



URBINA FORTIFAN



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PENGIONELOR VAFORE
AMPRODRI



Fondul Social European
PERIOADA 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OFPOSDRU



USAMV Iași

REZUMAT

Cuvinte cheie: acid ascorbic, acid dehidroascorbic, produse horticoale

Acidul ascorbic este unul dintre cei mai importanți factori de calitate la majoritatea produselor horticoale, fiind implicat în activități biologice ale corpului uman. Conținutul de vitamina C al produselor horticoale poate fi influențat de diverși factori, cum ar fi: diferențele genotipice, condițiile climatice și practicile agricole, precum și tehnicile de păstrare și prelucrare.

Teza de doctorat, *„Cercetări privind stabilitatea conținutului în acid ascorbic la unele produse horticoale proaspete și prelucrate”*, abordează un subiect de actualitate și prin prisma produselor luate în studiu. Sortimentul analizat face parte din categoria conservelor de fructe și legume cu un volum mare de vânzare datorită cererii tot mai ridicate atât în sezon dar și în extrasezon.

Lucrarea are ca scop investigarea stabilității acidului ascorbic din fructe și legume în stare proaspătă, pe parcursul procesului tehnologic cât și la finalul procesului tehnologic.

În acest sens au fost stabilite următoarele obiective:

- ~ studiul bibliografic privind stadiul actual al cercetărilor pe plan național și internațional, cu privire la stabilitatea conținutului în acid ascorbic din produsele horticoale proaspete și prelucrate;
- ~ stabilirea metodelor de cercetare pentru determinarea acidului ascorbic, compușilor polifenolici, compușilor flavonoidici și activității enzimactice (ascorbat oxidaza, superoxid dismutaza, catalaza, polifenoloxidaza și peroxidaza);
- ~ identificarea principalelor caracteristici de calitate ale fructelor și legumelor utilizate pentru obținerea conservelor supuse prelucrării termice;
- ~ identificarea, cuantificarea și trasabilitatea stabilității acidului ascorbic pe parcursul procesării produselor vegetale;
- ~ identificarea, cuantificarea și trasabilitatea activității enzimactice a ascorbatoxidazei, superoxid dismutazei, polifenoloxidazei, peroxidazei și catalazei pe parcursul procesării legumelor și fructelor;
- ~ identificarea, cuantificarea și trasabilitatea conținutului total de polifenoli și flavonoide pe parcursul procesării produselor vegetale;

~ interpretarea statistică a datelor obținute prin determinări chimice realizate la probele prelevate din loturile de materie prime și a probelor ce au suferit tratamente termice pe parcursul fluxului tehnologic și formularea unor corelații între acidul ascorbic și compușii polifenolici, compușii flavonoidici și enzimele studiate.

Teza de doctorat este structurată în două părți cu un total de 296 pagini, în care sunt incluse 56 de tabele, 191 figuri și 184 titluri bibliografice. Prima parte a lucrării, face referire la stadiul actual al cercetărilor, urmând ca prezentarea protocolului experimental și rezultatele obținute să se detalieze în partea a doua. Teza se finalizează cu o serie de concluzii și recomandări.

În capitolul I denumit **Studii teoretice privind acidul ascorbic** sunt prezentate sintetizat date bibliografice cu privire la structura, reciclarea, degradarea și rolul acidului ascorbic, dar și noțiuni despre necesarul de acid ascorbic în organism și utilizarea acestuia ca aditiv alimentar.

Capitolul II face referire la stadiul actual al cercetărilor privind dinamica acidului ascorbic la unele produse horticoale proaspete și prelucrate.

Capitolul final al primei părți relatează studii teoretice privind activitatea enzimatică, conținutul total de polifenoli și compușii flavonoidici la produsele horticoale analizate.

În capitolul IV numit **Scopul, obiectivele cercetării, materialul și metodele de cercetare utilizate în cadrul tezei de doctorat** sunt prezentate detaliat aspectele necesare finalizării tezei de doctorat.

Principalul obiectiv al cercetării fiind observarea stabilității acidului ascorbic pe parcursul prelucrării tehnologice, s-a ales ca prelevarea probelor să se desfășoare în cadrul unității de procesare a legumelor și fructelor, S.C. Contec Foods S.R.L. din Tecuci.

Protocolul experimental a fost desfășurat în următoarele laboratoare: Laboratorul de oenologie din cadrul Centrului de cercetări pentru Oenologie, Academia Română – Filiala Iași; Laboratorul de Chimia și Biochimia Alimentelor, departamentul Știința și Tehnologia Alimentelor, Universitatea Aristotel, Salonic, Grecia; Laboratorul de bio-chimie din cadrul Facultății de Biologie, Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Iași; Laboratorul de viticultură și Laboratorul Tehnologia Produselor Horticoale din cadrul Facultății de Horticultură ce aparține Universității de Științe Agricole și Medicină Veterinară Iași.

Pentru atingerea scopului propus au fost luate în studiu următoarele produse: „Mere rase pentru plăcintă”, „Compot de cireșe”, „Compot de vișine”, „Compot de piersici”, „Compot de caise”, „Gem de vișine”, „Gem de caise”, „Gem de piersici”, „Dulceață de vișine”, „Dulceață de cireșe”, „Conopidă în oțet”, „Gogoșari în oțet”, „Mazăre verde boabe”, „Salată de sfeclă roșie”, „Pulpă de roșii~passata”, „Pastă de tomate”, „Gogonele în oțet”, „Varză murată vidată” și „Foi

de varză în saramură”.

În ceea ce privește conținutul în acid ascorbic și dehidroascorbic, s-au efectuat determinări și după o perioadă de depozitare de 3 luni la temperaturi de 10 respectiv 25 °C. Probele au fost prelevate în vederea analizării în anii 2011 și 2012.

Pentru realizarea obiectivelor propuse, metodele de cercetare utilizate au cuprins:

- ~ determinări chimice efectuate asupra probelor: determinarea umidității (%), substanței uscate totale, substanței uscate solubile, acidității titrabile, determinarea NaCl prin metoda Mohr și determinarea pH-ului;

- ~ determinarea acidului ascorbic: analiza prin cromatografie de lichide de înaltă performanță (HPLC), metoda reflectometrică, metoda titrimetrică cu 2,6 diclorfenolindofenol;

- ~ determinarea activității enzimelor: determinarea activității ascorbat oxidazei (metoda M. F. Oberbacher și H.M. Vines), determinarea activității polifenoloxidazei (Ermakov, A.I.), determinarea activității peroxidazei (metoda L. V. Gudkova și R.G. Degtiari), Determinarea activității superoxid dismutazei (SOD), (metoda Winterbourn, Hawkins, Brian și Carrel adaptată de Vlad Artenie), determinarea activității catalazei prin metoda gazometrică Lobeck;

- ~ determinarea conținutului total de polifenolilor (metoda fotolorimetrică Folin-Ciocalteu);

- ~ determinarea conținutului total de flavonoide.

Capitolele V și VI reprezintă cea mai mare parte a tezei de doctorat, fiind discutate rezultatele obținute în urma analizării produselor studiate.

În ceea ce privește produsul “Mere rase pentru plăcintă”, s-a evidențiat o reducere semnificativă a conținutului în acidului ascorbic pe parcursul procesării, astfel la materia primă s-au obținut valori de aproximativ 6,5 mg/100 g probă, în funcție de metoda analizată; la sfârșitul procesului tehnologic s-a regăsit 0,25 mg/100 g probă, iar pe perioada depozitării produsului finit a înregistrat circa 0,1 mg/100 g probă.

Conținutul în acid dehidroascorbic a evidențiat un trend ascendent până la etapa de divizare și începând cu operația de blanșare se înregistrează o degradare semnificativă, apoi pe parcursul depozitării la 25 °C s-a determinat o creștere a acestui compus, astfel valoarea cantitativă determinată este de aproximativ 0,1 mg/100 g probă.

Referitor la conținutul total de polifenoli și flavonoide, acestea au avut o tendință ușor descendentă pe parcursul prelucrării, fiind evidențiată o stabilitate superioară acidului ascorbic în timpul prelucrării fructelor de măr. Corelația între conținutul în acidul ascorbic și compușii polifenolici evidențiază aceeași dinamică a compușilor analizați pe parcursul procesării fructelor.



ROMANIA



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PENGHELELOR VÂRSTNICI
AMPTSDRII



Fondul Social European
PERIODA 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OFICIUL



USAMV Iași

În urma interpretării, compușii flavonoidici și conținutul în acid ascorbic evidențiază o corelație foarte bună.

Activitatea enzimatică a fost pusă în evidență la probele prelevate din loturile de materie primă, urmând ca celelalte eșantioane analizate, de pe fluxul tehnologic, să reliefeze inactivarea enzimelor.

În urma analizării probelor prelevate de pe fluxul tehnologic de obținere a compotului de caise, cireșe, piersici și vișine, rezultatele obținute au reliefat un trend descrescător al conținutului în acid ascorbic. Comparativ cu produsele studiate (compoturi) produsul finit cu cel mai mare conținut în acid ascorbic a fost cel de vișine, aproximativ 3 mg/100 g fruct prelucrat, în timp ce materia primă a înregistrat aproximativ 17 mg/100 g. Valori diminuate s-au obținut la probele prelevate de pe fluxul de obținere a compotului de caise (2 mg/100 g la probele analizate în anul 2011 și 1,5 mg/100 g la compoturile studiate în anul 2012) și piersici (1,5 mg/100 g la probele analizate în anul 2011 și 1,2 mg/100 g la compoturile studiate în anul 2012), iar media determinată în cei doi ani de studiu la probele prelevate de pe fluxul tehnologic de producere a compotului de cireșe a reliefat un conținut în acid ascorbic de aproximativ 2 mg/100 g fruct prelucrat.

În ceea ce privește determinarea conținutului în acid dehidroascorbic, se observă la toate tipurile de compot o creștere pe parcursul prelucrării, aceasta fiind urmată de o diminuare semnificativă datorită pasteurizării, apoi se revine la trendul ascendent datorită degradării acidului ascorbic pe perioada depozitării.

Datele obținute în urma cercetărilor indică un conținut total de polifenoli și flavonoide ușor diminuat la sfârșitul procesului tehnologic comparativ cu probele analizate din loturile de materie primă. Conform cercetărilor efectuate, cea mai mare concentrație de compuși polifenolici și flavonoidici a fost identificată la fructele de vișin atât la probele prelevate din etapele fluxului tehnologic cât și la produsul finit.

Activitatea enzimatică a fost evidențiată la probele de materie primă, după operația de blanșare, unde au fost parțial inactivate, observându-se că la următoarele eșantioane analizate, de pe flux, din grupa produsului finit, să se evidențieze inactivarea acestor compuși.

Referitor la datele obținute în urma analizării probelor prelevate de pe fluxul tehnologic de obținere a gemului de: caise, piersici și vișine s-au remarcat reduceri semnificative ale conținutului în acid ascorbic. Diminuarea conținutului în acid ascorbic a fost evidențiată în mod special la etapele de blanșare, tocare și pasteurizare. Pe parcursul depozitării se înregistrează un trend descrescător în funcție de temperatura de păstrare. Analizând valorile obținute la determinarea acidului ascorbic și dehidroascorbic se observă o proporționalitate inversă, astfel în

etapele în care conținutul în acid ascorbic înregistrează pierderi semnificative, acidul dehidroascorbic are o tendință ascendentă. Punctul comun în care se observă același trend este pasteurizarea produsului, etapă în care ambii compuși indică o reducere considerabilă.

Rezultatele cercetărilor efectuate asupra conținutul total de polifenoli și flavonoide au scos în evidență tendința ușor descendentă la toate probele de fructe prelevate pe parcursul procesului tehnologic. O influență importantă o are etapa de concentrare unde s-a observat creșterea concentrației compușilor fenolici și flavonoidici. Cea mai mare concentrație a acestor compuși a fost identificată la fructele de vișin atât la probele prelevate din etapele fluxului tehnologic cât și la produsul finit. Corelația între valorile obținute la determinarea conținutului în acid ascorbic și compușii flavonoidici și polifenolici evidențiază o asociere acceptabilă a acestor compuși. Rezultate mai bune s-au obținut la corelarea acidului ascorbic cu compușii flavonoidici comparativ cu asocierea dintre acidul ascorbic și compușii polifenolici la toate tipurile de gem analizate.

Ca și în cazul compoturilor activitatea enzimatică a fost remarcată la probele prelevate din loturile de materie primă, urmând ca operația de blanșare să inactiveze acești compuși.

Cercetările efectuate la probele prelevate din cadrul proceselor tehnologice de obținere a dulceții de cireșe și de vișine au evidențiat rezultate cu trend asemănător compușilor analizați la gemul de fructe. Pe parcursul procesării se observă diminuarea conținutului în acid ascorbic și creșterea conținutului în acid dehidroascorbic. După efectuarea sterilizării ambii compuși înregistrează o diminuare semnificativă, urmând o creștere a acidului dehidroascorbic pe parcursul depozitării în timp ce dinamica acidului ascorbic este în scădere.

Diferențe semnificative s-au constatat la compușii polifenolici și flavonoidici, unde datorită operației de concentrare, conținutul acestora s-a augmentat comparativ valorile obținute la materia primă. Valoarea obținută (R^2) în urma corelării compușilor polifenolici cu acidul ascorbic evidențiază o corelație bună între cei doi compuși, în timp ce asocierea compușilor flavonoidici cu acidului ascorbic conturează o corelație slabă.

Activitatea enzimatică a fost remarcată la materia primă, probele prelevate după operația de blanșare au evidențiat inactivarea parțială a enzimelor, iar la probele prelevate după obținerea produsului finit nu înregistrează activitate enzimatică. Asocierile efectuate între enzimele studiate și acidul ascorbic au evidențiat o corelație foarte bună, demonstrând astfel comportamentul asemănător pe parcursul prelucrării fructelor.

În ceea ce privește rezultatele obținute după analizarea produselor acidificate artificial („Conopidă în oțet”, „Gogoșari în oțet”, „Salată de sfeclă roșie”, „Gogonele în oțet”), s-a constatat că acestea prezintă o tendință descendentă la majoritatea parametrilor studiați.



ROMANIA



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PENGHEMELOR VÂRSTNICI
AMPTSDRII



Fondul Social European
PERIOADA 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OFPOSDRU



USAMV Iași

În cazul conținutului în acid ascorbic, datorită mediului acid, s-a remarcat o concentrație mai mare la produsul finit dar și pierderi mai mici ale acestui compus chimic pe parcursul depozitării comparativ cu celelalte produse studiate. Produsul horticol cu cel mai mare conținut în acid ascorbic la materia primă a fost ardeiul gogoșar pe parcursul prelucrării păstrându-se o proporție ridicată.

Comparativ cu celelalte produse acidifiante artificiale, ardeii gogoșari conservați în soluție de oțet au înregistrat o creștere a conținutului total de polifenoli și flavonoidi. Din acest motiv, prin asocierea acestor compuși cu acidul ascorbic rezultă o corelație slabă (comportament diferit al acidului ascorbic și al compușilor polifenolici și flavonoidici pe parcursul procesării).

Studiile efectuate pentru determinarea activității enzimice au pus în evidență inactivarea acestora după operația de blanșare, iar la produsul finit nu a fost evidențiată activitate enzimică. Corelațiile efectuate între acidul ascorbic și enzimele studiate evidențiază comportamentul diferit al compușilor analizați datorită răspunsului diferit în momentul prelucrării produselor horticole.

Prin cercetările efectuate la conserva de mază verde boabe, s-au remarcat diminuări semnificative ale conținutului în acid ascorbic, atât pe parcursul procesării cât și pe parcursul depozitării. Diminuarea conținutului în acid ascorbic în timpul prelucrării scade progresiv, ajungându-se la pierderi de 80% la produsul finit. Conținutul în acid dehidroascorbic are tendință invers proporțională cu evoluția acidului ascorbic, înregistrând tendință ascendentă pe perioada prelucrării, tendință descendentă în etapa de sterilizare, urmând ca pe parcursul depozitării să se observe un trend ascendent, mai pronunțat la temperaturi ridicate.

Rezultatele obținute au evidențiat o tendință descrescătoare a concentrației polifenolilor și flavonoidelor în timpul prelucrării boabelor de mază și o corelație foarte bună a acestor compuși cu acidul ascorbic.

În ceea ce privește activitatea enzimică, aceasta fost remarcată la probele prelevate la începutul fluxului tehnologic, inactivarea acestora observându-se după operația de blanșare. Produsul finit nu înregistrează activitate enzimică. În urma interpretării statistice s-au obținut corelațiile pozitive între enzimele studiate și acidul ascorbic

Datele experimentale obținute în urma analizării probelor prelevate de pe fluxul tehnologic de obținere a pulpei și bulionului de tomate au scos în evidență diminuarea conținutului în acid ascorbic. Scăderi semnificative au fost determinate la etapele de tocare, blanșare și pasteurizare. Aceste valori înregistrează o tendință descrescătoare în funcție de temperatura de păstrare pe parcursul depozitării. Conținutul în acid dehidroascorbic prezintă tendință oscilatorie în timpul prelucrării tomatelor, în timp ce produsele finite înregistrează un

conținut în acid dehidroascorbic cu tendință ascendentă. Creșterea acestuia fiind influențată de timpul și temperatura de depozitare.

Rezultatele cercetărilor efectuate asupra conținutului total de polifenoli și flavonoide au reliefat tendința ascendentă la produsele finite obținute. O influență importantă o are etapa de concentrare unde s-a observat creșterea concentrației compușilor fenolici și flavonoidici. Cea mai mare concentrație a acestor compuși a fost identificată la bulionul de tomate. Datorită comportamentului diferit pe care îl au în timpul procesării atât compușii polifenolici cât și cei flavonoidici nu au putut fi corelate sau au avut o corelație foarte slabă.

La probele prelevate după operația de blanșare, nu s-a evidențiat activitate enzimatică. Corelațiile efectuate între enzimele studiate și conținutul în acid ascorbic au evidențiat o foarte bună asociere a compușilor, aceștia având aceeași tendință pe perioada prelucrării.

În cazul produselor lactofermentate (“Varză murată vidată”) s-a constatat cea mai mică degradare a conținutului în acid ascorbic, diminuarea acestui compus datorându-se diluării în lichidul de acoperire în proporție de aproximativ 50% comparativ cu valoarea obținută la varza - materie primă. Conținutul în acid dehidroascorbic a înregistrat un trend ascendent atât pe parcursul fermentării cât și pe perioada depozitării.

Compușii polifenolici și flavonoidici au înregistrat o ușoară scădere pe parcursul procesului de lactofermentare. Corelația obținută dintre valorile acestor compuși și conținutul în acid ascorbic a conturat rezultate foarte bune.

Comparativ cu toate produsele studiate varza murată a fost singurul produs finit la care a fost evidențiată activitate enzimatică, obținându-se corelații foarte bune între enzime și conținutul în acid ascorbic.

În ceea ce privește produsul “Foi de varză în saramură”, s-a constatat că în urma prelucrării, valorile obținute la determinările conținutului în acid ascorbic a înregistrat reduceri semnificative, datorită pasteurizării produsului.

Valorile obținute la determinarea compușilor polifenolici și flavonoidici au evidențiat tendință descendentă pe parcursul prelucrării. Prin corelațiile efectuate între compușii analizați s-au remarcat asocieri foarte bune, parametrii corelați având comportament asemănător în cadrul procesului de prelucrare.

Pe parcursul fluxului tehnologic de obținere a produsului “Foi de varză în saramură” nu s-a înregistrat inactivarea enzimelor. Asocierile efectuate între enzimele studiate și acidul ascorbic au evidențiat o corelație foarte bună, demonstrând astfel același răspuns al compușilor analizați la procesul tehnologic.