{50} , respectively, for the negative side, the content of total phenols (this having some influence also on the classification according to PC_3 , especially on the discrimination of the initial samples). The variance of the data is explained in a proportion of 86.2% by the first two principal components (62.8% and 23.4%), which are sufficient for the classification of samples, there being a reduction in the number of axes/variables by 5.5 times (2 significant PC variables compared to 11 initial variables; Figure 1).

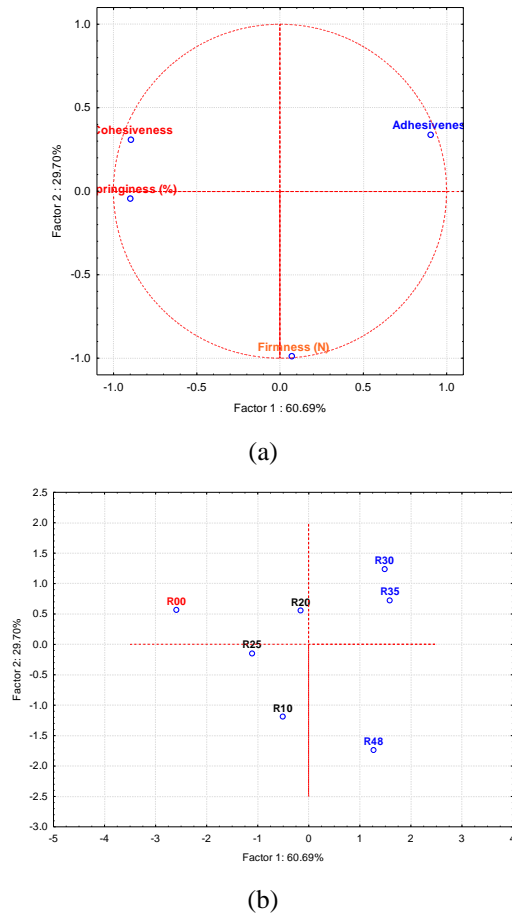


Figure 1. PCA analysis results for lyophilized pumpkin samples, stored at room temperature for 0-48 h, when using texture parameters as input variables: (a) representation of PC₂ – PC₁ loadings plot; (b) PC₂ – PC₁ scores plot

2.2.5. The influence of natural cyclodextrins on the dehydration process and the antioxidant activity of pumpkin (*Cucurbita moschata* Duchesne, var. “Waltham Butternut”)

Studies on the influence of pretreatment with β -CD solutions of pumpkin samples (*Cucurbita moschata* Duchesne, var. “Waltham Butternut”) on the characteristics and process of convective dehydration led to the following partial conclusions:

- Convective dehydration studies were performed at 70 °C for 12 h for samples pretreated with β -CD solutions of concentrations 0.5-1.5%, compared to control samples, obtained by pretreatment with distilled water or without pretreatment (fresh samples);
- The pumpkin samples studied presented a water content of $91.67 \pm 0.53\%$, respectively dry matter of $0.96 \pm 0.11\%$;
- The convective dehydration process of the pumpkin samples follows a Henderson & Pabis model (inverse exponential or logarithmic), the samples pretreated with β -CD solutions of 1.0 and 1.5% having higher dehydration constants compared to the control samples ;
- The antioxidant activity, expressed as free radical scavenging capacity, was maximum for pumpkin samples pretreated with 1.0% β -CD solution and dehydrated by the convective method, which was similar to the final antioxidant activity of the 0.001 mM gallic acid solution;
- The reaction kinetics of free radicals with antioxidant compounds present in pumpkin samples pretreated with β -CD (especially 1.0% concentration) and dehydrated revealed higher reaction pseudo-order (3 or 4), with rate constants higher for the fast reaction and similar for the slow reaction, compared to the control samples (pretreated with distilled water) or to the standard antioxidant compounds of the class of hydroxybenzoic acids. On the other hand, the content of total carotenes varies little for the samples pretreated with β -CD or for the fresh ones, without pretreatment and dehydrated by the convective method, but it is lower compared to the fresh samples.

3. Conclusions

- The genus *Cucurbita*, originally from the Western Hemisphere, is composed of five domesticated species, but only three of them, *Cucurbita pepo* L., *Cucurbita maxima* D. and *Cucurbita moschata* D., represent economically important species cultivated worldwide for human consumption;
- In Romania, pumpkin production was 14,280 tons in 2022, with a cultivated area of 990 ha. The largest producer of pumpkin worldwide is China, followed by India, Ukraine, Russia and the USA;
- Pumpkin has an average energy value of approximately 26 kcal/100 g, being a rich source of vitamins (especially vitamins A and β -carotene as provitamin A, vitamin C, vitamins E and vitamins B). On the other hand, the high content of carbohydrates makes the pumpkin an important source of energy, containing both polysaccharides, pectins and dietary fibers;
- Freeze-drying is widely used to dehydrate plant-based foods, including fruits, vegetables, spices, and even some non-traditional foods. Despite the long processing time and being an expensive drying method, it is preferred for its high final quality.
- The pumpkin samples lyophilized and stored at room temperature for 48 hours presented a distribution depending on the storage time in the PCA analysis of the texture data, without a clear grouping of them, the textural parameters influencing this distribution being adhesiveness, residual elasticity and cohesiveness;
- The color parameters for the pumpkin samples lyophilized and stored at room temperature, respectively by freezing, had a significant influence for the grouping of the samples by the PCA method, mainly the very good grouping of the samples stored by freezing, for which they had a significant influence in particular classic CIELab color parameters;
- An even better grouping of freeze-dried pumpkin samples, stored by freezing, was obtained by PCA analysis, with a significant influence of the CIELab parameters and of the total carotene content, respectively the differentiation from the initial samples based on the parameters related to the differences in color, antioxidant activity and total phenolic content.
- The convective dehydration process of the pumpkin samples follows a Henderson & Pabis model (inverse exponential or logarithmic), the samples pretreated with 1.0 and 1.5% β -CD solutions having higher dehydration constants compared to the control samples;
- The antioxidant activity, expressed as free radical scavenging capacity, was maximum for the pumpkin samples pretreated with 1.0% β -CD solution and dehydrated by the convective method, which was similar to the final antioxidant activity of the 0.001 mM gallic acid solution.