

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI**

Cu titlu de manuscris

C. Z. U.: 665.324.32:664.3 (043)

**RADU OXANA**

**COMPOZIȚII ALIMENTARE PE BAZA ULEIULUI DE NUCĂ  
(*Juglans regia L.*) REZISTENTE LA DEGRADĂRI OXIDATIVE**

**253.06 - TEHNOLOGII BIOLOGICE ȘI CHIMICE  
ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ**

Teză de doctor în științe tehnice

Conducători științifici:

TATAROV Pavel, dr. hab., prof. univ.

BAERLE Alexei, dr., conf. univ.

Autor:

RADU Oxana

**CHIȘINĂU, 2020**

**© Radu Oxana, 2020**

## CUPRINS

ADNOTĂRI	6
LISTA TABELELOR	9
LISTA FIGURILOR	11
LISTA ABREVIERILOR	13
INTRODUCERE	14
1. ULEIUL DE NUCĂ – ASPECTE NUTRIȚIONALE ȘI TEHNOLOGICE	18
1.1. Starea actuală a procesării fructelor de nucă în Republica Moldova	18
1.2. Caracteristica compoziției chimice a miezului și uleiului de nucă	23
1.3. Proprietățile nutriționale ale uleiului de nucă	25
1.4. Degradarea oxidativă a uleiului de nucă	28
1.5. Prevenirea degradării oxidative a uleiului de nucă	30
1.5.1. Prevenirea degradării oxidative prin formarea compozițiilor cu antioxidanți	31
1.5.2. Prevenirea degradării oxidative prin formarea compozițiilor alimentare cu un raport optim între acizii grași saturați / nesaturați	33
1.6. Crearea produselor alimentare funcționale pe bază de ulei de nucă	35
1.6.1. Metodele de obținere a emulsiilor alimentare pe bază de ulei de nucă	36
1.6.2. Stabilitatea emulsiilor alimentare pe bază de ulei de nucă	37
1.7. Concluzii la capitolul I	42
2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE	43
2.1. Materiale de cercetare	43
2.1.1. Materii prime	43
2.1.2. Reactivi și medii de cultură	45
2.2. Metode standard de cercetare	46
2.3. Metoda construirii diagramelor de stare a compozițiilor ternare	48
2.4. Calculul rețetelor spread-urilor obținute pe bază de amestec de lipide vegetale și lactate	49
2.5. Evaluarea microstructurii spread-urilor	50
2.6. Metode de determinare a temperaturii de topire a spread-urilor	50
2.7. Prelucrarea matematică a datelor experimentale	50
2.8. Concluzii la capitolul II	52

3. STABILITATEA FIZICO-CHIMICĂ A ULEIULUI DE NUCĂ	53
3.1. Caracteristicile fizico-chimice ale uleiului de nucă	53
3.1.1. Compoziția chimică a uleiului de nucă	54
3.1.2. Spectrele IR și UV-Vis ale uleiului de nucă	55
3.2. Analiza stabilității uleiului de nucă în prezența antioxidanților naturali	60
3.2.1. Determinarea stabilității compozițiilor Ulei de nucă–Antioxidanți naturali prin evaluarea spectrelor UV-Vis	61
3.2.2. Stabilitatea agregativă a sistemului Ulei de nucă–Extract de ceai verde–Apă	65
3.3. Analiza stabilității uleiului de nucă în prezența antioxidanților sintetici	67
3.3.1. Proiectarea compozițiilor Ulei de nucă–Antioxidanți sintetici	67
3.3.2. Determinarea stabilității compozițiilor prin evaluarea peroxizilor	69
3.3.3. Determinarea stabilității compozițiilor prin evaluarea spectrelor UV-Vis	72
3.3.4. Determinarea stabilității compozițiilor prin evaluarea produselor secundare de oxidare	74
3.4. Analiza stabilității sistemului Ulei de nucă–Apă–Antioxidant	76
3.5. Acțiunea acizilor grași asupra texturii compozițiilor cu ulei de nucă	77
3.6. Concluzii la capitolul III	80
4. ELABORAREA COMPOZIȚIILOR ȘI TEHNOLOGIEI DE OBȚINERE A ALIMENTELOR DE TIP SPREAD PE BAZĂ DE ULEI DE NUCĂ	82
4.1. Proiectarea compozițiilor alimentare de tip spread pe bază de ulei de nucă	83
4.2. Elaborarea spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime	86
4.2.1. Elaborarea schemelor tehnologice de obținere a spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime	87
4.2.2. Caracteristicile fizico-chimice și senzoriale ale spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime	90
4.3. Elaborarea tehnologiei de obținere a spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40%	97
4.3.1. Elaborarea procedurii de obținere a spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40%	97
4.3.2. Caracteristicile fizico-chimice și senzoriale ale spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40%	99

4.4.	Aprecierea stabilității și duratei de valabilitate a spread-urilor	107
4.4.1.	Stabilitatea față de degradarea oxidativă a spread-urilor la depozitare	108
4.4.2.	Corelația dintre microstructura și proprietățile senzoriale ale spread-urilor la depozitare	110
4.4.3.	Inofensivitatea spread-urilor la depozitare	112
4.5.	Concluzii la capitolul IV	113
	CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	115
	BIBLIOGRAFIE	117
	ANEXE	133
Anexa 1	Schema tehnologică de obținere a extractelor uleioase de antioxidanți naturali	134
Anexa 2	Spectrele IR ale antioxidanților sintetici	135
Anexa 3	Calculul lungimii medii a lanțului carboxilic de acizi grași nesaturați	136
Anexa 4	Calculul rețetelor spread-urilor amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime	137
Anexa 5	Calculul rețetelor spread-urilor amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40%	139
Anexa 6	Raportul de încercare a proprietăților senzoriale ale spread-urilor	141
Anexa 7	Brevet de invenție a spread-ului elaborat în cadrul tezei	144
	DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	145
	CURRICULUM VITAE	146

## ADNOTARE

**Radu Oxana:** Compoziții alimentare pe baza uleiului de nucă (*Juglans regia L.*) rezistente la degradări oxidative, teză de doctor în științe tehnice, Chișinău, 2020.

**Structura tezei:** teza constă din introducere, 4 capitole, concluzii și recomandări, bibliografie cu 233 titluri, 7 anexe. Textul de bază conține 103 pagini, inclusiv 50 de figuri și 57 de tabele.

**Cuvinte-cheie:** acizi grași polinesaturați, antioxidanți, grăsimi lactate, emulsii alimentare, spread.

**Scopul lucrării:** realizarea cercetărilor teoretice și experimentale privind elaborarea compozițiilor alimentare de tip emulsii A/U pe bază de ulei de nucă, asigurând stabilitatea și valoarea biologică ridicată a produsului finit.

**Obiectivele lucrării:** determinarea căilor posibile de prevenire a degradării oxidative a acizilor grași polinesaturați ai uleiului de nucă în mediile alimentare; studiul influenței acizilor grași nesaturați și saturați asupra stabilității și texturii compozițiilor alimentare cu ulei de nucă; analiza impactului antioxidanților asupra prevenirii degradării oxidative a acizilor grași polinesaturați ai uleiului de nucă; elaborarea compoziției și tehnologiei de obținere a alimentelor noi sub formă de emulsii A/U, de tipul *spread*, pe baza produselor lactate și uleiului de nucă; aprecierea valorii nutritive și proprietăților fizico-chimice ale spread-urilor cu ulei de nucă; stabilirea termenului de valabilitate și duratei de păstrare a produsului finit.

**Noutatea și originalitatea științifică:** pentru prima dată a fost argumentată științific și demonstrată experimental posibilitatea prevenirii degradării oxidative a acizilor grași polinesaturați ai uleiului de nucă în compozițiile alimentare prin combinarea lipidelor uleiului de nucă și grăsimilor lactate sub formă de emulsii.

**Problema științifică soluționată:** stabilirea celor mai importante proprietăți fizico-chimice, nutritive și tehnologice ale compozițiilor pe bază de ulei de nucă și identificarea condițiilor optime și eficiente de procesare tehnologică și de utilizare a acestora.

**Semnificația teoretică:** perfectarea metodelor de cercetare a calității uleiului de nucă, obținerea rezultatelor științifice care demonstrează posibilitatea de stabilizare a compozițiilor lipidice cu un conținut înalt de acizi grași polinesaturați și formarea pe baza acestora a unor produse alimentare funcționale.

**Valoarea aplicativă a lucrării:** a fost argumentată metodologia de utilizare a uleiului de nucă la obținerea diferitor produse alimentare cu un conținut ridicat de acizi grași polinesaturați, în special în compoziții alimentare sub formă de emulsii.

**Implementarea rezultatelor științifice:** publicații în reviste, culegeri ale simpozioanelor, discutarea rezultatelor în cadrul dezbaterilor la conferințele științifice naționale și internaționale (19 lucrări științifice); brevetul de invenție nr.1281 „Procedeu de obținere a amestecului de grăsimi tartinabile pe bază de smântână dulce”.

## АННОТАЦИЯ

**Раду Оксана:** Пищевые композиции на основе масла грецкого ореха (*Juglans regia L.*), устойчивые к окислительной деградации, диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, Кишинэу, 2020.

**Структура диссертации:** диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и рекомендаций, списка литературы из 233 ссылок, 7 приложений. Работа изложена на 103 страницах, включая 50 рисунков и 57 таблиц.

**Ключевые слова:** полиненасыщенные жирные кислоты, антиоксиданты, молочный жир, пищевые эмульсии, спред.

**Цель работы:** проведение теоретических и экспериментальных исследований для разработки пищевых композиций типа эмульсии В/М на основе масла грецкого ореха, обеспечивая стабильность и высокую биологическую ценность конечного продукта.

**Задачи работы:** определение возможных способов предотвращения окислительной деградации полиненасыщенных жирных кислот масла грецкого ореха в составе пищевых продуктов; изучение воздействия ненасыщенных и насыщенных жирных кислот на стабильность и текстуру пищевых композиций с маслом грецкого ореха; анализ влияния антиоксидантов на предотвращение окислительной деградации полиненасыщенных жирных кислот в масле грецкого ореха; разработка состава и технологии получения новых продуктов питания в виде эмульсий В/М, типа *спред*, на основе молочных продуктов и масла грецкого ореха; оценка пищевой ценности и физико-химических свойств спредов с маслом грецкого ореха; установление срока годности и оптимального периода хранения конечного продукта.

**Научная новизна:** впервые была научно аргументирована и экспериментально продемонстрирована возможность предотвращения окислительной деградации полиненасыщенных жирных кислот масла грецкого ореха в составе пищевых композиций путем комбинирования липидов масла грецкого ореха и молочных жиров в виде эмульсий.

**Научная проблема, решенная в исследовании:** определение важнейших физико-химических, питательных и технологических свойств композиций на основе масла грецкого ореха и выявление оптимальных и эффективных условий их технологической обработки и использования.

**Теоретическая значимость:** совершенствование методов исследования качества масла грецкого ореха, получение научных результатов, демонстрирующих возможность стабилизации липидных композиций с высоким содержанием полиненасыщенных жирных кислот и формирования на их основе функциональных пищевых продуктов.

**Практическая значимость работы:** была аргументирована методология использования масла грецкого ореха для получения различных продуктов питания с высоким содержанием полиненасыщенных жирных кислот, особенно в пищевых композициях в виде эмульсий.

**Внедрение научных результатов:** публикации в журналах и сборниках симпозиумов, обсуждение результатов в рамках дискуссий на национальных и международных научных конференциях (19 научных работ); патент № 1281 «Способ получения спреда на основе сладких сливок».

## ANNOTATION

**Radu Oxana:** Food compositions based on walnut oil (*Juglans regia L.*) resistant to oxidative degradation, Ph.D. thesis in technology, Chisinau, 2020.

**Thesis structure:** The thesis consists of an introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, bibliography from 233 titles, 7 appendices. The basic text includes 103 pages, 50 figures, and 57 tables.

**Keywords:** polyunsaturated fatty acids, antioxidants, dairy fats, food emulsions, spread.

**The purpose of the work:** the realization of theoretical and experimental research in order to elaborate food compositions of W/O emulsions type based on walnut oil, ensuring the stability and high biological value of final product.

**Objectives:** the determination of possible ways to prevent the oxidative degradation of walnut oil polyunsaturated fatty acids in food compositions; the influence evaluation of saturated and unsaturated fatty acids on the stability and texture of food compositions with walnut oil; the analysis of antioxidants impact on the prevention of oxidative degradation of polyunsaturated fatty acids in walnut oil; the elaboration of composition and technology for obtaining new foods in the form of W/O emulsion, as *spread*, based on dairy products and walnut oil; the evaluation of nutritional value and physicochemical properties of spreads with walnut oil; the establishment of shelf life and optimal storage period of final product.

**Scientific novelty:** for the first time, it was scientifically argued and experimentally demonstrated the possibility of the prevention of oxidative degradation of walnut oil polyunsaturated fatty acids in food compositions by the combination of walnut oil lipids and dairy fats in the form of emulsions.

**Solved scientific problem:** the determination of the most important physicochemical, nutritional and technological properties of compositions based on walnut oil and the identification of optimal and efficient conditions for their technological processing and use.

**Theoretical significance:** the improvement of research methods of walnut oil quality, the obtaining of scientific results that demonstrate the possibility of stabilization of lipid compositions with a high content of polyunsaturated fatty acids and the formation of functional foods based on them.

**Applicative value:** the methodology of walnut oil using for the obtaining of various food products with a high content of polyunsaturated fatty acids, especially in food compositions of emulsion type, was argued.

**Implementation of scientific results:** publications in journals and symposium collections, results discussion within debates on national and international scientific conferences (19 scientific papers); invention patent No. 1281 „The method of obtaining the mix of spreadable fats based on sweet cream”.



## LISTA TABELELOR

<b>Tab.1.1.</b> Caracteristicile morfologice și fizice ale nucilor autohtone ( <i>Juglans regia L.</i> )	20
<b>Tab.1.2.</b> Conținutul de macro- și micronutrienți în diferite tipuri de nuci	24
<b>Tab.1.3.</b> Compoziția acizilor grași în uleiul de nucă, %	24
<b>Tab.1.4.</b> Raportul de acizi grași saturați, mononesaturați și polinesaturați în uleiul de nucă	25
<b>Tab.1.5.</b> Conținutul de acizi grași în diferite tipuri de uleiuri vegetale, %	26
<b>Tab.1.6.</b> Acizii grași polinesaturați esențiali care intră în grupele acizilor $\omega$ -3 și $\omega$ -6	27
<b>Tab.1.7.</b> Perioada de inducție și viteza relativă de oxidare a acizilor grași la 25°C	29
<b>Tab.1.8.</b> Conținutul acizilor grași în grăsimile de palmier și unt de cacao	34
<b>Tab.1.9.</b> Compoziția în acizi grași a lipidelor lactate	39
<b>Tab.1.10.</b> Doze recomandate de adaos de emulgatori în produsele tartinabile	41
<b>Tab.2.1.</b> Caracteristicile fizico-chimice ale nucilor, miezului de nuci și uleiului de nucă, soiul „Cogâlniceanu”	43
<b>Tab.2.2.</b> Caracteristica materialelor utilizate în cercetare	44
<b>Tab.2.3.</b> Caracteristica reactivilor și mediilor de cultură	45
<b>Tab.2.4.</b> Caracteristica metodelor experimentale	46
<b>Tab.3.1.</b> Datele statistice privind extragerea uleiului din miez de nuci, soiul “Cogâlniceanu”, recolta 2015	53
<b>Tab.3.2.</b> Compoziția în acizi grași a uleiului din miez de nuci, soiul “Cogâlniceanu”, recolta 2015, determinată prin CG	54
<b>Tab.3.3.</b> Indicii fizico-chimici de calitate ai uleiului de nucă	55
<b>Tab.3.4.</b> Caracteristica benzilor din spectrele IR ale trigliceridelor, corespunzătoare oscilațiilor de valență ( $\nu$ ) și de deformație ( $\delta$ ) ale unor grupe	55
<b>Tab.3.5.</b> Codificarea variabilelor	61
<b>Tab.3.6.</b> Planul efectuării experimentului	62
<b>Tab.3.7.</b> Valorile coeficienților de influență	63
<b>Tab.3.8.</b> Proporțiile dintre componentele compozițiilor lipidice de control, seria C	64
<b>Tab.3.9.</b> Valorile coeficienților de influență pentru probele de control, seria C	65
<b>Tab.3.10.</b> Setarea valorilor extreme ale factorilor de influență	68
<b>Tab.3.11.</b> Matricea de planificare a EFC 2 <sup>3</sup> în coordonate reale	68
<b>Tab.3.12.</b> Proporțiile componentelor probelor de ulei de nucă cu antioxidanți sintetici	68
<b>Tab.3.13.</b> Indicii de peroxid (IP) ai probelor seriilor A și B peste 14 zile de păstrare	69
<b>Tab.3.14.</b> Indicii de peroxid (IP) ai probelor compozițiilor Ulei de nucă–OG–DLTP–AAP peste 60 zile de păstrare	71
<b>Tab.3.15.</b> Coeficienții de regresie ce caracterizează absorbanțele sistemului Ulei de nucă–OG–DLTP–AAP (14 zile, 1:20)	73
<b>Tab.3.16.</b> Coeficienții de regresie ce caracterizează absorbanțele sistemului Ulei de nucă–OG–DLTP–AAP (60 zile, 1:10)	74
<b>Tab.3.17.</b> Indicii de <i>p</i> -anizidină (IPA) peste 75 zile de păstrare	74
<b>Tab.3.18.</b> Planul experimentului EFC 2 <sup>2</sup> privind formarea compoziției sistemului Ulei de nucă–Apă–Galat de octil	76

<b>Tab.3.19.</b> Timpul de inducție pentru grăsimile vegetale la 120°C	77
<b>Tab.4.1.</b> Valoarea nutritivă și energetică a untului	82
<b>Tab.4.2.</b> Compoziția în acizi grași a grăsimii lactate	82
<b>Tab.4.3.</b> Caracteristicile produselor lactate utilizate în calitate de componente ale fazei lipidice la formarea spread-urilor	85
<b>Tab.4.4.</b> Avantajele și dezavantajele diferitelor metode de obținere a spread-urilor	86
<b>Tab.4.5.</b> Consumul materiei prime necesare pentru obținerea a 1000 kg de spread pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime (lipide lactate:vegetale = 1:1)	90
<b>Tab.4.6.</b> Caracteristicile organoleptice ale spread-urilor obținute prin diferite procedee pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime	91
<b>Tab.4.7.</b> Caracteristicile fizico-chimice ale spread-urilor obținute prin diferite procedee pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime	91
<b>Tab.4.8.</b> Valorile extreme ale factorilor de influență	93
<b>Tab.4.9.</b> Matrice de planificare a EFC 2 <sup>2</sup> în coordonate reale	93
<b>Tab.4.10.</b> Valorile coeficientului de termostabilitate a spread-urilor obținute pe baza amestecului de lipide lactate și ulei de nucă cu un conținut diferit de lecitină	94
<b>Tab.4.11.</b> Valorile coeficientului de termostabilitate a spread-urilor obținute pe baza amestecului de lipide lactate și vegetale care rezultă din ecuația de regresie (4.1)	94
<b>Tab.4.12.</b> Rețetele spread-urilor obținute pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime cu raport diferit între lipidele lactate și vegetale	95
<b>Tab.4.13.</b> Caracteristicile senzoriale ale spread-urilor obținute pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime cu raport diferit între lipidele lactate și vegetale	96
<b>Tab.4.14.</b> Caracteristicile fizico-chimice ale spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime cu raport diferit între lipidele lactate și vegetale	96
<b>Tab.4.15.</b> Rețetele spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40% cu raport diferit între lipidele lactate și vegetale	100
<b>Tab.4.16.</b> Aprecierea indicilor senzoriali ai spread-urilor cu 72,5% grăsime	100
<b>Tab.4.17.</b> Caracteristicile fizico-chimice ale spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40% cu raport diferit între lipidele lactate și vegetale	102
<b>Tab.4.18.</b> Caracteristicile spread-urilor obținute pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40%	102
<b>Tab.4.19.</b> Analiza structurii spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40%	104
<b>Tab.4.20.</b> Determinarea intensității de culoare a extractelor naturale de carotenoide și clorofilă	106
<b>Tab.4.21.</b> Determinarea intensității de culoare a spread-urilor	107
<b>Tab.4.22.</b> Microstructura în dinamică a spread-urilor păstrate la $t = (3 \pm 2)^\circ\text{C}$	110
<b>Tab.4.23.</b> Microstructura în dinamică a spread-urilor păstrate la $t = - (6 \pm 3)^\circ\text{C}$	111
<b>Tab.4.24.</b> Evaluarea dinamică a dezvoltării microbiotei în spread-urile păstrate la regimuri de temperaturi diferite	112

## LISTA FIGURILOR

<b>Fig.1.1.</b> Structura fructului de nucă	19
<b>Fig.1.2.</b> Soiuri de nucă	19
<b>Fig.1.3.</b> Venitul din vânzările produselor exportate din Republica Moldova	21
<b>Fig.1.4.</b> Fragmente de acizi grași nesaturați în conformația spațială <i>cis</i> și <i>trans</i>	27
<b>Fig.1.5.</b> Transformările uleiurilor vegetale în procesul tehnologic	28
<b>Fig.1.6.</b> Schema procesului de autooxidare a acizilor grași polinesaturați	29
<b>Fig.1.7.</b> Structura chimică a $\beta$ -carotenului	31
<b>Fig.1.8.</b> Structura chimică a <i>a</i> -clorofilei	31
<b>Fig.1.9.</b> Structura chimică a acidului L-ascorbic 6-palmitat	32
<b>Fig.1.10.</b> Structura chimică a tocoferolilor	32
<b>Fig.1.11.</b> Structura chimică a galatului de octil	33
<b>Fig.1.12.</b> Formele posibile de împachetare a acilgliceridelor în structuri cristaline	35
<b>Fig.1.13.</b> Mecanismele de destabilizare a emulsiilor	38
<b>Fig.1.14.</b> Evoluția temperaturii de topire (°C) a grăsimilor în funcție de conținutul acizilor grași saturați în structura acilglicerolilor	40
<b>Fig.1.15.</b> Reprezentarea schematică a comportamentului lecitinei în sistemul cu două faze	41
<b>Fig.3.1.</b> Fragmentul spectrului IR al UN: benzile grupelor esterice	56
<b>Fig.3.2.</b> Fragmentul spectrului IR al UN <sub>2lumi</sub> : benzile grupelor esterice	56
<b>Fig.3.3.</b> Fragmentul spectrului IR al UN: suprapunerea benzilor grupelor -CH <sub>3</sub> și -OH	57
<b>Fig.3.4.</b> Fragmentul spectrului IR al UN <sub>2lumi</sub> : suprapunerea benzilor grupelor -CH <sub>3</sub> și -OH	57
<b>Fig.3.5.</b> Fragmentul spectrului IR al UN: oscilațiile de valență ale legăturilor C-H	58
<b>Fig.3.6.</b> Fragmentul spectrului IR al UN <sub>2lumi</sub> : oscilațiile de valență ale legăturilor C-H	58
<b>Fig.3.7.</b> Spectrele uleiurilor de nucă și de floarea-soarelui obținute prin diluare 1/80 cu cloroform, față de cloroform	59
<b>Fig.3.8.</b> Diferențele dintre spectrele uleiurilor de nucă	59
<b>Fig.3.9.</b> Diferențele dintre spectrele uleiului de nucă și uleiului de floarea-soarelui	60
<b>Fig.3.10.</b> Spectrele UV-Vis ale extractelor uleioase din morcov și din frunze de ceai verde	61
<b>Fig.3.11.</b> Dinamica modificării spectrelor compozițiilor de uleiuri vegetale cu antioxidanți naturali, diluare 1/80, solvent și referință – hexan	62
<b>Fig.3.12.</b> Dinamica variației absorbanțelor compozițiilor de uleiuri vegetale cu antioxidanți naturali construite în coordonatele $A_{260} = f(\tau)$ și $A_{269} = f(\tau)$	63
<b>Fig.3.13.</b> Curbele cinetice ale compozițiilor de control construite în coordonatele $A_{269} = f(\tau)$	64
<b>Fig.3.14.</b> Corelația $(\beta_{0,nucă} - \beta_{0,control}) = f(\tau)$	64

<b>Fig.3.15.</b> Starea fazică inițială a sistemului Extract de ceai verde–Ulei de nucă–Apă	66
<b>Fig.3.16.</b> Stabilitatea agregativă a sistemului Extract de ceai verde–Ulei de nucă–Apă	66
<b>Fig.3.17.</b> Spectrele UV-Vis ale compozițiilor uleiului de nucă cu antioxidanți sintetici, 14 zile	72
<b>Fig.3.18.</b> Spectrele UV-Vis ale compozițiilor uleiului de nucă cu antioxidanți sintetici, 60 zile	73
<b>Fig.3.19.</b> Analiza comparativă a dinamicii oxidării sistemului Ulei de nucă–Apă–Galat de octil	76
<b>Fig.3.20.</b> Stabilitatea oxidativă a amestecului acid oleic:ulei de nucă (1:1) la 120°C	78
<b>Fig.3.21.</b> Diagrama sistemului Ulei de nucă–Acid mononesaturat pur–Acid saturat pur	80
<b>Fig.4.1.</b> Schema structurii spread-ului cu ulei de nucă	84
<b>Fig.4.2.</b> Schema-bloc de realizare a Procedului 1 de obținere a spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime	88
<b>Fig.4.3.</b> Schema-bloc de realizare a procedeelelor 2 și 3 de obținere a spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime	89
<b>Fig.4.4.</b> Imaginile probelor de spread obținute prin diferite procedee pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime	90
<b>Fig.4.5.</b> Structura microscopică a spread-urilor obținute prin diferite procedee pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime	92
<b>Fig.4.6.</b> Imaginile spread-urilor obținute pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime cu raport diferit între lipidele lactate și vegetale	95
<b>Fig.4.7.</b> Schema generală a procedeelelor de fabricație a spread-ului conform brevetului de invenție, nr. 1281, 2018.09.30. BOPI nr. 9/2018	98
<b>Fig.4.8.</b> Spread-urile pe bază de amestec de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40% cu raport diferit între lipidele lactate și vegetale	99
<b>Fig. 4.9.</b> Caracteristica organoleptică a spread-urilor	101
<b>Fig.4.10.</b> Reprezentarea schematică a microstructurii spread-urilor cu 20% ulei de nucă din GT	105
<b>Fig.4.11.</b> Dinamica indicelui de aciditate a spread-urilor	108
<b>Fig.4.12.</b> Dinamica indicelui de peroxid a fazei lipidice separate din spread-uri	109
<b>Fig.4.13.</b> Dinamica indicelui de <i>p</i> -anizidină a fazei lipidice separate din spread-uri	109
<b>Fig.4.14.</b> Schema apariției riscurilor fizico-chimice, structurale și microbiologice care influențează termenul de valabilitate a spread-urilor cu ulei de nucă păstrate la temperatura $t = (3 \pm 2)^\circ\text{C}$	113

## LISTA ABREVIERILOR

CG	-	cromatografie gazoasă
IR	-	infraroșu
UV-Vis	-	ultraviolet-vizibil
EFC	-	experiment factorial complet
UN	-	ulei de nucă
OG	-	n-octyl gallate (galat de octil)
DLTP	-	DL- $\alpha$ -tocopherol (tocoferol)
AAP	-	acid L-ascorbic 6-palmitate (palmitat de ascorbil)
IP	-	indice de peroxid
IPA	-	indice de <i>p</i> -anizidină
IA	-	indice de aciditate
NMMAFA	-	numărul de microorganisme mezofile aerobe și facultativ anaerobe
AGPNS	-	acizi grași polinesaturați, în %
AGMNS	-	acizi grași mononesaturați, în %
AGS	-	acizi grași saturați, în %
AGN	-	acizi grași nesaturați, în %
SUD	-	substanță uscată degresată, în %
GT	-	grăsimi totale, în %

## INTRODUCERE

Actualmente, concepția alimentației echilibrate din punct de vedere al conținutului tuturor nutrienților este științific argumentată și face parte din politica țărilor europene privind îmbunătățirea calității vieții populației. Una dintre cele mai efective căi de asigurare a alimentației sănătoase constă în aplicarea cât mai largă a alimentelor și suplimentelor alimentare bogate în compuși bioactivi. Printre diferitele clase de alimente funcționale menționăm o grupă de alimente fortificate cu acizi grași polinesaturați esențiali.

Aprecierile importante teoretice și practice privind faptul că acizii grași polinesaturați esențiali au un efect benefic asupra sănătății omului au condiționat desfășurarea investigațiilor în direcția selectării surselor naturale de lipide, bogate în compuși biologic activi, cu scopul utilizării lor în compozițiile alimentare.

În Republica Moldova, în conformitate cu Programul național pentru dezvoltarea culturilor nucifere până în anul 2020, din punct de vedere al importanței naționale, pe primul plan se găsește nuca (*Juglans regia L.*) [1]. Fiind unul dintre cei mai mari exportatori de nuci din lume după SUA, Mexic și China, Moldova exportă anual circa 8,0–10,0 mii tone de miez de nuci, ce constituie peste 95% din volumul total de nuci recoltate anual. Dar din cauza lipsei de tehnologii specializate de procesare a nucilor în alimente finite și a metodelor de prevenire a degradării lor, actualmente, în Republica Moldova se produce numai miez de nuci și în cantități relativ mici ulei de nucă [2].

Uleiul de nucă reprezintă un produs finit de calitate, competitiv pe piețele interne și externe, cu valoare biologică sporită datorită concentrației de acizi grași polinesaturați esențiali  $\omega$ -3,  $\omega$ -6 mai mare decât 70g/100g ulei [3]. Tendințele actuale sunt orientate spre utilizarea uleiului de nucă în alimentație sub diferite forme de compoziții alimentare de origine vegetală și animală.

Păstrarea și utilizarea lipidelor sub formă de ulei de nucă este o problemă tehnologică complexă din cauza modificărilor oxidative ireversibile ale acizilor grași polinesaturați. Astfel, s-a creat situația în care uleiul de nucă practic nu se utilizează la obținerea alimentelor noi de calitate.

Practicile mondiale de prevenire a oxidării uleiurilor vegetale presupun folosirea metodelor combinate, inclusiv utilizarea antioxidantilor, combinarea acizilor grași saturați și nesaturați [4–9]. Elaborarea metodelor combinate pentru reducerea vitezei de oxidare a lipidelor este o direcție de perspectivă privind obținerea produselor alimentare calitative și sigure.

Prelungirea termenului de păstrare a uleiului de nucă va contribui la lărgirea sortimentului produselor alimentare. Acest fapt va accelera creșterea volumului producției

nucifere, va stimula dezvoltarea industriei alimentare și va atrage investiții noi [1]. De asemenea, se presupune îmbunătățirea stării de sănătate a cetățenilor Republicii Moldova datorită ameliorării rației lor alimentare cu acizi grași polinesaturați [10, 11].

Având în vedere cele expuse, s-a planificat desfășurarea cercetărilor științifice în direcția obținerii cunoștințelor noi despre proprietățile fizico-chimice, funcționale ale uleiului de nucă, utilizarea uleiului în elaborarea compozițiilor și procedeele produselor finite noi.

Pornind de la aceste premise, lucrarea de față are drept **scop** realizarea cercetărilor teoretice și experimentale privind elaborarea compozițiilor alimentare de tip emulsii A/U pe bază de ulei de nucă, asigurând stabilitatea și valoarea biologică ridicată a produsului finit.

Una dintre cele mai complicate probleme legate de asigurarea stabilității compozițiilor alimentare formate pe bază de ulei de nucă constă în necesitatea de prevenire a procesului de degradare oxidativă a acizilor grași polinesaturați ai lipidelor uleiului de nucă. Pentru a contribui la soluționarea acestei probleme a fost formulată următoarea **ipoteza științifică**:

- *prevenirea oxidării acizilor grași polinesaturați ai uleiului de nucă în compozițiile alimentare poate fi asigurată prin formarea emulsiei de tip A/U cu un raport determinat între acizii grași polinesaturați și saturați.*

Pentru a atinge scopul cercetărilor și a verifica ipoteza științifică expusă au fost formulate următoarele **obiective**:

1. Determinarea căilor posibile de prevenire a degradării oxidative a acizilor grași polinesaturați ai uleiului de nucă în mediile alimentare.
2. Studiul influenței acizilor grași nesaturați și saturați asupra stabilității și texturii compozițiilor alimentare cu ulei de nucă.
3. Analiza impactului antioxidanților asupra prevenirii degradării oxidative a acizilor grași polinesaturați ai uleiului de nucă.
4. Elaborarea compoziției și tehnologiei de obținere a alimentelor noi sub formă de emulsii A/U, de tipul *spread*, pe baza produselor lactate și ulei de nucă.
5. Aprecierea valorii nutritive și proprietăților fizico-chimice ale *spread*-urilor cu ulei de nucă.
6. Stabilirea termenului de valabilitate și duratei de păstrare a produsului finit.

**Metodologia de cercetare** include un șir de procedee și tehnici analitice, instrumentale de determinare a indicatorilor calității compozițiilor lipidice.

**Noutatea și originalitatea științifică.** Pentru prima dată a fost argumentată științific și demonstrată experimental posibilitatea prevenirii degradării oxidative a acizilor grași

polinesaturați ai uleiului de nucă în compozițiile alimentare prin combinarea lipidelor uleiului de nucă și grăsimilor lactate sub formă de emulsii.

**Problema științifică soluționată** constă în stabilirea celor mai importante proprietăți fizico-chimice, nutritive și tehnologice ale compozițiilor pe bază de ulei de nucă și identificarea condițiilor optime și eficiente de procesare tehnologică și de utilizare a acestora.

**Semnificația teoretică** constă în perfectarea metodelor de cercetare a calității uleiului de nucă, obținerea rezultatelor științifice care demonstrează posibilitatea de stabilizare a compozițiilor lipidice cu un conținut înalt de acizi grași polinesaturați și formarea pe baza acestora a unor produse alimentare funcționale.

**Valoarea aplicativă a lucrării** constă în argumentarea metodologiei de utilizare a uleiului de nucă la obținerea diferitor produse alimentare cu un conținut ridicat de acizi grași polinesaturați, în special în compoziții alimentare în formă de emulsii.

**Implementarea rezultatelor științifice.** Rezultatele cercetărilor științifice efectuate au fost publicate în reviste cotate în baze de date scientometrice, în culegeri ale simpozioanelor și au fost discutate în cadrul dezbaterilor la conferințe științifice naționale și internaționale. A fost obținut brevetul de invenție nr.1281 „Procedeu de obținere a amestecului de grăsimi tartinabile pe bază de smântână dulce”.

**Aprobarea rezultatelor.** Rezultatele principale ale tezei au fost comunicate și discutate la conferințe și simpozioane științifice naționale și internaționale cum ar fi: Conferința tehnico-științifică a colaboratorilor, doctoranzilor și studenților, Chișinău (2014, 2019); Conferința internațională „Modern Technologies in the Food Industry”, Chișinău (2018); Conferința internațională a tinerilor cercetători și studenților, Kiev (2016, 2017); Conferința internațională a tinerilor cercetători și studenților, Mogilev (2016); Conferința internațională științifico-practică „Biotechnology: experience, traditions and innovations”, Kiev (2016, 2018); Simpozionul național „Creația deschide Universul”, Chișinău (2015-2018); simpozioane și saloane de invenție internaționale: „EURO INVENT-2018”, Iași, România; „PRO INVENT–2019”, Cluj-Napoca, România; „INFO INVENT–2019”, Chișinău.

Cele mai relevante rezultate ale tezei au fost prezentate în revista națională „Journal of Engineering Science”, Chișinău (2019, 2020) și reviste din străinătate recunoscute „Journal of Food and Packaging Science, Technique and Technologies”, Plovdiv (2016) și „Ukrainian Food Journal”, Kiev (2019).

Rezultatele cercetărilor științifice, de asemenea, au fost discutate și prezentate în rapoartele proiectului național 5.817.02.30A „Elaborări metodologice și tehnice pentru modernizarea tehnologiei de procesare a nucilor (*Juglans regia L.*) cu utilizarea componentelor



biologic active în produsele alimentare funcționale” și ale celui internațional, susținut de Federația Mondială a Științivilor „National Scholarship Programme of the World Federation of Scientists” cu sediul la Geneva, Elveția.

**Sumarul compartimentelor tezei.** Lucrarea este structurată în patru capitole. Primul reprezintă trecerea în revistă a literaturii, analiza stadiului actual al problematicii temei tezei. Al doilea capitol include descrierea succintă a materialelor și metodelor de analiză, iar în capitolele 3 și 4 sunt expuse rezultatele științifice obținute și analiza lor. Teza se încheie cu concluzii și recomandări practice.

În **Introducere** sunt relevate actualitatea și importanța temei abordate, noutatea științifică a lucrării, valoarea teoretică și aplicativă a rezultatelor obținute, sunt formulate obiectivele principale și specifice ale lucrării.

În **Capitolul 1, Uleiul de nucă – aspecte nutriționale și tehnologice**, sunt expuse date generale privind situația sectorului nucifer în Republica Moldova, caracteristica agrobiologică a nucilor, compoziția chimică a miezului și uleiului de nucă, valoarea lor nutritivă, precum și factorii care influențează asupra stabilității față de degradarea oxidativă a compozițiilor lipidice.

În **Capitolul 2, Materiale și metode de cercetare**, sunt descrise materiile prime utilizate pentru cercetare, metodele de determinare a indicilor fizico-chimici, microbiologici și tehnologici, precum și metodologia prelucrării statistice a datelor experimentale.

În **Capitolul 3, Stabilitatea fizico-chimică a uleiului de nucă**, sunt descrise particularitățile de obținere a uleiului de nucă și prezentate rezultatele analizei calității și compoziției chimice a acestuia. Este analizată stabilitatea uleiului de nucă față de degradarea oxidativă în funcție de influența următorilor factori: antioxidanții naturali (extractele „in situ” ale morcovului și frunzelor de ceai verde), antioxidanții sintetici (galatul de octil, palmitatul de ascorbil, DL- $\alpha$ -tocoferolul), apa și acizii grași saturați.

În **Capitolul 4, Elaborarea compozițiilor și tehnologiei de obținere a alimentelor de tip spread pe bază de ulei de nucă**, sunt stabilite aspectele tehnologice privind elaborarea compozițiilor alimentare cu ulei de nucă rezistente la degradări oxidative. Sunt descrise principiile de obținere a spread-urilor pe bază de grăsimi lactate și vegetale. Sunt elaborate schemele tehnologice de producere a spread-urilor și argumentată calitatea și valoarea biologică înaltă a acestor produse.

**Cuvinte-cheie:** acizi grași polinesaturați, antioxidanți, grăsimi lactate, emulsii alimentare, spread.

# 1. ULEIUL DE NUCĂ – ASPECTE NUTRIȚIONALE ȘI TEHNOLOGICE

*„Pentru Moldova nucul este o mină de aur”*

*Vasile Cociu, membru de onoare al Academiei de Științe a Moldovei*

## 1.1. Starea actuală a procesării fructelor de nucă în Republica Moldova

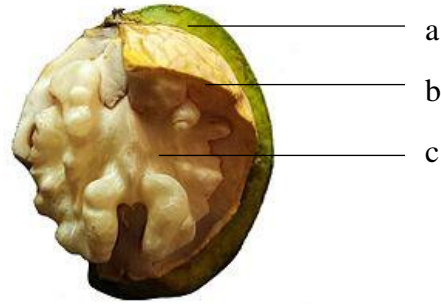
Pomicultura constituie o ramură tradițională pentru Republica Moldova, fiind favorizată de clima moderată, solurile adânci și fertile, posibilitățile de cultivare a celor mai valoroase soiuri din selecția mondială. Aceasta are un rol aparte în asigurarea securității alimentare a țării și integrării ei în economia globală [1].

Nucul, *Juglans regia L.*, un arbore din familia *Juglandaceae*, este una dintre cele mai răspândite în lume plante nucifere, o cultură favorabilă pentru regiunile temperate [12]. Denumirea științifică de *Juglans regia L.* provine de la cuvântul latin *Jupiter* („stăpânul zeilor”). Originare din Asia Centrală și Africa, nucile au fost apreciate pentru gustul și proprietățile lor de către grecii antici, care foloseau atât nucile, cât și uleiul de nucă. Romanii au preluat interesul grecilor pentru nuci, răspândindu-le în toată Europa [13].

Din punct de vedere ecologic, nucul reprezintă o cultură exclusivă, profitabilă și utilă. Acest fapt se datorează utilizării tuturor părților componente ale plantei (fructe, frunze, muguri, coji de nuci verzi și lemnoase, lemn) pentru diferite aplicații practice [14].

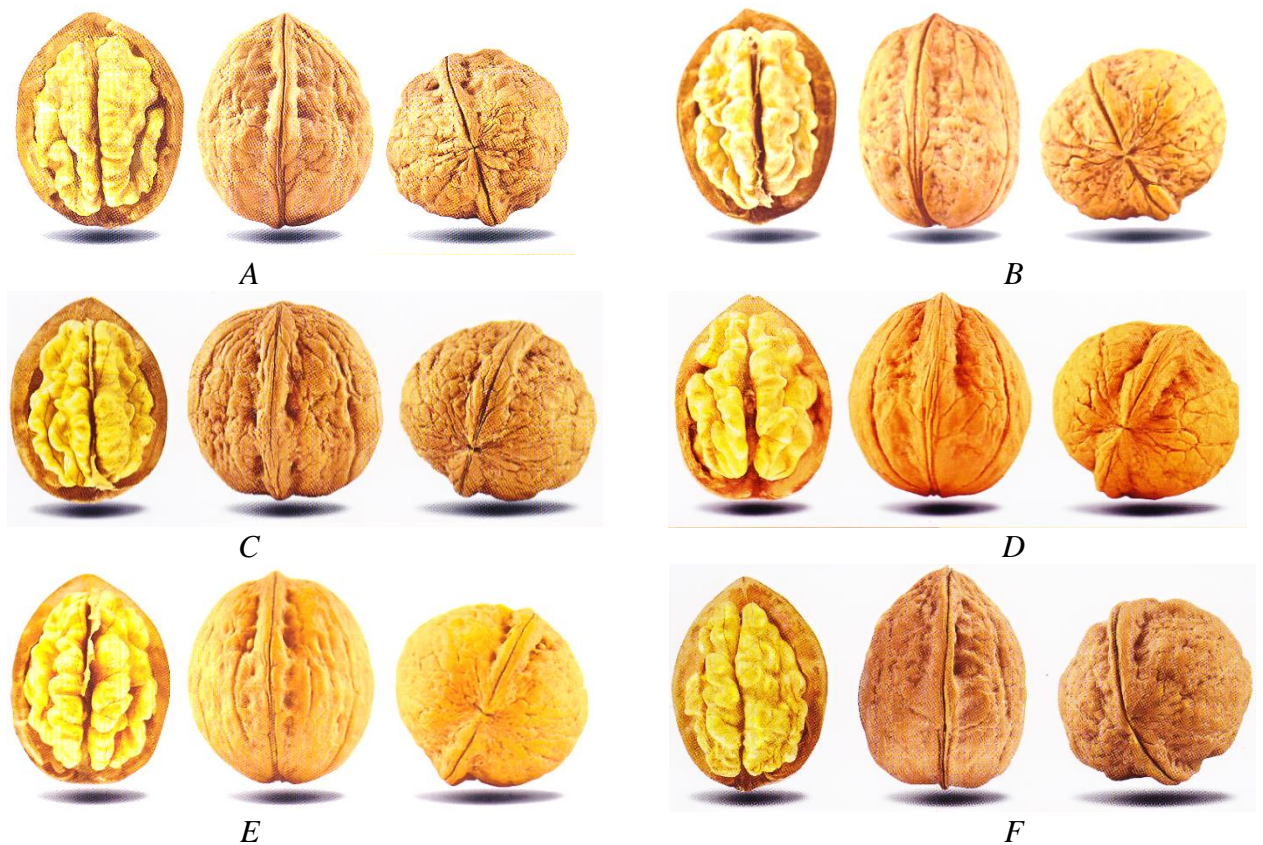
Miezul de nuci, un produs cu o compoziție chimică complexă, conține principalele substanțe nutritive energetice: 50,0-78,6% lipide, 7,2-20,9% proteine, 4,3-15,0% glucide, precum și substanțe minerale și vitamine. Valoarea energetică a nucilor este destul de înaltă – 612...850 kcal la 100 g de miez, grație căreia miezul de nuci este recomandat și se aplică la restabilirea puterii fizice în caz de surmenare, neurastenii etc. Nucile deseori atrag atenția exploratorilor și călătorilor ca un aliment concentrat și nesubstituibil, componentele cărora nu se sintetizează în organismul uman. Astfel, astronauții folosesc în zborurile cosmice paste și alte produse din miez de nuci, fapt prevăzut încă de K.E. Tsiolkovski. Tur Heyerdahl, în călătoriile sale marine, introducea în rația alimentară a echipajului miez de nuci. Militarii americani din unitățile de aterizare a forțelor aeriene foloseau, în timpul operațiilor, tablete de ciocolată cu miez de nuci [13].

Fructul de nucă reprezintă o drupă sferică, având o singură sămânță, cu două cotiledoane mari, zbârcite, bogate în untdelemn. Miezul este acoperit cu o piele subțire de culoare galbenă, bogată în polifenoli și naftochinone. Masa miezului constituie aproximativ jumătate din masa fructului [15].



**Fig.1.1. Structura fructului de nucă [16]:**  
*a) pericarp exterior; b) pericarp interior; c) cotiledon.*

Conform Catalogului soiurilor de plante din Republica Moldova [17], actualmente sunt înregistrate pentru cultivare 35 de soiuri de nucă: „Cazacu”, „Carpatica”, „Codrene”, „Cogâlniceanu”, „De Briceni”, „De Fălești”, „Calarașchi”, „Chișiniovski”, „Lateral moldovenesc”, „Lateralul lui Trifan”, „Lateral din Fălești”, „Ovata”, „Plin de rediu”, „Corjeuțchi”, „Costiujenschi”, „Lunguiețe”, „Pescianski”, „Schinoschi”, etc. (figura 1.2).



**Fig.1.2. Soiuri de nucă: A – „Calarașchi”; B – „Cazacu”; C – „Costiujenschi”; D – „Chișiniovski”; E – „Schinoschi”; F – „Cogâlniceanu” [18].**

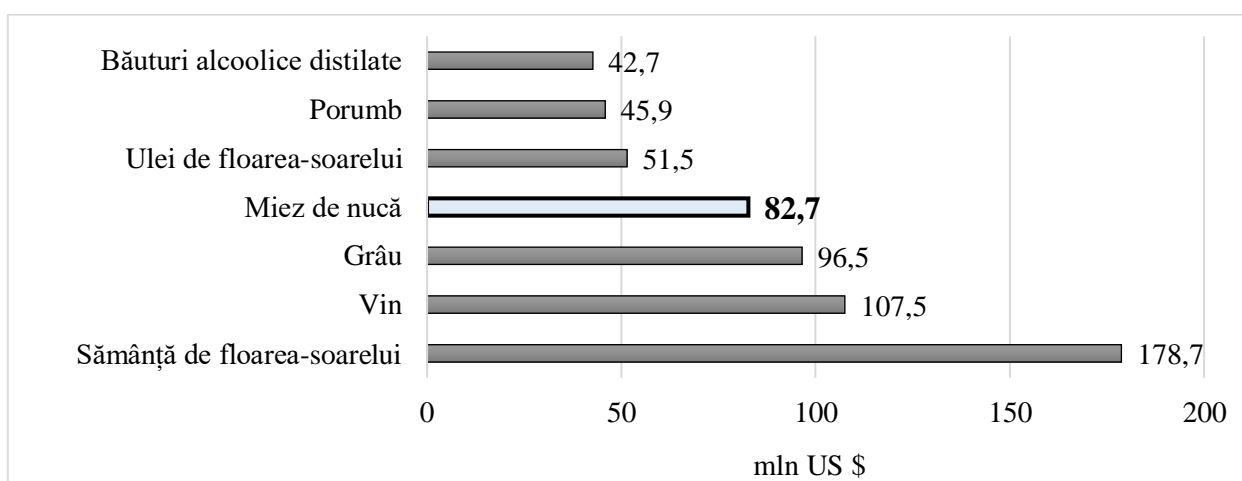
Soiurile autohtone de nucă diferă unul de altul după proprietățile morfologice cum ar fi: dimensiunile fructelor, forma, masa, raportul masa miezului / masa fructului etc. (tabelul 1.1).

**Tab.1.1. Caracteristicile morfologice și fizice ale nucilor autohtone (*Juglans regia L.*) [18, 19]**

Nr. crt.	Soiuri de nucă	Caracteristica fructului de nucă	Masa, g	Dimensiunile, mm			Miezul, % din masa totală	Caracteristica miezului de nuci
				H	D	d		
A	Calarașchi	fructul mare; formă rotundă, ușor striată; coaja de grosime medie, densă, de culoare galben-marou	14,3	42	37	40	51,3	miezul mare de culoare galben-pai, se extrage întreg
B	Cazacu	fructul mediu; formă cilindrică, netedă cu coaste slab exprimate; coajă subțire, de culoare gri-marou	11,0	42	31,5	33,5	45-49	miezul de culoare galben-pai, umple complet cavitata fructului
C	Costiujenschi	fructul mare; formă aproape rotundă, uniformă cu coaste slab exprimate; coajă de grosime medie, densă, de culoare slab galben-marou	14,1	40,2	38,2	39,0	50,4	miezul mare de culoare albă cu o tentă gălbuie, se extrage ușor, întreg
D	Chișiniovschi	fructul mijlociu, uniform, puțin ascuțit la vârf; coajă subțire, netedă, galben-pai	10,1	40,0	34,0	36,0	49,3	miezul de culoare albă, se extrage ușor, întreg
E	Schinoschi	fructul mare; formă ovoidală; coajă de grosime și densitate medie, de culoare gri-marou	13,2	41,0	38,1	38,6	50,0	miezul mare, de culoare galben-pai, se extrage ușor, întreg
F	Cogâlniceanu	fructul mare; formă cilindrică; coajă subțire, tare, netedă, lucioasă, de culoare marou deschis	12,5	51,0	35,0	37,0	49,0	miezul mare de culoare galben-pai, umple complet cavitata fructului, se extrage ușor, întreg

Fiind în același timp o plantă pomicolă, tehnică, forestieră, medicinală, dendrologică și amelioratoare, nucul este considerat pe bună dreptate una dintre culturile agricole și ecologice strategice pentru economia națională [20, 21]. Totodată, atât în Republica Moldova, cât și în alte țări, suprafețele ocupate cu plantații comerciale sunt mult mai mici comparativ cu alte specii pomicole. Cu toate acestea, producția de nuci pe plan mondial are un înalt indice de creștere. Conform datelor statistice ale FAO (Food and Agriculture Organization), în ultimii ani Republica Moldova se numără printre primele 20 țări producătoare de fructele nucifere și printre primele 5 țări exportatoare de miez de nuci.

În prezent, suprafața de livezi de nuci în Republica Moldova constituie circa 16 mii de hectare, cele mai multe fiind situate în partea centrală a țării – în raioanele Criuleni, Anenii Noi, Ialoveni și Hâncești [14]. Anual, aproximativ 90-95% din producție este exportată în 40 de țări, inclusiv în Italia, Franța, Germania, Marea Britanie etc. [22], având venitul din vânzări 80-90 mln. dolari (USD) anual (figura 1.3).



**Fig.1.3. Venitul din vânzările produselor exportate din Republica Moldova [23]**

În pofida faptului că Republica Moldova este un producător eficient de nuci, în industria alimentară s-a creat situația în care produsele procesării miezului de nuci (ulei, șrot) practic nu se utilizează la obținerea alimentelor noi de calitate. Din cauza lipsei tehnologiilor specializate de procesare a nucilor în alimente finite, actualmente se produce numai miez de nuci și în cantități foarte mici ulei [2]. Acest lucru este regretabil pentru industria alimentară a țării noastre, deoarece dezvoltarea tehnologiei procesării nucilor ar aduce mai multe beneficii decât un simplu export al miezului neprelucrat și utilizarea acestuia în calitate de materie primă în industria alimentară a altor țări.

În Republica Moldova, problema modernizării tehnologiilor de prelucrare a nucilor a fost formulată în cadrul proiectelor științifice “Elaborarea metodelor de protejare a lipidelor nucilor (*Juglans regia L.*) de degradările oxidative” (2011-2014) [24] și “Elaborări metodologice și tehnice pentru modernizarea tehnologiei de procesare a nucilor (*Juglans regia L.*) cu utilizarea componentelor biologic active în produsele alimentare funcționale” (2014-2019), realizate la Universitatea Tehnică a Moldovei.

În baza cercetărilor efectuate s-a stabilit compoziția chimică [25-28], proprietățile fizico-chimice [29-32], microbiologice [33-39] și valoarea nutritivă [40, 41] a diferitor soiuri de fructe nucifere din Republica Moldova. Au fost analizați factorii ce determină calitatea nucilor la depozitare [42, 43] și determinată corelația dintre intensitatea respirației fructelor de nuci și calitatea lipidelor lor [44, 45].

În scopul păstrării potențialului biologic înalt al fructelor de nucă, au fost testate diferite metode moderne de procesare a acestora. S-a demonstrat că tratarea cu etefon (acid cloretilfosfonic) a nucilor cu coajă verde facilitează operația de înlăturare a pericarpului [46]. S-a elaborat metoda de tratare tehnologică a cojii de nucă prin înălbirea suprafeței acestora. Au fost aleși agenții efectivi de albire, inclusiv cei cu efecte de oxidare, s-a studiat toxicitatea și dozarea lor [47]. S-a determinat conținutul polifenolic și capacitatea antioxidantă a extractelor din pelicule de miez de nuci [48].

Cercetările efectuate au contribuit la selectarea și optimizarea tehnologiilor de producere a sortimentului de alimente funcționale pe bază de fructe de nucă. Adăugarea miezului de nuci în compoziția salamurilor crud-afumate mărește considerabil conținutul acizilor grași nesaturați și reduce conținutul de colesterol, menținându-se valoarea energetică a produsului [49]. Au fost propuse rețete și tehnologiile de fabricare a desertului din prune cu nuci în sirop [50], procedeu de obținere a halvalei din miez de nuci [51], utilizarea miezului degresat de nuci la producerea semifabricatelor tocate [52].

De asemenea, au fost studiate proprietățile fizico-chimice, microbiologice și funcționale ale produselor derivate din miez de nuci – uleiul [53-59] și șrotul [60-65]. Șrotul de nuci are capacități bune de hidratare, emulsionare și spumare și poate fi folosit la obținerea produselor funcționale de cofetărie (halva, pandișpan, prăjituri și biscuiți) [66-69].

S-a demonstrat posibilitatea și oportunitatea producerii laptelui de consum din miez de nucă și a băuturilor fermentate pe bază de lapte din miez de nucă. Produsele obținute au un conținut caloric scăzut și caracteristici fizico-chimice specifice materiei prime [70].

Uleiul de nucă are un conținut înalt de acizi grași polinesaturați [71] și din această cauză este potrivit pentru ameliorarea valorii nutritive a diferitor produse alimentare (de ex., maioneza [72, 73]) cu condiția stabilizării lipidelor vegetale împotriva oxidării [74-80].

Baza legislativă a Republicii Moldova care reglementează activitatea de cultivare a unor specii nucifere este destul de vastă și prevede mai multe acțiuni cum ar fi:

- reglementarea și susținerea de către stat a activității privind producerea, recoltarea, valorificarea fructelor nucifere și produselor derivate, a lemnului și a materialului săditor [81];
- încurajarea dezvoltării culturilor nucifere [82, 83];
- realizarea măsurilor de sporire a producției de culturi nucifere [1];
- elaborarea cerințelor de calitate și comercializare a fructelor de culturi nucifere [84];
- instituirea consiliului național pentru coordonarea activităților de promovare a culturilor nucifere [85].

Programul național pentru dezvoltarea culturilor nucifere până în anul 2020 are drept obiectiv de bază extinderea plantațiilor, modernizarea tehnologiilor aplicate, recoltarea completă și asigurarea exportului unor produse competitive și cu valoare adăugată înaltă [1].

În anul 2006 a fost fondată Uniunea Asociațiilor Producătorilor de Culturi Nucifere din Republica Moldova (UAPCN) în scopul coordonării activității producătorilor.

Astfel, direcția strategică de dezvoltare a culturilor nucifere în Republica Moldova constă în exploatarea eficientă a plantațiilor existente și înființarea plantațiilor noi cu soiuri omologate și exploatate conform tehnologiilor avansate de producție, ceea ce îi va asigura o intrare timpurie în fructificarea deplină, productivitate înaltă și producție de calitate superioară [1].

În același timp, nici din punct de vedere legislativ, nici comercial, nu este prevăzută dezvoltarea tehnologiilor de prelucrare și utilizare a produselor din miez de nuci (șrot, ulei). Considerăm că aceste produse ar putea deveni o nouă verigă competitivă a economiei naționale.

## **1.2. Caracteristica compoziției chimice a miezului și uleiului de nucă**

Nucile sunt o sursă bogată de compuși biologic activi: conțin cantități considerabile de flavonoide (622–838 mg/100g), acizi fenolici, taninuri condensate, inclusiv monomeri ai acidului elagic, acidului galic, galatului de metil, cu o activitate antioxidantă relevantă. Elementele bioanorganice se conțin în fructe de nuci în următoarea consecutivitate: Mg > Ca > Fe > Cu > Cr > As > Se. E de remarcat și conținutul semnificativ al vitaminelor B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>9</sub>, E, β-caroten [28].

Compoziția chimică a fructelor *Juglans regia L.* în comparație cu alte fructe nucifere este dată în tabelul 1.2.

**Tab.1.2. Conținutul de macro- și micronutrienți în diferite tipuri de nuci [67, 86]**

Nutrienți în 100 g de produs	UM	Nuci ( <i>Juglans regia L.</i> )	Migdale	Caju	Alune	Arahide	Fistic
Valoarea energetică	kcal	<b>652,55</b>	582	564,37	634,92	564,37	564,37
Proteine	g	<b>14,1</b>	21,16	19,72	14,1	24,69	21,16
Lipide	g	<b>63,5</b>	49,38	42,32	59,96	49,38	45,85
Glucide	g	<b>14,1</b>	21,16	31,74	17,63	17,63	28,21
Fibre alimentare	g	<b>6,7</b>	11,64	3,17	9,52	8,46	10,22
Calciu	mg	<b>98,76</b>	246,9	35,27	112,87	91,71	105,82
Fier	mg	<b>28,92</b>	4,3	6,66	4,69	4,58	4,16
Magneziu	mg	<b>158,73</b>	275,13	292,76	162,25	169,31	119,9
Vitamina C	mg	<b>1,41</b>	0	0,35	6,34	0	4,3
Vitamina E	mg	<b>20,83</b>	30,9	5,7	15,03	10,1	2,3

Miezul de nuci are un conținut înalt de grăsimi (45–75%), care variază moderat în funcție de soi, locație și rația de irigare și furnizează energie în valoare de 234–268 kJ/g [28]. Analiza comparativă a compoziției chimice a uleiurilor de nucă produse în Franța, Ungaria, Italia, Spania și Moldova a demonstrat că conținutul acizilor grași ai acestora este practic identic (tabelul 1.3). Toate mostrele de uleiuri analizate sunt bogate în acizi grași polinesaturați esențiali – conținutul de acid linolenic ( $\omega$ -3) variază între 9,8...15,4% din GT, ponderea acidului linoleic ( $\omega$ -6) este egală cu 53...70% din GT. Iar acidul oleic, care face parte din grupa acizilor mononesaturați, este prezent în cantitate de 14...30% din GT.

**Tab.1.3. Compoziția acizilor grași în uleiul de nucă, % (din conținutul total al acizilor grași) [87]**

Simbol	Acidul gras	Uleiul de nucă din diferite țări europene				
		Franța	Ungaria	Italia	Spania	R. Moldova
C14:0	miristic	–	–	–	–	0,1
C16:0	palmitic	6,5–7,3	5,8–7,7	7,3–8,1	7,1–7,5	2,9–7,0
C16:1	palmitoleic	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C17:0	margaric	0,1	–	0,1	0,1	–
C18:0	stearic	1,7–2,9	2,1–2,2	2,2–2,9	1,9–2,8	0,9–2,5
C18:1	oleic	15,1–18,9	17,4–22,2	14,5–15,3	14,3–19,2	14,0–30,0
C18:2	linoleic	57,4–64,3	58,3–60,8	60,2–63,1	57,6–62,5	53,0–70,0
C18:3	linolenic	11,3–15,4	10,8–11,6	11,8–14,3	12,4–13,2	9,8–13,0
C20:0	arahidic	0,1	0,1	0,1	0,1	–
C20:1	eicosenoic	0,2–0,3	0,2	0,2	0,2	1,7
C22:1	docosenoic	–	–	–	–	3,8



În comparație cu alte uleiuri vegetale comestibile (de măsline, floarea-soarelui, soia), uleiul de nucă are un conținut bogat în acid linolenic ( $\omega$ -3), care constituie peste 10% din conținutul total de grăsimi. În uleiurile de nucă de proveniență diferită raportul dintre acizii grași polinesaturați și acizii saturați variază în limitele 7,2...7,8 (tabelul 1.4).

**Tab.1.4. Raportul de acizi grași saturați, mononesaturați și polinesaturați în uleiul de nucă [87]**

Acizii grași	Uleiul de nucă din diferite țări europene				
	Franța	Ungaria	Italia	Spania	R. Moldova
Saturați	8,5–9,7	8,3–9,9	10,2–10,5	9,5–10,2	4,1–9,8
Mononesaturați	15,4–19,1	17,7–22,5	14,8–15,5	14,6–19,5	14,3–19,2
Polinesaturați	71,2–75,5	69,1–72,4	74,3–74,9	70,7–75,2	62,8–75,7
Polinesaturați/ saturați	7,8	7,8	7,2	7,5	7,7

Datele prezentate indică faptul că uleiurile de nucă au valoare biologică ridicată, independent de țara producătoare, datorită conținutului foarte înalt al acizilor grași polinesaturați esențiali  $\omega$ -3 și  $\omega$ -6 [87].

### 1.3. Proprietățile nutriționale ale uleiului de nucă

Având proprietăți antiinflamatorii accentuate, uleiul de nucă încă din antichitate era folosit pentru tratamentul tuberculozei, bolilor de piele și mucoaselor. În medicina populară acesta este folosit pentru vindecarea rănilor, ulcerelor cronice. Se consideră că uleiul de nucă este eficient în tratarea psoriazisului, eczemelor, abceselor, varicelor [88, 89]. În cosmetologie, uleiul de nucă este folosit la tratarea pielii uscate, precum și la favorizarea bronzării [90].

Vitaminele liposolubile (A și E) din componența uleiului diminuează acțiunea radionuclizilor, încetinind procesele care au loc în organism sub acțiunea radiațiilor ionizante. Uleiul din miez de nuci este o sursă importantă de acizi grași esențiali, având un raport optim de AGPNS (*linolenic : linoleic*  $\approx$  1:5), acesta fiind apropiat de cel al grăsimii de pește [91, 92].

Uleiul din miez de nuci se obține prin metoda presării la rece. În Republica Moldova, uleiul este produs de „Prometeu-T” S.A., S.C. „Rovazena” S.R.L., „Aliment-Ulei” S.R.L.), Randamentul producției constituie 50-55% [90].

S-a constatat că grăsimile comestibile de calitate, cu valoare nutritivă optimizată, trebuie să conțină 10...20% de acid linolenic, 40...60% de acizi grași mononesaturați și până la 30% de acizi grași saturați. Uleiurile vegetale cel mai larg utilizate în industria alimentară (de floarea-soarelui, soia, rapiță) nu corespund conținutului optimizat de acizi grași nesaturați în structura trigliceridelor [93] (tabelul 1.5).

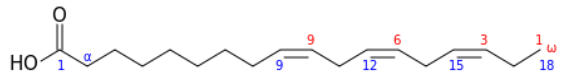
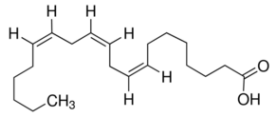
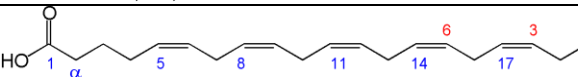
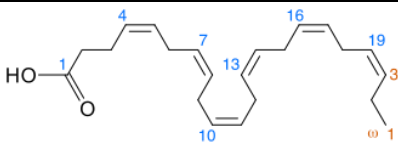
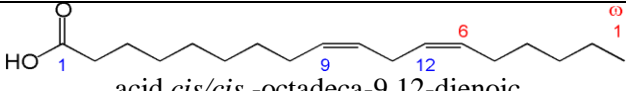
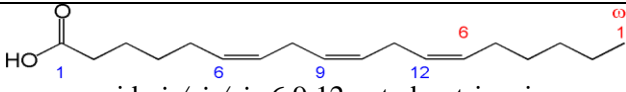
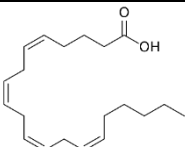
**Tab.1.5. Conținutul de acizi grași în diferite tipuri de uleiuri vegetale, % [94, 95]  
(din conținutul total al acizilor grași)**

Uleiuri vegetale	Proveniența MD	Saturați					Monone- saturați	Poli- nesaturați		Raportul nesatur./ saturați
		Acid Capric C10: 0	Acid Lauric C12: 0	Acid Miristic C14: 0	Acid Palmitic C16: 0	Acid Stearic C18: 0	Acid Oleic C18: 1 ( $\omega$ -9)	Acid Linoleic C18:2 ( $\omega$ -6)	Acid Linolenic C18:3 ( $\omega$ -3)	
De palmier		-	-	0,9	45,3	4,1	39,9	9,8	-	1,0
De soia		-	-	0,1	9,8	4,0	21,1	53,8	8,7	5,7
De floarea-soarelui	+	-	-	-	7,3	5,1	19,5	68,1	-	<b>7,3</b>
De bumbac		-	-	1,1	20,6	3,1	19,8	54,5	0,9	2,8
De arahide		-	-	-	11,9	2,4	51,8	33,9	-	4,0
De cocos		6,9	48,5	18,9	10,7	5,3	6,7	2,5	-	0,1
De măsline		-	-	-	13,3	2,9	67,3	13,1	0,6	4,6
De migdale		-	-	-	7,1	2,3	79,9	17,8	-	9,7
De canola	+	-	-	0,1	3,8	1,9	60,6	20,3	8,8	<b>15,7</b>
De in		-	-	-	4,5	8,9	22,7	17,8	54,2	9,0
De susan		-	-	-	9,2	4,5	41,1	45,2	-	6,6
De porumb	+	-	-	-	9,5	1,8	29,2	58,5	0,9	<b>6,7</b>
Din semințe de struguri	+	-	-	-	7,8	4,8	15,1	71,7	0,6	<b>7,3</b>
<b>De nucă (<i>Juglans regia L.</i>)</b>	+	-	-	-	5,75	3,3	15,82	64,69	10,13	<b>10</b>
De caise		-	-	5,3	3,1	1,2	52,3	38,1	-	9,4
De cătină		-	-	-	11,5	-	39,8	32,1	16,6	7,3

Raportul dintre acizii grași nesaturați și acizii saturați în tabelul 1.5 evidențiază avantajele unor uleiuri vegetale din materie primă locală față de uleiurile de import. Astfel, valoarea biologică a uleiului de nucă este cu mult mai reprezentativă decât a uleiului de măsline, de palmier și de cocos [96].

Analiza comparativă a conținutului de acizi grași în uleiurile autohtone demonstrează că anume uleiul de nucă (*Juglans regia L.*) este favorabil pentru consum din punct de vedere al conținutului în acizi grași polinesaturați și raportului optimal  $\omega$ -3: $\omega$ -6.

Tab.1.6. Acizii grași polinesaturați esențiali care intră în grupele acizilor  $\omega$ -3 și  $\omega$ -6 [97-101]

Grupa	Denumirea acidului	Simbolul	Formula acidului (denumirea IUPAC)
$\omega$ -3	$\alpha$ -linolenic (ALA)	18:3 $\omega$ 3	 acid <i>cis/cis/cis</i> -9,12,15-octadecatrienoic
	eicosa-trienoic (ETA)	20:3 $\omega$ 3	 acid <i>cis/cis/cis</i> -8,11,14-eicosatrienoic
	eicosa-pentanoic (EPA)	20:5 $\omega$ 3	 acid <i>cis/cis/cis/cis/cis</i> -5,8,11,14,17-eicosapentanoic
	docosa-hexanoic (DHA)	22:6 $\omega$ 3	 acid <i>cis/cis/cis/cis/cis/cis</i> -docosa-4,7,10,13,16,19-hexaenoic
$\omega$ -6	linoleic (LA)	18:2 $\omega$ 6	 acid <i>cis/cis</i> -octadeca-9,12-dienoic
	$\gamma$ -linolenic (GLA)	18:3 $\omega$ 6	 acid <i>cis/cis/cis</i> -6,9,12-octadecatrienoic
	arahidonic (ARA)	20:4 $\omega$ 6	 acid <i>cis/cis/cis/cis</i> -5,8,11,14-eicosatetraenoic

Structura spațială a acizilor grași nesaturați nativi, de regulă, conține legături duble în configurația *cis*-. În urma tratamentului termic sau procesării fizico-chimice a acizilor grași nesaturați, este posibilă izomerizarea lor din configurația *cis*- în configurația *trans*- (figura 1.4) [102].

Acizii grași nesaturați în conformația *trans*- nu sunt asimilați în mod normal de către organismul uman. De aceea, conținutul de acizi grași nesaturați cu legături duble în configurația *cis*- reprezintă un criteriu important în aprecierea calității lipidelor [93, 103].

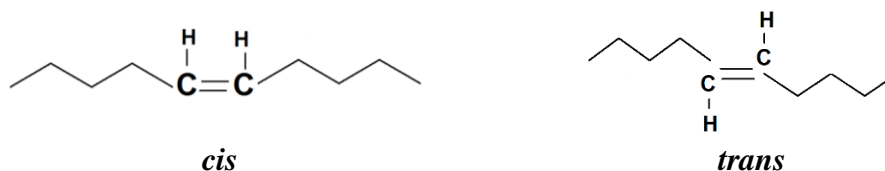
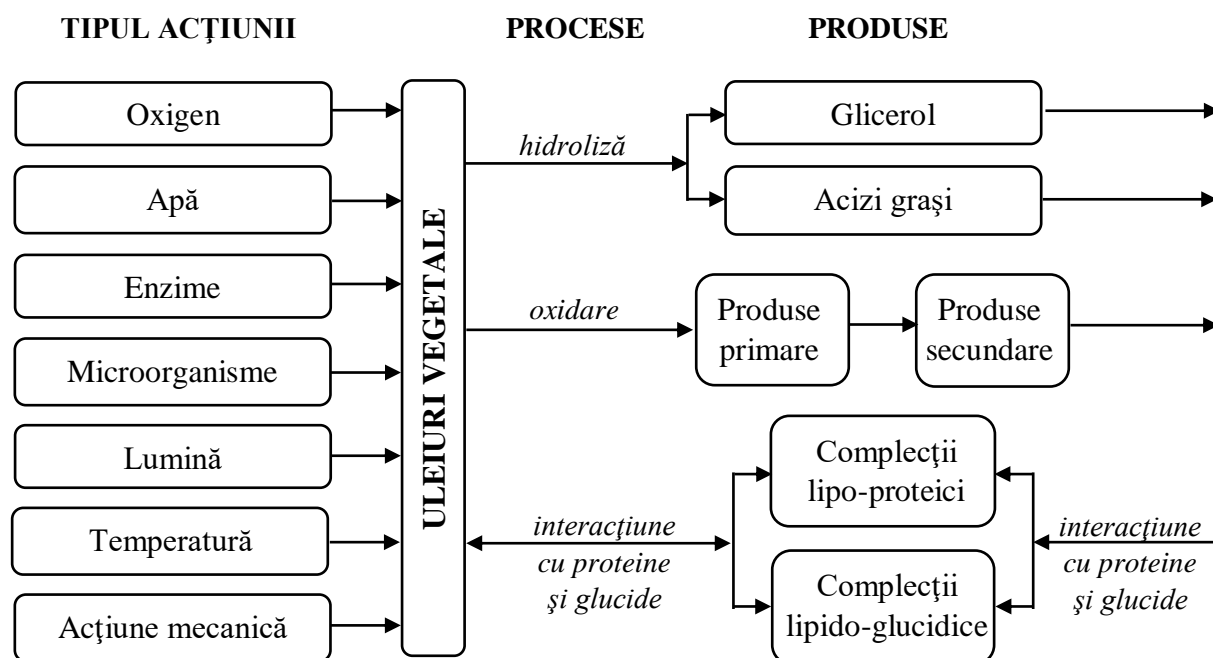


Fig.1.4. Fragmente de acizi grași nesaturați în conformația spațială *cis* și *trans*

Datorită concentrației înalte de acizi grași polinesaturați, uleiul de nucă este instabil și se supune ușor degradării oxidative în timpul depozitării [3].

#### 1.4. Degradarea oxidativă a uleiului de nucă

Procesarea tehnologică a materiilor prime oleaginoase și extracția uleiurilor vegetale este însoțită de diferite procese chimice și biochimice, și anume, hidroliza și oxidarea lipidelor, denaturarea proteinelor, formarea complexelor lipo-proteici (figura 1.5). Profunzimea și intensitatea acestor procese depinde de compoziția chimică a uleiului, natura substanțelor adăugate în scopul stabilizării uleiului și formate în urma depozitării acestuia, de umiditatea, prezența microorganismelor, activitatea enzimelor, contactul cu oxigenul din aer, prin urmare, și de tipul ambalării uleiurilor vegetale și de mulți alți factori [104].



**Fig.1.5. Transformările uleiurilor vegetale în procesul tehnologic [104]**

În mediile cu activitatea redusă a apei ( $a_w = 0,25...0,4$ ) oxidarea este posibilă în cazul în care lipidele alimentelor se găsesc în stare lichidă, în formă de straturi polimoleculare. Datorită faptului că oxigenul molecular se dizolvă bine în lipide, interacțiunea lui cu acizii grași polinesaturați din compoziția grăsimilor are loc în interiorul fazei lichide a uleiului [87].

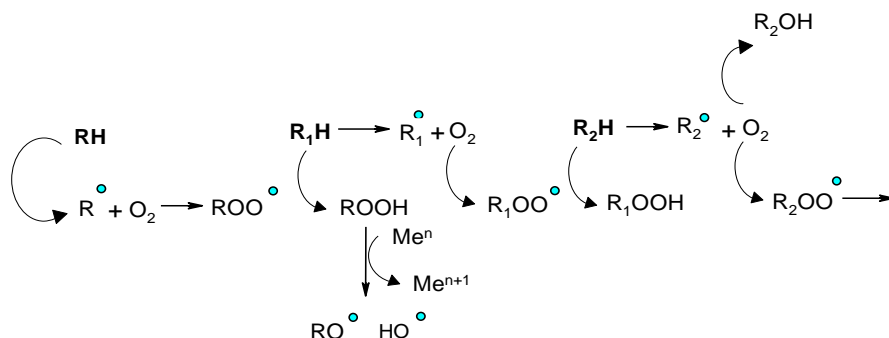
Viteza de oxidare a acizilor grași din compoziția uleiurilor vegetale crește în funcție de gradul de nesaturare a acestora [93]. Rata relativă de autooxidare a acizilor oleic, linoleic și linolenic este echivalentă cu 100:1200:2500 în baza absorbției de oxigen și 1:12:25 în baza formării peroxidului. Reacția de autooxidare a acidului linolenic se inițiază în 80 de minute după extracția uleiului, iar autooxidarea acidului linoleic are o perioadă de inițiere de 19 ore (tabelul 1.7) [87].

**Tab. 1.7. Perioada de inducție și viteza relativă de oxidare a acizilor grași la 25°C**

Acidul gras	Numărul de grupări alil	Perioada de inducție, h	Viteza relativă de oxidare față de acid stearic
Stearic (C 18:0)	0	-	1
Oleic (C 18:1)	1	82,0	100
Linoleic (C 18:2)	2	19,0	1200
Linolenic (C 18:3)	3	1,3	2500

Astfel, caracterul instabil al uleiului de nucă față de degradările oxidative se datorează concentrației înalte de acizi grași polinesaturați.

În timpul depozitării, uleiul de nucă se supune autooxidării prin reacție chimică ireversibilă catalizată de radiația solară, în prezența ionilor metalelor de valență variabilă, apei, sub influența prooxidanților și a altor factori. Complexitatea procesului de oxidare constă în transformarea configurației izomerice cis/cis a acizilor grași polinesaturați în configurația cis/trans, trans/cis a hidroperoxizilor (produșilor primari ai oxidării), care generează nu numai aldehide și cetone (produși secundari ai oxidării), ci și alcooli, acizi grași cu masa moleculară mică, substanțe volatile (figura 1.6) [93].



**Fig.1.6. Schema procesului de autooxidare a acizilor grași polinesaturați:**

*RH; R<sub>1</sub>H; R<sub>2</sub>H - acizi grași polinesaturați; ROO• - radical de peroxid, ROOH - hidroperoxid, R•, R<sub>1</sub>•, R<sub>2</sub>• - radicalii acizilor grași, RO•; HO• - radicali de alcoxil și hidroxil; Me<sup>n</sup>; Me<sup>n+1</sup> - metale de valență variabilă.*

Dinamica procesului de acumulare a compușilor primari ai hidroperoxizilor este complexă. În etapa inițială de păstrare, viteza acumulării hidroperoxizilor este constantă. După o perioadă de 3–5 zile de păstrare a uleiului virgin de nucă la temperatura camerei, concentrația hidroperoxizilor crește, atingând un nivel maximal, iar peste 15–20 zile scade. Descompunerea hidroperoxizilor se explică prin formarea compușilor secundari de oxidare (a aldehydelor și cetonelor), care sunt în permanentă creștere pe parcursul depozitării alimentelor [87].

Reacțiile de autooxidare conduc la modificarea caracteristicilor fizico-chimice ale uleiurilor vegetale și la acumularea produșilor secundari stabili, care conferă gustul și mirosul neplăcut caracteristic lipidelor oxidate. Evitarea degradării uleiurilor, sau cel puțin micșorarea

efectului degradării și creșterea rezistenței lor la păstrare, constituie o sarcină de prim-ordin pentru tehnologii din industria uleiurilor vegetale [105].

### 1.5. Prevenirea degradării oxidative a uleiului de nucă

Măsurile privind prevenirea degradării compozițiilor alimentare cu un conținut înalt de grăsimi prevăd utilizarea ambalajelor cu protecție împotriva radiației UV, inactivarea enzimelor, tratarea produselor cu dioxid de sulf, ambalarea în vid sau în atmosferă de dioxid de carbon sau azot [87].

Una dintre direcțiile importante în prevenirea proceselor de autooxidare a lipidelor este utilizarea antioxidanților – compușilor cu acțiune de inhibare a proceselor de oxidare [106]. La alegerea acestor compuși trebuie ținut cont de acțiunea lor toxică asupra alimentelor sau a componentelor din sistemul alimentar în cazul depășirii normelor admisibile [107, 108].

Compozițiile de uleiuri vegetale pot fi stabilizate prin adăugarea de surse de antioxidanți (polifenoli, catehine, antociani, vitamina C, E) și formării raportului  $AGPNS : AGS = 1 : 1$  (30% din GT) [5]. Totuși, această compoziție de uleiuri vegetale conține aproximativ 70% de *AGMNS*, care contribuie relativ puțin la valoarea biologică a produsului finit.

În unele cazuri, se propune modificarea proprietăților uleiului prin formarea compozițiilor cu extractele vegetale care au un conținut înalt de antioxidanți naturali [109]. Astfel, se obțin produse funcționale, dar cu abateri semnificative de la caracteristicile senzoriale cunoscute, ceea ce poate conduce la scăderea competitivității acestor produse alimentare.

De asemenea, au fost propuse metode de a mări stabilitatea amestecului de uleiuri vegetale prin aplicarea hidrogenării acizilor grași nesaturați și prin adăugarea antioxidanților sintetici [4, 7]. Considerăm că „stabilizarea” uleiurilor vegetale prin hidrogenare reprezintă o abordare absolut inacceptabilă. În cazul unor astfel de „stabilizări”, produsul își pierde esența funcționalității sale, adică, acizii grași polinesaturați ai acestuia „se satură” și se trans-izomerizează [3].

Au fost întreprinse încercări de a stabiliza compozițiile uleioase, care conțin grăsimi de origine animală și vegetală. Un astfel de amestec (apr. 80% grăsimi din lapte, ulei de soia, de struguri, din sâmburi de bostan) se stabilizează în prezența pectinei, care manifestă proprietăți antioxidante și permite a prelungi termenul de păstrare a produsului [6]. Considerăm că în acest caz stabilizarea sistemului se datorează în primul rând creșterii concentrației de acizi grași saturați în compoziția produsului finit.

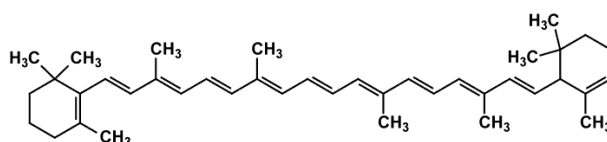
Astfel, se consideră că metodele efective de stabilizare a lipidelor sunt bazate pe formarea compozițiilor alimentare cu un raport optim între acizii grași saturați / nesaturați și, totodată, în prezența substanțelor biologic active cu proprietăți antioxidative.

### 1.5.1. Prevenirea degradării oxidative prin formarea compozițiilor cu antioxidanți

Uleiul de nucă conține antioxidantul natural  $\gamma$ -tocoferol, însă în cantități de 250...500 mg/kg [110], care nu poate preveni procesul de degradare oxidativă a lipidelor.

O substanță naturală biologic activă care poate fi utilizată pentru prevenirea oxidării trigliceridelor instabile este extractul uleios de  **$\beta$ -caroten** [111]. De fapt,  $\beta$ -carotenul reprezintă un aditiv alimentar, E160a (ii), din categoria coloranților naturali, obținuți din morcovi și din alte legume și fructe. Este insolubil în apă, iar gama de culori variază de la galben la oranj, depinzând de sursa și procedeul de extracție aplicat [112]. Utilizarea  $\beta$ -carotenului este permisă în toate tipurile de produse alimentare conform cantităților prevăzute în rețete. Doza zilnică admisă pentru consumul uman este de până la 5 mg/kg corp [113]. Doza limită de încorporare în alimente constituie 20-25 mg/kg. Nu se cunosc efecte secundare la concentrațiile folosite în alimente. Carotenul este un precursor al vitaminei A (o moleculă de  $\beta$ -caroten scindează în 2 molecule de retinol – vitamina A). Nu este permis în alimentele destinate sugarilor și copiilor mici [114].

$\beta$ -carotenul și alte carotenoide au proprietăți antioxidante *in vitro*. La amestecarea carotenoidelor sau la asocierea lor cu alți antioxidanți (de exemplu, cu vitamina E) ei își pot mări activitatea [115].

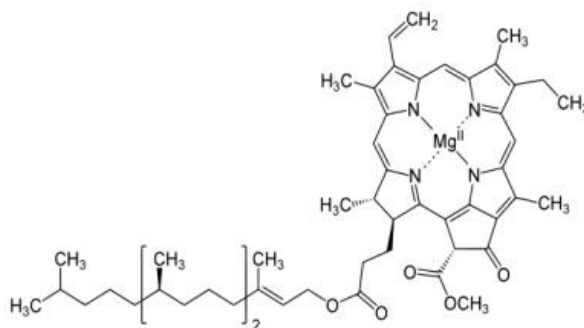


**Fig.1.7. Structura chimică a  $\beta$ -carotenului**

Un alt colorant natural alimentar, autorizat *quantum satis*, cu un potențial antioxidat este clorofila (E 140) [108]. Acești pigmenți verzi se extrag din plantele (lucerna, spanacul, urzicile) și algele de fotosinteză, utilizând în calitate de solvent uleiul vegetal.

Clorofila este sensibilă la lumină, pH și căldură și în timpul procesului de extracție poate transforma pigmentul verde strălucitor într-o culoare palidă, oliv sau verde-gri din cauza pierderii ionul de magneziu din inelul porfirinic (figura 1.8) [112].

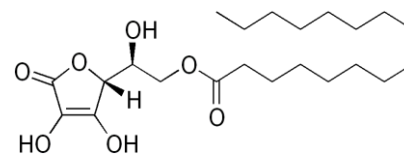
Din plantele se obțin extractele uleioase de clorofilă de tip „a” și „b”, precum după cum a fost recent demonstrat, potențialul antioxidat al *a*-clorofilei este de trei ori mai mare, decât al *b*-clorofilei [116].



**Fig.1.8. Structura chimică a *a*-clorofilei**

Printre aditivii alimentari, care sunt utilizați des în industria alimentară la procesarea grăsimilor vegetale în calitate de antioxidanți, pot fi menționate vitaminele C și E [8, 11, 117].

**Acidul ascorbic** (vitamina C, aditiv alimentar E 304) și sărurile lui de sodiu, potasiu și calciu sunt solubile în apă, respectiv, nu pot proteja grăsimile de oxidare. Drept antioxidanți pentru uleiuri pot fi folosiți esterii liposolubili ai acidului ascorbic cu acizii grași de catenă lungă (palmitatul sau stearatul de ascorbil – figura 1.9) [118].

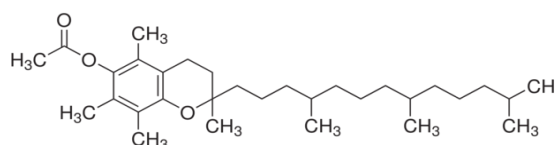


**Fig.1.9. Structura chimică a acidului L-ascorbic 6-palmitat**

Datorită structurii chimice „aproape naturale” (atât acidul ascorbic, cât și acidul palmitic sunt componenți naturali ai hranei), utilizarea palmitatului de ascorbil este permisă în toate tipurile de produse alimentare [108]. Doza zilnică admisă pentru consumul uman este de până la 1,25 mg/kg corp [119]. Doza recomandată de încorporare în alimente constituie max. 500 mg/kg [120].

**Tocoferolii** (vitamina E, aditivul alimentar E 306) se află în formele  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  și  $\delta$ , care reprezintă lichide vâscoase, transparente, insolubile în apă, dar miscibile cu alcool etilic. Prin expunerea la aer și lumină, aceste lichide se oxidează și își intensifică culoarea. Tocoferolii pot fi utilizați și sub formă de concentrat care reprezintă un lichid vâscos [121].

Tocoferolii  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  și  $\delta$  au formule structurale similare, sunt inofensivi și se folosesc pentru a stabili maioneza, grăsimile și uleiurile comestibile. Doza zilnică recomandată este de 12-15 mg/zi.



**Fig.1.10. Structura chimică a tocoferolilor**

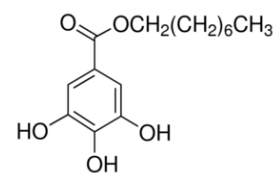
Tocoferolii se găsesc în cantități semnificative în semințele de plante, majoritatea fiind izolați din uleiul de soia. O metodă de extindere a beneficiilor este utilizarea lor sinergică cu acid ascorbic. Se consideră că acidul ascorbic servește ca un intermediar, restabilind structura tocoferolului oxidat prin donarea de atomi de hidrogen [122, 123].

Structura chimică a tocoferolilor (figura 1.10) influențează direct asupra constantei de neutralizare a radicalilor liberi,  $\alpha$ -tocoferolul având cel mai mare potențial antioxidant ( $K = 4 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ) [124]. Doza recomandată de încorporare în produsele alimentare constituie max. 300 mg/kg [120].



**Galatul de octil** (aditivul alimentar E 311), de asemenea, este un antioxidant foarte puternic, care reprezintă o substanță solidă, cremoasă, albă, inodoră, cu gust ușor amar, insolubilă în apă, solubilă în alcool etilic, grăsimi și uleiuri. Antioxidantul este mai eficace dacă se asociază cu acidul citric.

Pe lângă uleiuri și grăsimi, produsele alimentare în care este permisă folosirea galatului de octil sunt margarina, budincile, iaurturile cu fructe și alte produse lactate, supe concentrate, băuturi energizante, produse din cacao și alune, ciocolată și alte produse similare, gume de mestecat [125].



**Fig.1.11. Structura chimică a galatului de octil**

Datele existente arată că galatul de octil este eliminat din organism împreună cu metabolizii lui prin urină. Studiile de lungă durată efectuate pe șobolani nu au demonstrat efecte toxice semnificative la o doză de până la 100 mg/kg corp/zi. Totuși, galatul de octil poate provoca iritarea pielii sau a mucoasei stomacale [126]. Se consideră că în cazul utilizării ca aditiv alimentar, doza zilnică admisibilă este de până la 0,2 mg/kg corp necondiționat și 0,5 mg/kg corp condiționat. Totuși, folosirea galatilor nu este permisă în alimentele pentru copii, deoarece pot cauza o afecțiune sanguină numită methemoglobinemie [124].

### ***1.5.2. Prevenirea degradării oxidative prin formarea compozițiilor alimentare cu un raport optim între acizii grași saturați / nesaturați***

Ameliorarea calității lipidelor poate fi realizată prin asigurarea unui conținut echilibrat de acizi grași (de exemplu, 10-20% AGPNS, 50-60% AGMNS și 30-40% AGS [220]) și prin stabilitatea înaltă a sistemului. Compoziția lipidelor poate fi îmbunătățită prin încorporarea anumitor acizi grași polinesaturați esențiali (de exemplu, acizii grași  $\omega$ -3 și  $\omega$ -6) în proporții optime. Prin combinarea uleiurilor de origine vegetală native cu lipidele interesterificate, hidrogenate sau cu trigliceridele obținute prin fracționarea lipidelor se obțin produse cu un conținut mai redus de acizi grași saturați, iar ponderea acizilor grași nesaturați în forma *cis* devine mai ridicată.

În general, uleiurile și grăsimile sunt substanțe polimorfe. În funcție de temperatură, aceștia se găsesc în stare lichidă sau solidă. Se consideră că starea solidă a grăsimilor este mai stabilă chimic decât cea lichidă [87]. Transformarea stării lichide a grăsimilor de origine vegetală în cea solidă poate fi realizată pe baza formării compozițiilor cu grăsimile, textura cărora se caracterizează printr-o stabilitate ridicată la păstrare, având punctele de topire mai mari de 30°C (tabelul 1.8).

**Tab.1.8. Conținutul acizilor grași în grăsimile de palmier și unt de cacao**

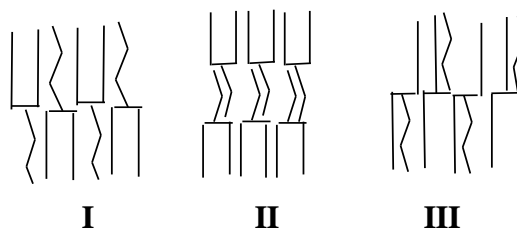
<i>Denumirea acizilor grași</i>	<i>Conținutul în acizi grași, %</i>	
	ulei de palmier [127]	unt de cacao [128]
C 8:0 (Caprilic)	-	1,27
C 11:0 (Undecanoic)	-	1,69
C 12:0 (Lauric)	0,1–0,4	19,68
C 14:0 (Miristic)	0,5–2,0	-
C 16:0 (palmitic)	39,0–46,8	28,16
C16:1 (palmitoleic)	0,6	-
C 18:0 (stearic)	3,5–6,0	21,53
C 18:1 (oleic)	36,7–43,0	22,78
C 18:2 (linoleic)	6,5–12,0	4,88
C 18:3 (linolenic)	0,5	-
C 20:0 (arachic)	1,0	-
Temperatura de topire, °C	33-39	31-35
Acizi grași saturați	49,48	72,33
Acizi grași mononesaturați	40,90	22,78
Acizi grași polinesaturați	9,62	4,88

Untul de cacao și uleiul de palmier pe parcursul depozitării practic nu se oxidează datorită faptului că conținutul acizilor grași nesaturați este foarte mic. Conținutul în acizi grași saturați (palmitic și stearic) cu masa moleculară relativ mare a condiționat formarea cu uleiurile lichide a compozițiilor de tipul A/U cu punctul de topire de peste 30°C.

Formarea texturii solide a grăsimilor de origine vegetală pe baza acizilor grași saturați poate servi drept bază a tehnologiei de obținere a produselor alimentare noi, identice cu textura untului. În procesul de consum, la temperaturi mai mari de 30°C, astfel de compoziții alimentare trec din stare solidă în stare lichidă și în cavitatea bucală apar senzații plăcute cu efecte răcoritoare.

Creșterea temperaturii de topire a uleiurilor lichide poate fi realizată și prin prelucrare termo-mecanică, anume prin dirijarea procesului de cristalizare a lipidelor. Grăsimea lichidă reprezintă un amestec de acilgliceroli cu puncte variate de solidificare. Totodată, grăsimile pot forma trei tipuri principale de structuri cristaline stabile (figura 1.12). Din această cauză, în funcție de temperatura și viteza răcirii acilglicerolilor, se formează diferite structuri polimorfe cristaline.

Răcirea rapidă a acilgliceridelor conduce la formarea unui amestec neuniform de diferite structuri cristaline. În cazul în care are loc răcirea lentă, se formează cristale ordonate de tipul **I**, **II** sau **III** (figura 1.12). Textura grăsimilor în stare solidă depinde de tipul structurii cristaline a lipidelor. Capacitatea de cristalizare treptată a grăsimilor stă la baza tehnologiei de fracționare a lor [87].



**Fig.1.12. Formele posibile de împachetare a acilgliceridelor în structuri cristaline**

În cazul în care componentele unui ulei au puncte de topire diferite, acestea pot fi separate prin cristalizare și filtrare ulterioară pentru eliminarea fracțiunilor cu punct de topire mai ridicat. Principalele etape ale fracționării includ răcirea uleiului până la suprasaturare pentru a forma nuclee de cristalizare, creșterea cristalelor în interiorul fazei lichide și separarea fazei cristaline de cea lichidă [129].

Reieșind din faptul că grăsimile în formă cristalizată sunt mai stabile decât în stare lichidă, este posibil a utiliza acest efect pentru stabilizarea lipidelor uleiului de nucă bogate în acizi grași polinesaturați. Considerăm că cristalizarea comună a uleiului de nucă cu acizii grași saturați de origine naturală va conduce la formarea compoziției alimentare în care componentele uleiului de nucă vor fi protejate față de degradarea oxidativă.

### **1.6. Crearea produselor alimentare funcționale pe bază de ulei de nucă**

Sortimentul produselor funcționale pe piața alimentelor din Republica Moldova este limitat, fiind în mare măsură condiționat de lipsa adaosurilor alimentare biologic active de proveniență locală cu caracteristici tehnologice efective și fiziologic funcționale [130-132].

O direcție importantă privind elaborarea produselor alimentare cu destinație funcțională este ameliorarea valorii lor biologice, precum și înlocuirea componentelor nedorite ale rețetei produsului alimentar cu componente ce conțin ingrediente fiziologice funcționale [133-135]. Uleiul de nucă este bogat în compuși biologic activi, în special în acizi grași polinesaturați esențiali (tabelul 1.4), și poate fi utilizat la obținerea alimentelor funcționale. Prin elaborarea rețetelor produselor alimentare cu un conținut înalt de acizi grași polinesaturați poate fi asigurată totalitatea caracteristicilor tehnologice și valoarea fiziologică înaltă a produselor alimentare create [136]. Totuși, rămâne nerezolvată problema păstrării stabilității potențialului biologic al uleiului de nucă în timpul depozitării.

Conform Hotărârii Guvernului Republicii Moldova nr.434 din 2010 cu privire la aprobarea cerințelor „Uleiuri vegetale comestibile”, nu se admite utilizarea aditivilor alimentari în uleiurile virgine și presate la rece [137], dar este permisă elaborarea compozițiilor alimentare pe bază de aceste uleiuri. Una dintre căile efective ar fi crearea emulsiilor alimentare cu

destinație funcțională, care presupune elaborarea unor sisteme disperse multicomponente [138]. În acest caz, trebuie să se țină cont de compoziția acizilor grași, în special a celor polinesaturați, și respectarea unui raport optim al acizilor  $\omega$ -3: $\omega$ -6, care sunt esențiali pentru funcționarea normală a organismului uman. De asemenea, la crearea emulsiilor alimentare este importantă utilizarea componentelor care combină funcțiile tehnologice, cele mai principale fiind emulgarea, modificarea consistenței și asigurarea stabilității la depozitare [94].

Așadar, problema actuală și de perspectivă pentru industria alimentară națională constă în elaborarea unor metode efective de producere a emulsiilor alimentare funcționale pe bază de materie primă vegetală de origine locală.

### **1.6.1. Metodele de obținere a emulsiilor alimentare pe bază de ulei de nucă**

Metodele de elaborare a produselor alimentare funcționale cu un raport optim între acizii grași saturați/nesaturați sunt bazate pe obținerea sistemelor alimentare multicomponente cu adăugarea ingredientelor importante din punct de vedere fiziologic [139]. Formarea emulsiilor de tip A/U (produse tartinabile) și U/A (maioneze, sosuri) poate fi cea mai corectă modalitate de obținere a produselor alimentare funcționale.

Produsele tartinabile (*spread*-urile) reprezintă emulsii solide de tip A/U, derivate din grăsimile solide și/sau lichide de natură vegetală și/sau animală, destinate consumului uman, cu un conținut de grăsime lactată cuprins între 10% și 80% din conținutul total de grăsimi [140]. *Spread*-urile intră în grupul produselor alimentare de perspectivă, pentru care în prezent se dezvoltă foarte intens baza științifică și tehnologică datorită posibilității de îmbunătățire a proprietăților lor nutritive prin îmbogățirea cu acizi grași polinesaturați, macro- și microelemente, vitamine, pro- și prebiotice [141, 142].

În industria alimentară, *spread*-ul poate fi obținut la transformarea chimică a uleiului vegetal (de exemplu, a uleiului de măsline) prin hidrogenare, un procedeu prin care o parte din AGN sunt transformați în AGS, realizând astfel plasticitatea dorită a produsului [143]. După cum a fost menționat mai sus, astfel de tratare a uleiului vegetal reduce semnificativ valoarea fiziologică a compoziției finite.

Se consideră că mai progresive sunt metodele de combinare a uleiurilor lichide cu cele solide de origine vegetală, animală ori cu compozițiile acestora [144, 145]. Metoda combinării presupune cristalizarea grăsimii vegetale solide prin răcirea bruscă de la temperatura de 40...60°C până la 7...18°C. Apoi urmează amestecarea grăsimii cristalizate cu unt, cu ingrediente de gust și cu ulei vegetal lichid la temperatura sub 22°C. Amestecul obținut se răcește până la temperatura sub 16°C, produsul se ambalează și se termostatează [146].

Alte procedee cunoscute de obținere a spread-urilor includ etapa formării compozițiilor de trigliceride. Un astfel de produs se obține prin combinarea uleiului de soia hidrogenat cu același ulei în stare nativă, amestecarea compoziției lipidice obținute cu smântână dulce la temperatura de 40...50°C în prezența emulgatorului, pasteurizarea amestecului, maturarea, baterea compoziției la 7°C până la formarea boabelor de grăsime, înlăturarea zarei și ambalarea [147].

Utilizarea grăsimii vegetale cu un conținut ridicat de acizi grași saturați în calitate de stabilizator al sistemului lipidic poate fi considerată ca dezavantajul unor astfel de procedee.

La obținerea produselor alimentare cu structură asemănătoare a untului, un rol important le revine emulgatorilor și agenților de îngroșare, care se dizolvă în faza apoasă prin agitare pentru a forma o fază continuă a emulsiei [148].

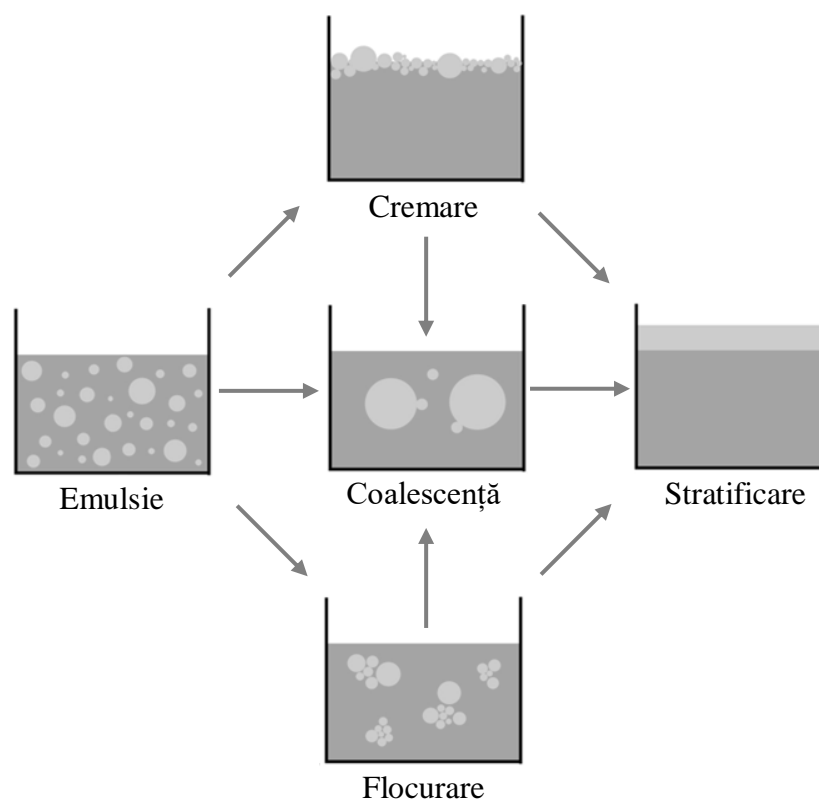
Selectarea procesului optimal de obținere a spread-ului va fi realizată din punct de vedere al securității alimentare a produsului și eficacității metodelor de analiză cu păstrarea maximală a proprietăților exclusive ale uleiului de nucă și evitarea proceselor care pot provoca scăderea valorii nutritive a compoziției finite.

### ***1.6.2. Stabilitatea emulsiilor alimentare pe bază de ulei de nucă***

Emulsiile sunt sisteme lichide multifazice și optic izotropice constituite din apă, ulei și surfactanți. În general, emulsiile (simple sau multiple) au stabilitate termodinamică limitată. La formarea emulsiilor trebuie exclus fenomenul de coalescență a fazei dispersate prin utilizarea unor agenți activi de suprafață (emulgatori). Formarea sistemelor de acest gen este un proces complex, care implică generarea și stabilizarea unei noi interfețe ulei–apă [149-151].

Cele mai importante proprietăți ale emulsiilor alimentare sunt: stabilitatea, comportamentul reologic, textura și aroma. Factorii care au influență asupra acestor proprietăți pot fi generalizați după cum urmează: tipul emulsiei, concentrația emulgatorilor în fazele emulsiei, metoda de omogenizare și emulsionare, densitatea, natura fazei continuă [94].

Din punct de vedere structural, emulsiile reprezintă sisteme disperse formate din picături de lipide sau de apă repartizate uniform în faza continuă de altă polaritate. Diametrul picăturilor tipice variază în limitele 0,1–50 μm [3]. Modificarea mărimii particulelor și a numărului acestora provoacă apariția fenomenului de nestabilitate și starea inițială a sistemului se schimbă. Se disting patru mecanisme prin care emulsiile se destabilizează, schemele cărora sunt reprezentate în figura 1.13 [152-154].



**Fig.1.13. Mecanismele de destabilizare a emulsiilor**

*Cremarea* constă în separarea în două emulsii, din care una este mai concentrată în picături decât cealaltă. Acest proces nu conduce la degradarea definitivă a emulsiei: prin agitare, compoziția revine la starea inițială. Este posibilă uniformizarea, deoarece particulele sunt acoperite de un strat emulgator [155]. *Flocularea* reprezintă procesul de rupere sau separare completă a celor două faze. Particulele fazei disperse se grupează, formând agregate. În continuare are loc *coalescența*, când picăturile fuzionează, ceea ce conduce la separarea completă a fazelor. Ultima etapă – stratificarea – reprezintă distrugerea completă a emulsiei [156].

Factorii care afectează stabilitatea oxidativă a emulsiilor alimentare sunt structura chimică a lipidelor, caracteristicile interfaciale, caracteristicile picăturilor de apă (concentrația, dimensiunile) și interacțiunea cu componentele fazei apoase (sare, zaharuri, proteine) [157-159].

Reacțiile de oxidare a lipidelor sunt asemănătoare pentru toate produsele alimentare cu conținut lipidic, dar viteza de oxidare poate fi afectată de diferiți factori în fiecare sistem aparte. Untul, fiind unul dintre cele mai populare produse tartinabile, reprezintă o emulsie solidă cu un conținut ridicat de acizi grași saturați și conținut inferior de acizi grași polinesaturați (tabelul 1.9).

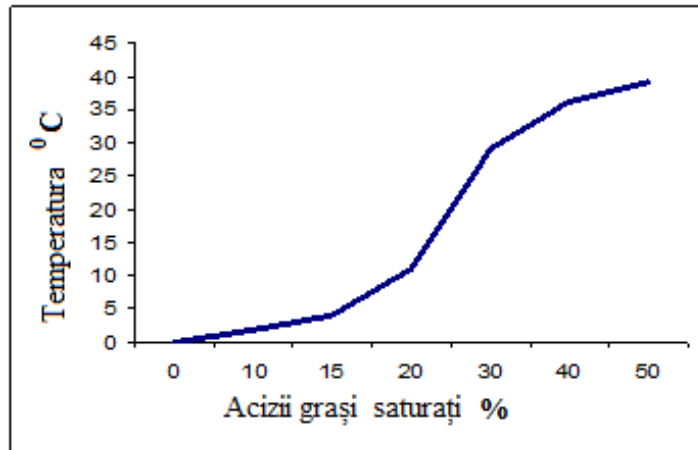
**Tab.1.9. Compoziția în acizi grași a lipidelor lactate [3]**

Denumirea acizilor	Conținutul de acizi în grăsimea laptelui, %	Temperatura de topire, °C
<i>Acizi grași saturați</i>		
Butiric (4:0)	2,5–5,0	- 7,9
Caproic (6:0)	1,0–3,5	- 3,4
Caprilic (8:0)	0,4–1,7	16,7
Capric (10:0)	0,8–3,6	31,6
Lauric (12:0)	0,8–3,9	44,2
Miristic (14:0)	7,6–13,2	53,9
Palmitic (16:0)	20–36	62,9
Stearic (18:0)	5,5–13,7	69,6
Arachilic (20:0)	0,3–1,3	75,3
<b>Total AGS</b>	<b>58-77</b>	-
<i>Acizi grași nesaturați</i>		
Caproleic (10:1)	0,1–0,4	12,0
Lauroleic (12:1)	0,2–0,4	15,0
Miristoleic (14:1)	1,5–3,5	18,5
Palmitoleic (16:1)	1,5–5,5	0,5
Oleic (18:1)	16,7–37,6	13,4
Linoleic (18:2)	1,0–5,2	- 5,0
Linolenic (18:3)	0,1–2,4	- 11,0
Arahidonic (20:4)	0,1–0,5	- 49,5
<b>Total AGN</b>	<b>34-41</b>	-

Conținutul în acizi grași saturați influențează direct textura untului – una dintre cele mai importante proprietăți organoleptice ale acestui produs. La temperaturi sub 18...20°C, untul se găsește în stare solidă. În procesul de consum, în cavitatea bucală, untul se topește și se transformă din stare solidă în stare semisolidă. Temperatura corpului omului, inclusiv în cavitatea bucală, constituie 36...37°C. La aceste temperaturi, fracția solidă a untului se transformă în stare plastică. Prin urmare, actul de consum satisface senzațiile senzoriale de gust și miros foarte plăcute.

Din această cauză, fenomenul de transformare a untului din stare solidă în stare semisolidă, anume la temperatura de 30...40°C, reprezintă o caracteristică fizico-chimică fundamentală privind determinarea calității senzoriale a untului. Datorită proprietăților sale senzoriale, untul a devenit un produs tradițional solicitat de consumatori.

În figura 1.14 este reprezentată dependența temperaturii de topire a trigliceridelor în funcție de conținutul acizilor grași saturați.



**Fig.1.14. Evoluția temperaturii de topire (°C) a grăsimilor în funcție de conținutul acizilor grași saturați în structura acilglicerolilor [3]**

Din imagine rezultă că textura solidă a tuturor trigliceridelor se păstrează bine doar în stare refrigerată ( $t \leq 5^{\circ}\text{C}$ ). La temperatura mai mare de  $40^{\circ}\text{C}$ , se topesc complet chiar și trigliceridele, care au în compoziția lor peste 60% de acizi grași saturați. Așadar, temperatura de topire a grăsimilor este determinată atât de compoziția chimică a acilglicerolilor, cât și de raportul acizilor grași saturați și nesaturați. În cazul în care în structura acilglicerolilor conținutul total de acizi grași saturați constituie circa 40%, temperatura de topire a acestei compoziții va fi de  $32...37^{\circ}\text{C}$  [3, 160].

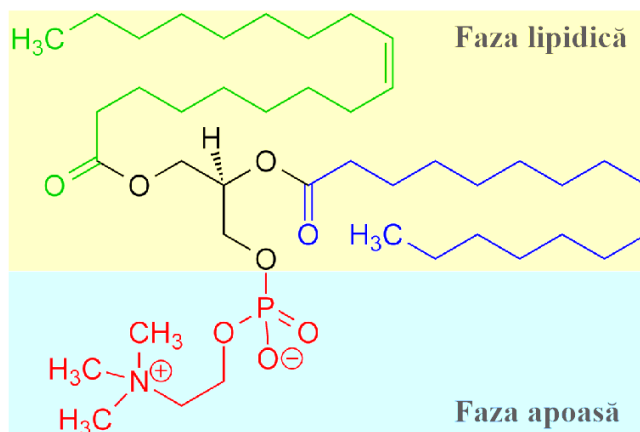
Rezultă că la formarea compozițiilor lipidelor lactate cu ulei de nucă va avea loc majorarea ponderii acizilor grași nesaturați, ceea ce va provoca scăderea temperaturii de topire a lipidelor din compoziție și stabilității produsului în general.

Formarea și stabilizarea picăturilor de apă în grăsimile untului se realizează cu ajutorul emulgatorilor – substanțelor tensioactive care reduc tensiunea superficială la limita de separare a fazelor polară (apa) și hidrofobă (grăsime). Emulgatorii, responsabili de formarea texturii untului, sunt compuși naturali ai lipidelor lactate: fosfolipide, mono- și diacilgliceroli. În condițiile în care apare factorul adițional care destabilizează sistemul (în cazul de față – uleiul de nucă), în industria alimentară la formarea emulsiilor solide se utilizează diferiți emulgatori suplimentari [161].

Emulgatorii sunt mai susceptibili de a se cristaliza împreună cu lipidele constituente când aceste două componente sunt congruente după forma moleculară, gradul de saturație și restul de acid gras. În emulsii A/U emulgatorii stabilizează steric picăturile de apă împotriva destabilizării și separării eventuale de faze [162].



*Lecitina* (E 322) este unul dintre cei mai utilizați emulgatori cu capacitatea de stabilizare a texturii emulsiilor de tipul A/U [163]. Aditivul respectiv reprezintă un grup de compuși cu proprietăți deosebite tensioactive datorită conținutului în structura lor a fragmentelor polare, resturilor de acid fosforic și fragmentelor hidrofobe formate din două resturi de acizi grași (figura 1.15) [3, 164, 165].



**Fig.1.15. Reprezentarea schematică a comportamentului lecitinei (fosfatidilcolinei: **colină și fosfat**, glicerol, **acid gras mononesaturat**, **acid gras saturat**) în sistemul cu două faze**

Doza maximă admisibilă de încorporare a lecitinei în emulsiile alimentare de tipul A/U nu este specificată numeric, adică emulgatorul respectiv se utilizează în conformitate cu buna practică de fabricație [108]. Totuși, în industria alimentară pentru produsele tartinabile se utilizează anumite doze recomandate de adaos al emulgatorilor date în tabelul 1.10.

**Tab.1.10. Doze recomandate de adaos de emulgatori în produsele tartinabile [166]**

Conținutul de fază apoasă, %	Conținutul de lipide în spread, %	Doza emulgatorului, % la masa totală
40	60	0,2-0,3
50	50	0,4-0,6
60	40	0,6-0,8

Așadar, conținutul recomandat al emulgatorului în spread-uri este cu atât mai mare, cu cât este mai mare ponderea fazei apoase.

În general, din punct de vedere al elaborării tehnologiilor de producere a emulsiilor alimentare, este rezonabilă utilizarea emulgatorilor și stabilizatorilor din surse naturale și încorporarea în aceste produse a uleiurilor vegetale cu valoare biologică înaltă.

### 1.7. Concluzii la capitolul I

1. Analiza surselor bibliografice demonstrează că problema stabilității uleiului de nucă față de degradarea oxidativă, precum și căile de prevenire a acesteia necesită o studiere mai detaliată.
2. Un număr relativ mic de publicații conțin date privind proprietățile fizico-chimice și funcționale ale compozițiilor pe bază de ulei de nucă. Cunoștințele privind stabilitatea uleiului de nucă sub influența antioxidanților naturali ori sintetici sunt incomplete. Însă aceste proprietăți merită să fie studiate mai profund, deoarece ele servesc drept baza elaborării unor produse cu activitate biologică înaltă.
3. De asemenea, nu sunt elaborate tehnologiile de obținere a compozițiilor alimentare pe bază de ulei de nucă cu proprietățile fizico-chimice, structurale și organoleptice ale emulsiilor alimentare de tip spread.

În scopul soluționării problemelor formulate mai sus, sunt vizate următoarele obiective:

- studiul influenței acizilor grași nesaturați și saturați asupra stabilității și texturii compozițiilor alimentare cu ulei de nucă;
- analiza impactului antioxidanților asupra prevenirii degradării oxidative a acizilor grași polinesaturați ai uleiului de nucă;
- elaborarea compoziției și tehnologiei de obținere a alimentelor noi sub formă de emulsii A/U, de tipul *spread*, pe baza produselor lactate și ulei de nucă;
- aprecierea valorii nutritive și proprietăților fizico-chimice ale *spread-urilor* cu ulei de nucă;
- stabilirea termenului de valabilitate și duratei de păstrare a produsului finit.

## 2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

### 2.1. Materiale de cercetare

#### 2.1.1. Materii prime

În calitate de materie primă de bază pentru investigații au fost utilizate:

- ✓ nuci în coajă (*Juglans regia L.*) soiurile „Cogâlniceanu” și „Calarașchi”, recoltele anilor 2014-2018, GOST 16833-2014 [167];
- ✓ miez de nuci, GOST 16833-2014 [168];
- ✓ ulei din miez de nuci produs în condiții de laborator prin metoda presării la rece conform HG nr.434 din 2010 [137].

Soiul „Cogâlniceanu” a fost ales datorită caracteristicilor sale morfologice, inclusiv datorită miezului mare, care umple bine fructul, se extrage întreg și cu ușurință.

**Tab.2.1. Caracteristicile fizico-chimice ale nucilor, miezului de nuci și uleiului de nucă, soiul „Cogâlniceanu” ( $P = 0,95$ ;  $\Delta x = 3\sigma$ )**

Indicatorii fizico-chimici	Unitatea de măsură	Intervalul de încredere
Nuci în coajă [47]		
Masa	g	19,26±0,54
Lungimea	mm	22,3±1,7
Lățimea	mm	16,7±1,8
Grosimea	mm	18,4±1,8
Umiditatea nucilor în coajă	%SU	5,71 ±0,02
Miez de nuci [47]		
Masa miezului	g	8,95±0,59
Randamentul miezului	%	46,4±1,8
Umiditatea miezului	%	3,70±0,05
Proteine	%SU	15,37 ±0,78
Grăsimi	%SU	63,17 ±0,05
Glucide	%SU	10,06±0,49
Cenușă	%SU	2,01 ±0,10
Ulei de nucă [30, 93, 169]		
Densitatea	g/cm <sup>3</sup>	0,919-0,928
Temperatura de solidificare	°C	-27... -28
Indicele de saponificare	mg KOH/g ulei	188-197
Indicele de iod	g I <sub>2</sub> /100g	143-162
Fracția masică a impurităților	%	<0,2
Fracția masică de apă și substanțe volatile	%	<0,2
Fracția masică a substanțelor nesaponificabile	%	max. 1,0
Indicele Hehner	g/100 g	95,4
Indicele Reicher-Meissel	ml KOH	2,8-3,2

Pentru cercetarea proprietăților fizico-chimice, structurale și senzoriale ale mostrelor experimentale, precum și pentru elaborările tehnologice, au fost utilizate: smântâna dulce, untul, laptele, morcovul, frunzele de ceai verde, uleiul de floarea-soarelui, uleiul de nucă industrial, uleiul de palmier și untul de cacao procurate în rețelele comerciale din Republica Moldova. Caracteristica materialelor respective este dată în tabelul 2.2.

**Tab.2.2. Caracteristica materialelor utilizate în cercetare**

Nr. crt.	Materiile prime	Documentul normativ tehnic	
1	Smântână dulce cu un conținut de grăsime de până la 40%	HG nr. 158 din 2019 GOST 31451-2013	[170] [171]
2	Smântână dulce cu un conținut înalt de grăsime (până la 75%)	HG nr. 158 din 2019 GOST 32261-2013	[170] [172]
3	Lapte degresat	HG nr. 158 din 2019 GOST 31450-2013	[170] [173]
4	Morcov, soiul „Krasavka”	HG nr. 929 din 2009 GOST R 51782-2001	[174] [175]
5	Frunze de ceai verde	HG nr. 206 din 2009 GOST 1939-90	[176] [177]
6	Ulei de floarea-soarelui dublu rafinat și dezodorizat	HG nr. 434 din 2010 GOST 18848-73	[137] [178]
7	Ulei de palmier rafinat	HG nr. 434 din 2010 GOST 31647-2012	[137] [127]
8	Unt de cacao rafinat	HG nr. 434 din 2010 CODEX STAN 86-1981	[137] [179]
9	Ulei virgin de nucă	HG nr. 434 din 2010 GOST 18848-73	[137] [178]

Pentru analiza stabilității uleiului de nucă și produselor elaborate au fost utilizate componente auxiliare permise la utilizarea în produsele alimentare conform Hotărârii Guvernului nr.229 din 2013 [108] și conform standardului GOST R 55517-2013 [180]:

- antioxidant DL- $\alpha$ -tocopherol (tocoferol), E 360;
- antioxidant acid L-ascorbic 6-palmitate (palmitat de ascorbil), E 304;
- antioxidant n-octyl gallate (galat de octil), E 311;
- antioxidant  $\beta$ -caroten, E160a (ii);
- acid stearic, E 570;
- acid oleic, E 570, GOST 7580-91 [181];
- emulgator lecitină din soia SOLECTM F-10, E 322.

### 2.1.2. Reactivi și medii de cultură

Au fost utilizați reactivii și mediile de cultură indicați în tabelul 2.3.

**Tab.2.3. Caracteristica reactivilor și mediilor de cultură**

Nr.	Denumirea reactivului	Standard	Puritate	Furnizorul /producătorul
1	Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	GOST 17299-78	99,9%	I.S. CNVCPA, Moldova
2	Cloroform (CHCl <sub>3</sub> )	GOST 20015-74	99%	Ecochimie SRL, Polonia
3	Fenoltaleină (C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> )	GOST 5850-77	95%	Ecochimie SRL, Moldova
4	Hidroxid de potasiu (KOH)	GOST 24363-80	95%	Ecochimie SRL, Moldova
5	Hidroxid de sodiu (NaOH)	GOST 4328-77	95%	Ecochimie SRL, Moldova
6	Acid acetic glacial (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	GOST-5815-77	90%	Ecochimie SRL, Ucraina
7	Acid tiobarbituric (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S)	TU 6-09-10-1842-89	98%	Alfa Aesar, Germania
8	Iodură de potasiu (KI)	GOST-4232-74	98%	Ecochimie SRL, Polonia
9	Tiosulfat de sodiu penta-hidratat (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O)	GOST-224-76	99,5%	Ecochimie SRL, Ucraina
10	Amidon ([C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ] <sub>n</sub> )	GOST-10163-76	99,5%	Ecochimie SRL, Moldova
11	P-anisidină (C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO / H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> )	TU 6-09-09-420-74	99%	Alfa Aesar, Germania
12	Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	GOST 2222-95	99,8%	Sigma-Aldrich, Germania
13	Fuxină (C <sub>20</sub> H <sub>2</sub> ON <sub>3</sub> Cl)	TU 6-09-3804-82	95%	Ecochimie SRL, Moldova
14	Hexan (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	GOST 5542-87	99,5%	Ecochimie SRL, Moldova
15	Albastru de metilen (C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCI)	GOST 5801-51 CAS 6372-69-6	99%	Ecochimie SRL, Moldova
16	Sudan III (C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O)	CAS 85-86-9	99%	Ecochimie SRL, Moldova
17	Violet red bile lactoze agar (pentru identificarea bacteriilor coliforme)	Standard de firmă	p.a.	Laboratorul bacteriologic al S.A. "JLC", Moldova
18	Skim Milk Plat Count Agar (pentru caracterizarea morfologică a bacteriilor)	Standard de firmă	p.a.	Laboratorul bacteriologic al S.A. "JLC", Moldova
19	Mediu Sabourand Clorophenical Agar (pentru cultivarea fungilor și drojdiilor)	Standard de firmă	p.a.	Laboratorul bacteriologic al S.A. "JLC", Moldova

Toți reactivii chimici utilizați corespundeau unui grad de puritate analitică. Pentru prepararea reactivilor și mediilor apoase a fost folosită apa distilată și bidistilată [182].

## 2.2. Metode standard de cercetare

Pentru caracterizarea produselor elaborate au fost aplicate diferite metode fizico-chimice, microbiologice și tehnologice menite să testeze calitatea și inofensivitatea mostrelor experimentale și produselor elaborate (tabelul 2.4).

**Tab.2.4. Caracteristica metodelor experimentale**

Nr.	Denumirea metodei	Domeniul de aplicare	Particularitățile metodei	Sursa
1	2	3	4	5
<i>Metode pentru determinarea indicilor de calitate</i>				
1	Cromatografia gazoasă (CG)	Determinarea acizilor grași din compoziția uleiului de nucă	Separarea și identificarea lipidelor a fost realizată, folosind cromatograful Kristallux4000M, volumul injectat al probelor de ulei de nucă diluate cu hexan fiind de 1 $\mu$ l	[183, 184]
2	Spectroscopia în domeniul infraroșu (IR)	Stabilirea autenticității uleiului de nucă și a antioxidanților	Probele au fost testate în stare pură (ulei de nucă) sau în suspensie cu ulei de vazelină (antioxidanți) în diapazonul 400...4000 $\text{cm}^{-1}$ la SPECORD M-80 (Karl Zeiss Jena)	[185]
3	Spectroscopia în domeniul ultraviolet/vizibil (UV/Vis)	Evaluarea caracteristicilor fizico-chimice ale uleiurilor, extractelor uleioase de antioxidanți și compozițiilor lor	Probele au fost testate în stare pură sau diluate în diferite proporții cu solvenți organici (hexan, cloroform). S-au înregistrat spectrele UV/Vis (HACH-LANGE DR-5000) în diapazonul 190...900 nm	[186]
4	Analiza organoleptică	Evaluarea indicatorilor senzoriali ai spread-ului elaborat	Caracteristicile senzoriale (aspect, consistență, miros, gust) au fost evaluate în baza scării de punctaj, temperatura produsului fiind de $12 \pm 2^\circ\text{C}$	[187]
5	Determinarea temperaturii de topire	Precizarea punctelor de topire a compozițiilor cu ulei de nucă	Temperatura de topire a fost determinată pentru faza lipidică a probei prin metoda capilară	[188]
6	Determinarea termostabilității	Evaluarea capacității spread-ului de a-și menține forma la temperaturi ridicate	A fost calculat raportul dintre diametrul inițial al probei până la termostatare (2 ore la $t=29-31^\circ\text{C}$ ) și diametrul mediu al bazei probei după termostatare. Coeficientul de termo-stabilitate a spread-urilor a fost caracterizat prin calificativele: „bun” (0,86–1,00); „satisfăcătoare” (0,70–0,85); „nesatisfăcătoare” ( $< 0,70$ )	[172]

1	2	3	4	5
7	Determinarea conținutului de substanță uscată	Adaptarea metodei de determinare a conținutului de apă și lipide pentru produsul tartinabil elaborat	A fost stabilit în mod experimental că pentru obținerea rezultatelor optime masa nisipului trebuie să fie de 3 ori mai mare decât masa probei	[188, 189]
8	Determinarea indicelui de aciditate	Măsurarea indicilor de aciditate a spread-ului în întregime și a fazei lipidice separate a acestuia	Limita maximă admisibilă pentru spread este 3,5 mg KOH / g produs, iar pentru faza lipidică a produsului – 2,5 mg KOH / g ulei	[190, 191]
9	Determinarea indicelui de peroxid	Determinarea gradului de transformare a compozițiilor și a spread-urilor până la produșii primari ai oxidării lipidelor	La produsul tartinabil analiza a fost realizată pentru faza lipidică în prealabil separată și filtrată, limita maximă admisibilă fiind 15,0 mmol ( $\frac{1}{2}$ O) / kg ulei virgin și 10,0 mmol ( $\frac{1}{2}$ O) / kg lipide	[120, 192, 193]
10	Determinarea indicelui de <i>p</i> -anizidină	Determinarea gradului de transformare a compozițiilor lipidice cu ulei de nucă și a spread-urilor până la produșii secundari ai oxidării	A fost analizată faza lipidică în prealabil separată și filtrată a spread-ului. Densitatea optică a soluțiilor a fost măsurată cu spectrofotometrul HACH-LANGE, limita maximă admisibilă fiind 3,0 u.c.	[194, 195]
11	Metoda Rancimat	Test instrumental de oxidare accelerată a lipidelor	Cu ajutorul „892 Professional Rancimat” a fost accelerat procesul de îmbătrânire a probelor prin expunerea lor la încălzire (120°C) și la un flux de aer (20,0 L/h). A fost măsurat timpul de inducție în care produsul aproape nu manifestă semne de degradare oxidativă și timpul de semidegradare a probelor ce caracterizează stabilitatea lor	[196]
12	Metoda CIELab	Determinarea influenței pigmentilor naturali asupra intensității de culoare a extractelor și emulsiilor alimentare obținute pe baza acestora	<p>Probele au fost fotografiate în condiții similare de mediu (lumină, temperatură). Pe baza fotografiilor obținute, 3 parametri de culoare R/G/B au fost convertiți în L/A/B, folosind programul <i>colorizer.org</i>, pentru a determina <math>\Delta E</math> – expresia matematică a diferenței de culoare între probele analizate</p> $\Delta E_{ab} = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2}$ <p>unde: <math>L_1, a_1, b_1</math> – coordonatele de culoare ale probei martor; <math>L_2, a_2, b_2</math> – coordonatele probei analizate.  <math>\Delta E \approx 2,3</math> corespunde diferenței minime dintre culorile perceptibile de ochiul uman</p>	[197]

1	2	3	4	5
<b>Metode pentru determinarea indicilor microbiologici</b>				
13	Determinarea coliformilor totali	Detectarea și enumerarea bacteriilor coliforme în spread-uri	Au fost făcute diluțiile I-III. Nu se admite prezența bacteriilor coliforme în 0,01g de spread	[187, 198, 199]
14	Determinarea numărului de microorganisme mezofile aerobe și facultativ anaerobe	Evaluarea dezvoltării microbiotei în spread-uri	Au fost făcute diluțiile II-III. Se admite depistarea microorganismelor până la $1,0 \cdot 10^5$ ufc/g în spread	[170, 200, 201]
15	Determinarea levurilor (drojdiilor) și mucegaiurilor	Enumerarea unităților care formează colonii de drojdii și/sau mucegaiuri în spread-uri	Au fost făcute diluțiile I-II. Se admite depistarea drojdiilor și mucegaiurilor până la $1,0 \cdot 10^2$ ufc/g în spread	[170, 202]
<b>Metode analitice de planificare a experimentului</b>				
16	Metoda de modelare matematică a experimentului	Experimentul factorial complet în aproximație liniară EFC $2^2$ (binivelar, bifactorial)	$Y = \beta_0 X_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_{12}$ unde: $Y$ – parametrul analizat; $\beta_1 \dots \beta_2$ – coeficienții de influență; $X_0 \dots X_{12}$ – factorii de influență; $\beta_1$ , $\beta_2$ și $\beta_{12}$ – coeficienții de influență directă și comună	[203]
		Experimentul factorial complet în aproximație liniară EFC $2^3$ (binivelar, trifactorial)	$Y = \beta_0 X_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_{12} + \beta_{13} X_{13} + \beta_{23} X_{23} + \beta_{123} X_{123}$ unde: $Y$ – parametrul analizat; $\beta_1 \dots \beta_3$ – coeficienții de influență directă; $X_0 \dots X_3$ – factorii de influență; $\beta_{12} X_{12}$ , $\beta_{13} X_{13}$ , $\beta_{23} X_{23}$ și $\beta_{123} X_{123}$ – coeficienții și factorii de interacțiune	

### 2.3. Metoda construirii diagramelor de stare a compozițiilor ternare

Sistemele ternare au fost descrise și analizate prin elaborarea diagramelor plane, realizate prin triunghiuri echilaterale (Gibbs, Stokes și Rozeboom), desprinse din prisme triunghiulare ca secțiuni perpendiculare pe axa parametrului de stare [204]. Fiecare unghi al triunghiului a reprezentat componentul pur, iar fiecare latură – o compoziție binară exprimată fracțional în procente. O paralelă la una dintre laturile triunghiului reprezintă o proporție constantă a unui component din sistem și cantități variabile din ceilalți doi.



## 2.4. Calculul rețetelor spread-urilor obținute pe bază de amestec de lipide vegetale și lactate

Cantitatea materiei prime în amestec se determină conform formulelor [129]:

- cantitatea lipidelor vegetale:

$$m_{lv} = \frac{m_{an} \times G_{an} \times k_{lv}}{G_{lv}}, \quad (2.1)$$

unde:  $m_{lv}$  – cantitatea de lipide vegetale în amestecul normalizat, kg;  $G_{lv}$  – conținutul de grăsime în lipidele vegetale, %;  $k_{lv}$  – partea de masă a lipidelor vegetale în amestecul normalizat;  $m_{an}$  – cantitatea amestecului normalizat, kg;  $G_{an}$  – conținutul de grăsime în amestecul normalizat, %;

- cantitatea grăsimilor lactate:

$$m_{gl} = \frac{m_{an}(G_{an} \times k_{gl} \times SUD_l - G_l \times SUD_{an})}{G_{gl} \times SUD_l - G_l \times SUD_{gl}}, \quad (2.2)$$

unde:  $m_{gl}$  – cantitatea grăsimii lactate în amestecul normalizat, kg;  $G_{gl}$  – conținutul de grăsime al grăsimii lactate, %;  $SUD_l$  – conținutul de substanțe uscate degresate în lapte, %;  $G_l$  – conținutul de grăsime în lapte, %;  $SUD_{gl}$  – conținutul de substanțe uscate degresate al grăsimii lactate, %;  $m_{an}$  – cantitatea amestecului normalizat, kg;  $G_{an}$  – conținutul de grăsime în amestecul normalizat, %;  $k_{gl}$  – partea de masă a grăsimilor lactate în amestecul normalizat;  $SUD_{an}$  – conținutul de substanțe uscate degresate al amestecului normalizat, %;

- cantitatea apei (laptelui):

$$m_l = \frac{m_{lv} \times (G_{lv} - G_{gl})}{G_{gl} - G_l}, \quad (2.3)$$

unde:  $m_l$  – cantitatea laptelui, kg;  $G_{lv}$  – conținutul de grăsime în lipidele vegetale, %;  $G_{gl}$  – conținutul de grăsime al grăsimii lactate, %;  $G_l$  – conținutul de grăsime în lapte, %;

- cantitatea produsului net din amestecul normalizat (1000 kg):

$$m_{net} = \frac{m_{an} \times (G_{an} - G_l) \times (100 - 1,2)}{(G_s - G_l) \times 100}, \quad (2.4)$$

unde:  $m_{net}$  – cantitatea produsul net din amestecul normalizat, kg;  $m_{an}$  – cantitatea amestecului normalizat, kg;  $G_{an}$  – conținutul de grăsime în amestecul normalizat, %;  $G_l$  – conținutul de grăsime în lapte, %;  $G_s$  – conținutul de grăsime în spread, %; 1,2 – pierderile de producere, %;

- consumul amestecului normalizat pentru 1000 kg de spread:

$$m_{an} = \frac{1000 \times (G_s - G_l) \times 100}{(G_{an} - G_l) \times (100 - 1,2)}, \quad (2.5)$$

unde:  $m_{an}$  – cantitatea amestecului normalizat, kg;  $G_{an}$  – conținutul de grăsime în amestecul normalizat, %;  $G_l$  – conținutul de grăsime în lapte, %;  $G_s$  – conținutul de grăsime în spread, %; 1,2 – pierderile de producere, %.

## 2.5. Evaluarea microstructurii spread-urilor

Mostrele experimentale ale spread-urilor reprezintă emulsii de tipul A/U. Acesta este un sistem polidispers, multifazic și multicomponent de o compoziție variabilă, supus coalescenței în timpul depozitării. Având în vedere acest fapt, a fost analizată microstructura produsului elaborat, folosind microscopul optic „Biolam” și „Motic DMB 5-5” (cu cameră digitală).

Mostrele mici de spread-urile au fost repartizate uniform pe lamele de port-obiect, fără lamele de acoperire, pentru a evita apariția bulelor suplimentare de aer. Pentru evidențierea fazelor emulsiilor analizate, în prealabil au fost pregătite probele cu adăugarea coloranților solubili în faza respectivă: albastru de metilen (hidrosolubil) și sudan III (liposolubil).

Imaginile probelor emulsiilor alimentare au fost obținute, utilizând camera digitală conectată la microscop.

## 2.6. Metode de determinare a temperaturii de topire a spread-urilor

Deteminarea temperaturii de topire a spread-urilor prin extragerea fazei vegetale și aplicarea metodei capilare nu dă un rezultat reproductibil. Cauza posibilă constă în utilizarea emulgatorului pentru obținerea spread-urilor în formă de emulsie A/U.

Pentru deteminarea temperaturii de topire a spread-urilor a fost utilizată metoda directă, care presupune măsurarea temperaturii cu precizia de 0,1°C. Pe vârful termometrului a fost plasată o probă de 0,20 ± 0,05 g de spread, care ulterior a fost introdusă într-o atmosferă cu temperatura constantă de cca 45 ± 5°C. Rezultatul a fost înregistrat la topirea completă a probei.

## 2.7. Prelucrarea matematică a datelor experimentale

Toate metodele de analiză utilizate în lucrarea de față au fost supuse analizei prealabile destinate să asigure validarea metodei prin stabilirea conformității protocolului experimental. În acest scop, au fost efectuate câte 3-5 măsurări paralele, iar rezultatele au fost supuse prelucrării statistice. Interpretarea statistică a datelor experimentale a fost efectuată prin calculul valorilor medii, dispersiei, abaterii medii pătratice și intervalelor de încredere.

**Media aritmetică** a unei serii de valori  $X_1; X_2, X_3, \dots, X_n$  în număr de  $n$  este determinată de raportul dintre *suma valorilor și numărul lor*:

$$M = \bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i). \quad (2.6)$$

**Variația (W)** este cea mai simplă măsură a împrăștierii; s-a calculat prin *diferența dintre valoarea cea mai mare și valoarea cea mai mică a variabilei*:

$$W = x_{max} - x_{min}. \quad (2.7)$$

**Deviația standard a populației ( $\sigma$ )** este un indice care reflectă devierea valorilor numerice  $x_i$  ale parametrului examinat de la valoarea medie:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_m - \bar{x})^2}{n}}. \quad (2.8)$$

În cazul în care distribuția valorilor numerice ale evenimentului examinat are unele abateri de la distribuția normală, în locul dispersiei populației ( $\sigma^2$ ) se utilizează **dispersia eșantionului ( $S^2$ )**:

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2. \quad (2.9)$$

Pentru a avea un parametru al împrăștierii cu aceeași dimensiune ca și valorile caracteristicii se aplică rădăcina pătrată din *dispersia eșantionului*, numită **deviația standard a eșantionului (S)** [203]:

$$S = \sqrt{S^2}. \quad (2.10)$$

**Limitele de încredere**, în care valoarea obținută trebuie să corespundă conținutului real al unui anumit component al probei, sunt calculate cu ajutorul relației:

$$\bar{x} + \frac{T_{st} \cdot S}{\sqrt{n}} \geq x \geq \bar{x} - \frac{T_{st} \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (2.11)$$

$$\frac{T_{st} \cdot S}{\sqrt{n}} = \Delta x \quad X_{med} \mp \Delta x$$

**Coefficientul Student ( $T_{st}$ )** depinde de numărul gradelor de libertate  $f$  și incertitudine  $q$ . Numărul gradelor de libertate,  $f$ , se calculează ca  $f = n - 1$  pentru populația din  $n$  date sau pentru un eșantion din  $n$  date aleatorii. Valorile ponderii statistice  $P$  și incertitudinii  $q$  utilizate pentru prelucrarea datelor obținute în cercetare au variat de la  $P(q) = 0.99(0.01)$  până la  $0.9(0.1)$ , după caz.

Pentru ca ecuațiile de regresie să fie valabile din punct de vedere statistic, modulul coeficienților de influență  $\beta$  (tabelul 2.4, punctul 15) trebuie să depășească valoarea  $\Delta\beta$ , care reprezintă limita critică de jos a validității statistice a modelului sau **eroarea absolută a determinării coeficienților de regresie** [205]:

$$\Delta\beta = \sigma_{\beta} \cdot T_{st}. \quad (2.12)$$

În acest caz, valoarea criteriului Student se alege pentru numărul gradelor de libertate  $f = N-1$  și valorile  $P(q)$  respective.

Coeficienții de influență  $\beta$  se vor considera semnificativi sau nesemnificativi în comparație cu coeficientul de validitate  $\Delta\beta$ :

➤ *coeficientul  $\beta$  este semnificativ* dacă:  $|\beta| > \Delta\beta$  (2.13)

➤ *coeficientul  $\beta$  este nesemnificativ* dacă:  $|\beta| \leq \Delta\beta$  (2.14)

## 2.8. Concluzii la capitolul II

1. Obiectele principale de studiu sunt mostrele uleiului din miez de nuci (soiuri „Cogâlniceanu” și „Calarășchi”) din recoltele anilor 2014-2018, obținute prin presare la rece în condițiile industriale și de laborator, precum și emulsiile alimentare (spread-urile) în baza acestora.
2. A fost stabilită și aprobată metodologia de cercetare, au fost identificate respectiv procedeele și tehnicile analitice de determinare a indicatorilor fizico-chimici și microbiologici. Accentul a fost pus pe utilizarea metodelor instrumentale moderne.
3. A fost elaborată metodologia de analiză a structurii și temperaturii de topire a spread-urilor obținută pe bază de grăsimi lactice și lipide vegetale.
4. Au fost identificate procedeele matematico-statistice de prelucrare a datelor obținute, pragul semnificației statistice (certitudinea) fiind  $P = 99, 95, 90\%$  ( $q = 1, 5, 10\%$ ). Valorile deviațiilor standard au fost determinate, folosind regula a „ $3\sigma$ ”.

### 3. STABILITATEA FIZICO-CHIMICĂ A ULEIULUI DE NUCĂ

#### 3.1. Caracteristicile fizico-chimice ale uleiului de nucă

Obiectul principal de cercetare al lucrării în cauză este uleiul obținut din nucile soiurilor „Cogâlniceanu” și „Calarașchi”, recoltate în anii 2014-2018, comercializate conform reglementărilor tehnice europene (CEE N175/2001 și CEE-ONU DF-02) și ale Republicii Moldova [84]. Loturile de ulei cu un volum de 0,1...2,5 dm<sup>3</sup> au fost obținute la UTM prin metoda presării la rece [24].

Pentru determinarea particularităților statistice privind extragerea uleiului de nucă au fost formate 10 eșantioane a câte 500 g de produs analizat (tabelul 3.1). Nucile în coajă au fost sparse manual, miezul a fost extras și măcinat. Uleiul a fost separat din măcinătura de nucă (dimensiunea particulelor e de cca 5 mm), umiditatea optimă fiind de 8%, sub acțiunea unei presiuni exterioare treptat crescătoare (de la 5 până la 50 MPa), astfel încât particulele fine de măcinătură să nu astupe capilarele și să nu blocheze evacuarea uleiului, iar temperatura să nu depășească 27°C [137, 206]. Durata presării a fost suficient de lungă pentru a permite extragerea completă a uleiului.

**Tab.3.1. Datele statistice privind extragerea uleiului din miez de nuci, soiul “ Cogâlniceanu”, recolta 2015**

Nr. d/o	Indicatorii fizico-chimici	Unitatea de măsură	Valorile	Valorile recalculate
1	Numărul fructelor de nuci în eșantion	buc.	38,8 ± 2,8	-
2	Masa fructelor de nuci în eșantion	g	501,6 ± 4,5	-
3	Masa medie a fructului de nucă	g	12,94 ± 0,92	13,02 ± 0,78
4	Numărul fructelor de nuci fără defecte	buc.	35,1 ± 4,5	-
5	Masa fructelor de nuci fără defecte	g	464 ± 58	-
6	Masa medie a fructului de nucă fără defecte	g	13 ± 1	13,31 ± 0,82
7	Fructele de nuci cu defecte	%	8	-
8	Masa miezului de nuci	g	189 ± 23	-
9	Randamentul miezului de nuci	%	40,9 ± 3,0	41,1 ± 2,4
10	Masa cojii de nuci	g	270 ± 41	-
11	Randamentul cojii de nuci	%	58,2 ± 3,3	57,8 ± 2,4
12	Randamentul uleiului de nucă	%	40,7 ± 1,4	-

În unele cazuri a fost eliminat rezultatul cu abaterea cea mai mare de la medie (tabelul 3.1, punctele 3, 6, 9, 11), respectiv micșorându-se numărul gradelor de libertate [207].

### 3.1.1. Compoziția chimică a uleiului de nucă

Lipidele miezului de nuci au un conținut redus de acizi grași saturați (9%), iar acizii grași polinesaturați constituie aproape 83% din totalul acizilor grași (tabelul 3.2).

**Tab.3.2. Compoziția în acizi grași a uleiului din miez de nuci, soiul “Cogâlniceanu”, recolta 2015, determinată prin CG**

Denumirea acidului gras	Fracția masică a acizilor grași, %
<i>Acizii grași saturați</i>	
C 6:0 (caproic)	0,75
C 8:0 (caprilic)	0,11
C 10:0 (capric)	0,11
C 11:0 (undecanoic)	0,53
C 12:0 (lauric)	0,75
C 13:0 (tridecanoic)	0,02
C 14:0 (miristic)	0,86
C 15:0 (pentadecanoic)	0,80
C 16:0 (palmitic)	5,17
C 17:0 (heptadecanoic)	0,07
C 18:0 (stearic)	0,02
<b>Total AGS</b>	<b>9,18</b>
<i>Acizii grași mononesaturați</i>	
C 14:1 (miristoleic)	0,02
C 15:1 (cis-10-pentadecenoic)	0,07
C 16:1 (palmitoleic)	0,57
C 17:1 (cis-10-heptadecenoic)	0,02
C 18:1 (oleic), $\omega$ -9	7,05
C 20:1 (gondoic)	0,03
C 24:1 (nervonic)	0,13
<b>Total AGMNS</b>	<b>7,89</b>
<i>Acizii grași polinesaturați</i>	
C 18:2 (linoleic), $\omega$ -6	11,62
C 18:3 ( $\gamma$ -linolenic), $\omega$ -6	61,98
C 18:3 ( $\alpha$ -linolenic), $\omega$ -3	8,88
C 20:2 (eicosadienoic)	0,20
C 20:3 (eicosatrienoic), $\omega$ -3	0,03
C 22:2 (cis-13,16-docosadienoic)	0,23
<b>Total AGPNS</b>	<b>82,93</b>

Conținutul înalt al acizilor grași polinesaturați contribuie la rata crescută de acumulare a compușilor de oxidare în compoziția uleiului de nucă. Indicii de bază care determină stabilitatea lipidelor față de degradarea oxidativă sunt indicele de peroxid și *p*-anisidină (tabelul 3.3)

**Tab.3.3. Indicii fizico-chimici de calitate ai uleiului de nucă**

Nr. d/o	Denumirea indicelui	Unitatea de măsură	Ulei de nucă	Limita maximă admisibilă [178]
1	Indicele de peroxid	mmol/g ulei	3,30 ± 0,13	10,0
2	Indicele de <i>p</i> -anisidină	u.c.	0,53 ± 0,09	3,0

Conform datelor prezentate în tabelul 3.3, conținutul de hidroperoxizi, aldehide și cetone în uleiul de nucă analizat este mult sub limita cerințelor standardelor internaționale de calitate [178]. Datorită acestui fapt, uleiul de nucă obținut prin presare la rece la UTM poate fi considerat de calitate înaltă.

### 3.1.2. Spectrele IR și UV-Vis ale uleiului de nucă

Spectrele IR furnizează informații despre prezența unor tipuri de legături, precum și grupelor funcționale în substanța analizată. Partea slabă a metodei IR constă în reproductibilitatea scăzută a valorilor transmitanței din cauza specificului pregătirii probelor [80].

De asemenea, spectroscopia IR în mod tradițional se folosește pentru substanțele în stare pură, în timp ce uleiurile vegetale reprezintă de fapt sisteme complexe multicomponente. Am considerat că schimbările în compoziția uleiului de nucă, degradările oxidative, schimbările raporturilor grupelor atomice se vor reflecta într-un mod măsurabil în spectrele IR ale acestuia [209].

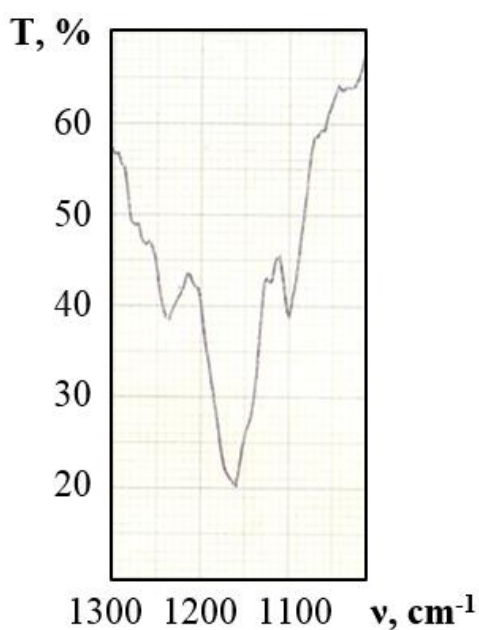
Reieșind din structura chimică a trigliceridelor, spectrele IR ale acestora trebuie să conțină benzile caracteristice oscilațiilor de valență și de deformație a legăturilor C-H, C-O, C=O, precum și benzile ce corespund oscilațiilor „scheletale” ale grupelor funcționale și fragmentelor: -CO-O-, -CH<sub>3</sub>, (-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, -CO-OCH<sub>2</sub>CH(O-CO-)CH<sub>2</sub>O-CO-, cis-(~RHC=CHR~).

**Tab.3.4. Caracteristica benzilor din spectrele IR ale trigliceridelor, corespunzătoare oscilațiilor de valență ( $\nu$ ) și de deformație ( $\delta$ ) ale unor grupe [186, 208]**

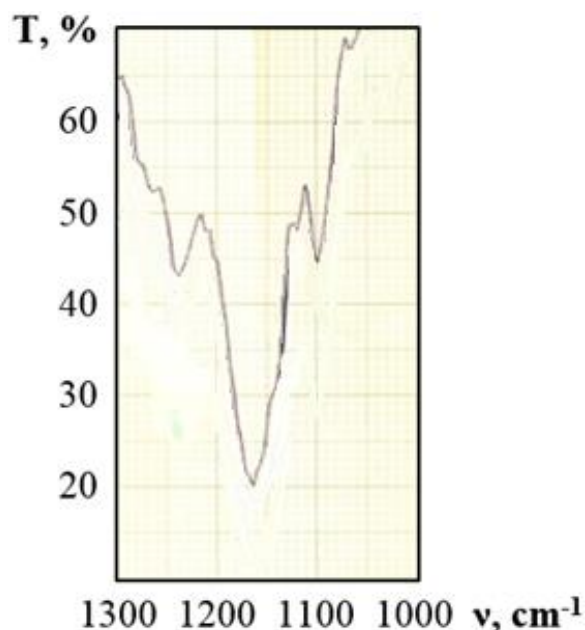
Legătura / în grupă	Frecvența, $\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Tipul și tăria benzii	Legătura / în grupă	Frecvența, $\nu$ , cm <sup>-1</sup>	Tipul și tăria benzii
C-H / -CH <sub>3</sub>	2975-2950 2885-2860 1470-1435	$\nu_{as}$ (p) $\nu_s$ (p) $\delta_{as}$ (m)	C-O-C / R'-COOR	1320-1210 1200-1170 1250-1160	$\nu$ (m) $\delta$ (f.p.) $\delta$ (f.p.)
C-H / -CH <sub>2</sub> -	2940-2915 2870-2845 1480-1440	$\nu_{as}$ (p) $\nu_s$ (p) $\delta_{foarfeca}$ (m)	O-H / -COOH, *inclusiv cu legăt. de H	3550-3500 *3300-2500 1440-1395	$\nu$ (p, îngustă) $\nu$ (m, lată) $\delta$ (sl, îngustă)
C-H / cis- ~CRH=CRH~	3040-3010 1420-1400	$\nu$ (m) $\delta_{plană}$	O-O / R-OOH	1355-1330 1490-1430	$\nu$ (f.sl.) (sec.) $\nu$ (f.sl.) (prim.)
C=C / ibidem	1665-1635	$\nu$ (m)	C=O / -COOR	1750-1735	$\nu$ (p)

Au fost înregistrate spectrele IR ale mostrelor uleiului de nucă (UN) stocat îndată după presare la întuneric și la temperatura  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  timp de două luni ( $\text{UN}_{2\text{luni}}$  – figurile 3.2, 3.4 și 3.6), precum și spectrele uleiului de nucă proaspăt obținut (UN – figurile 3.1, 3.3 și 3.5).

Benzile la  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $1170\text{ cm}^{-1}$  și  $1230\text{ cm}^{-1}$  sunt caracteristice anume pentru uleiuri, reprezentând oscilațiile fragmentului „central”  $-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O}-\text{CO}-)\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-$  ale esterului alifatic superior (figurile 3.1, 3.2) [209]. În timpul păstrării uleiului de nucă, în această regiune a spectrului IR se observă unele schimbări fine: se conturează benzi și brațe noi, se schimbă raportul intensității benzilor principale la  $1100$ ,  $1160-1170$  și  $1240\text{ cm}^{-1}$ . Aceste schimbări, aparent mici, ar putea servi ca indici de schimbare a structurii chimice a uleiului.



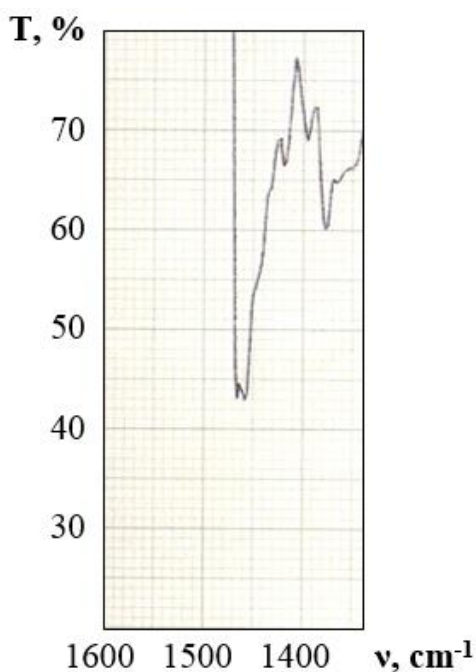
**Fig.3.1. Fragmentul spectrului IR al UN: benzile grupelor esterice**



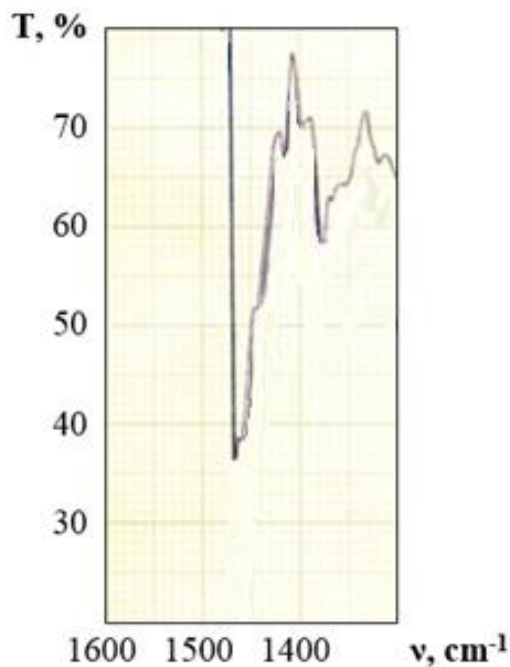
**Fig.3.2. Fragmentul spectrului IR al  $\text{UN}_{2\text{luni}}$ : benzile grupelor esterice**

Benzile de absorbție la  $1410\text{ cm}^{-1}$  trebuie să evidențieze grupele  $-\text{OH}$  libere (figurile 3.3 și 3.4), care rezultă din hidroliza lipidelor [186]. Densitatea optică la această lungime de undă pentru UN și  $\text{UN}_{2\text{luni}}$  crește puțin (de la  $0,174$  până la  $0,180$ ). Această creștere corelează cu posibila hidroliză a  $\text{UN}_{2\text{luni}}$  față de UN. Interpretarea spectrelor se complică datorită suprapunerilor oscilațiilor de deformare a grupelor  $-\text{OH}$  și  $-\text{CH}_3$  în regiunea  $1470-1395\text{ cm}^{-1}$ .



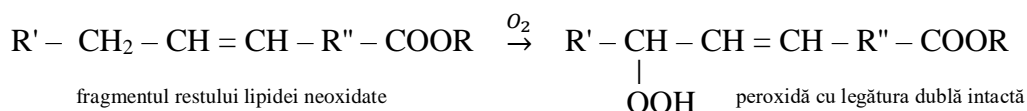


**Fig.3.3. Fragmentul spectrului IR al UN:  
suprapunerea benzilor  
grupelor -CH<sub>3</sub> și -OH**



**Fig.3.4. Fragmentul spectrului IR al UN<sub>2luni</sub>:  
suprapunerea benzilor  
grupelor -CH<sub>3</sub> și -OH**

În pofida faptului că lipidele nesaturate suferă o degradare oxidativă anume datorită prezenței legăturilor duble, mecanismul de peroxidare nu atacă în mod direct aceste legături [3]:

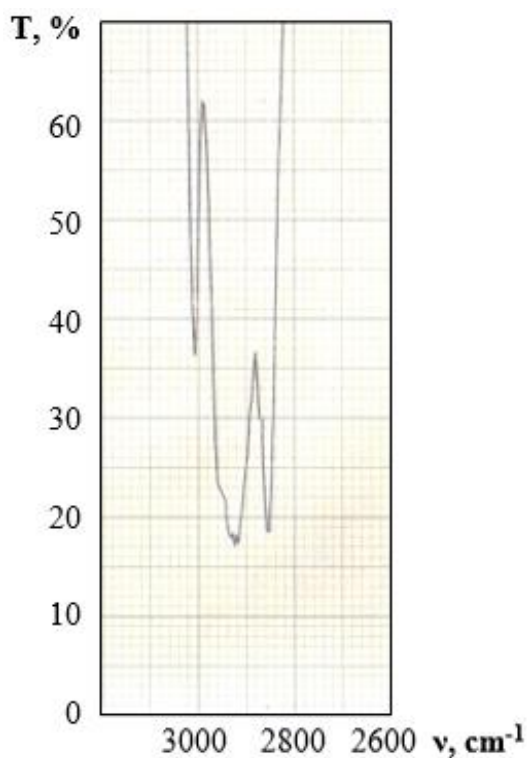


Din aceste considerente, la peroxidarea uleiului ar trebui să se micșoreze intensitățile benzilor de absorbție ale grupei -CH<sub>2</sub>- în spectrul uleiului (la 2920 cm<sup>-1</sup>), în timp ce semnalele grupei -CH=, de exemplu, ν<sub>C-H</sub> la 3010 cm<sup>-1</sup>, ar trebui să rămână intacte (figurile 3.5 și 3.6). Problema analizei spectrelor IR, și anume reproductibilitatea scăzută, poate fi redusă prin evaluarea raportului intensităților unor benzi, deoarece în domeniul densităților optice rezonabile (0,2-0,8) diferite benzi se comportă ca fiind figuri asemănătoare. Respectarea deplină a legii Boogher-Lambert-Beer necesită recalcularea valorilor transmitanțelor (T) în densitățile optice (absorbanțele, A) cu ajutorul formulei:

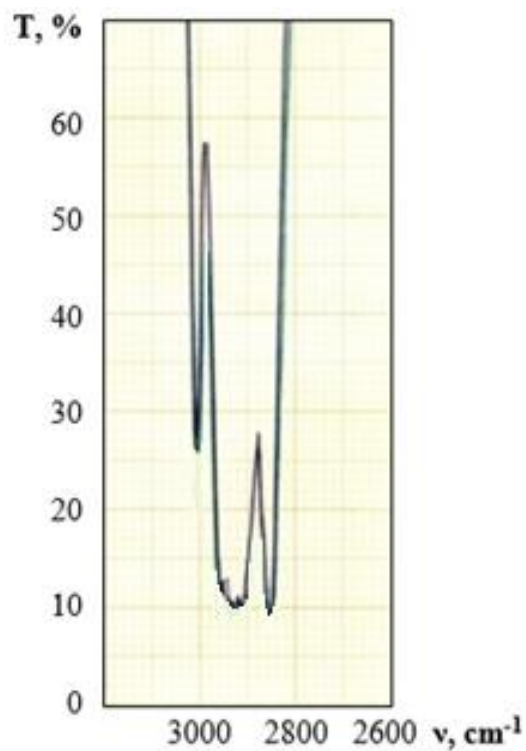
$$A = 2 - \lg(T\%). \quad (3.1)$$

Calculând raportul  $A_{3010} / A_{2920}$  (figurile 3.5, 3.6), obținem creșterea semnificativă a acesteia la păstrarea uleiului:

- pentru UN<sub>proaspăt presat</sub>:  $\frac{A_{3010}}{A_{2920}} = 0,562$ ;
- pentru UN<sub>2luni</sub>:  $\frac{A_{3010}}{A_{2920}} = 0,621$ .



**Fig.3.5. Fragmentul spectrului IR al UN: oscilațiile de valență ale legăturilor C-H**

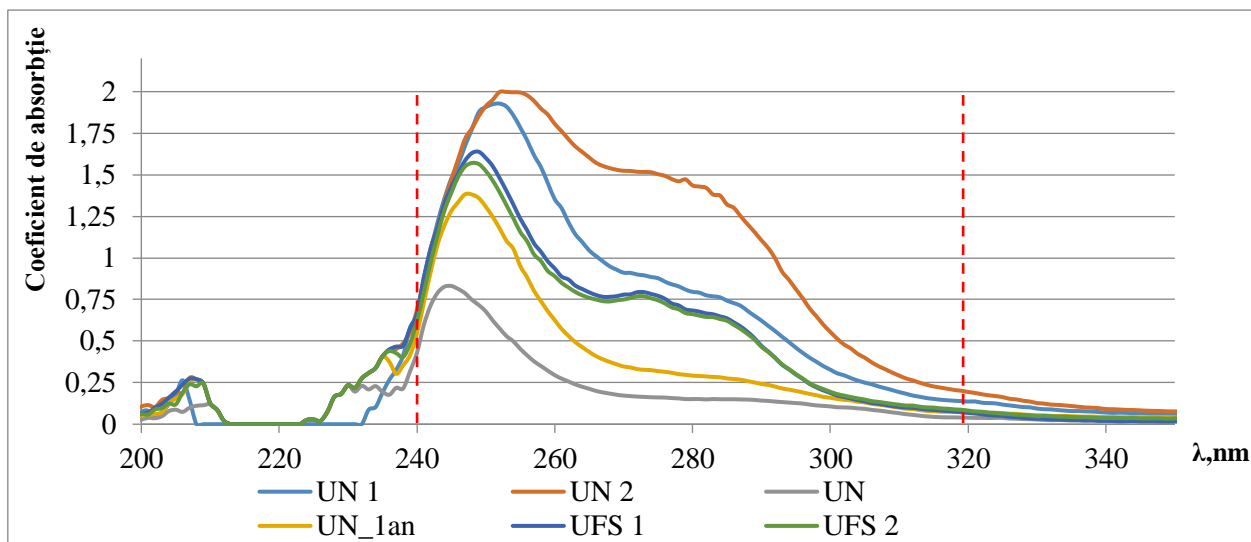


**Fig.3.6. Fragmentul spectrului IR al UN<sub>2luni</sub>: oscilațiile de valență ale legăturilor C-H**

Considerăm că aceste diferențe în valorile absorbanțelor ar putea servi la determinarea gradului de prospețime a uleiului de nucă, deoarece raportul densităților optice  $A_{3010}/A_{2920}$  crește în urma degradării oxidative a uleiului.

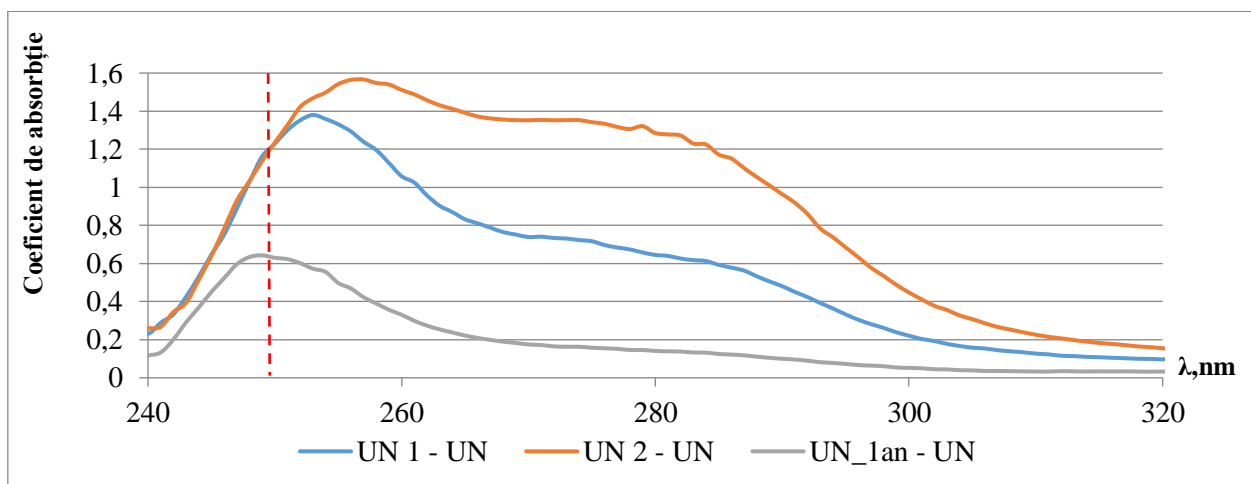
Proprietățile fizico-chimice ale uleiului de nucă au fost evaluate de asemenea prin spectroscopia UV-Vis. Au fost analizate spectrele mostrelor de uleiuri de nucă obținute în condiții industriale de producătorii locali (UN 1 și UN 2), spectrele uleiului comercial de floarea-soarelui (UFS 1 și UFS 2) și uleiului de nucă obținut la UTM și păstrat la întuneric la temperatura  $3 \pm 2^\circ\text{C}$  timp de un an (UN<sub>1an</sub>). S-a stabilit că probele trebuie să fie diluate în raport de 1:80 cu cloroform (fig.3.7), domeniul informativ pentru înregistrare fiind de 200-400 nm [80].

În diapazonul 240-320 nm spectrul UN 2 diferă considerabil de spectrul UN. Se poate concluziona că tehnologia de preparare a lotului de ulei UN 2 nu corespunde celei aplicate în cadrul UTM. Spectrul UN 1 se aseamănă cu spectrul UN, dar denotă o absorbanță mai mare decât a UN, ceea ce înseamnă că a avut loc suprapunerea densităților optice după legea aditivă, iar tehnologiile de preparare a UN 1 și UN se aseamănă doar parțial. După cum era de așteptat, spectrele UFS 1 și UFS 2 sunt identice.



**Fig.3.7. Spectrele uleiurilor de nucă și de floarea-soarelui obținute prin diluare 1/80 cu cloroform, față de cloroform**

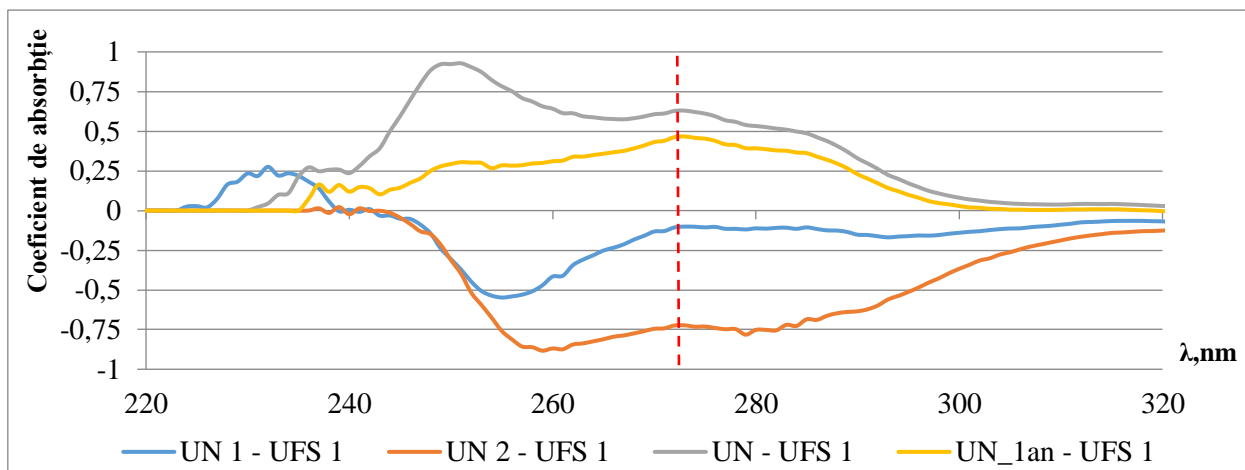
Uneori informative sunt nu doar înseși spectrele, dar și diferențele lor, cu condiția când diluările și compoziția solventului mostrelor examinate corespund. Unele rezultate ale calculului diferențelor dintre spectrele uleiurilor analizate sunt reprezentate în figurile 3.8 și 3.9.



**Fig.3.8. Diferențele dintre spectrele uleiurilor de nucă (diluare 1:80, solvent și referință – cloroform)**

În figura 3.8 a fost demonstrată o oarecare asemănare a spectrelor UN și UN 1, dar nu și coincidența deplină a acestora. Spectrul UN 2 diferă considerabil atât de spectrul UN, cât și de cel al UN 1. Așadar, la obținerea UN 2 au fost aplicate alte procedee tehnologice, diferite de procedeul de presare la rece.

Spectrul UN 1 se aseamănă ce spectrul UN<sub>1an</sub>, dar ambele arată o absorbantă mai mare la lungimea de undă 250 nm decât la UN, ceea ce poate indica oxidarea sau alt tip de degradare a mostrelor respective.



**Fig.3.9. Diferențele dintre spectrele uleiului de nucă și uleiului de floarea-soarelui (diluare 1:80, solvent și referință – cloroform)**

La lungimea de undă 275 nm (figura 3.9) a fost observat picul caracteristic uleiului de floarea-soarelui și uleiurilor de nucă comerciale, ceea ce poate însemna că la obținerea acestor produse au fost aplicate alte procedee tehnologice, diferite de procedeul de presare la rece.

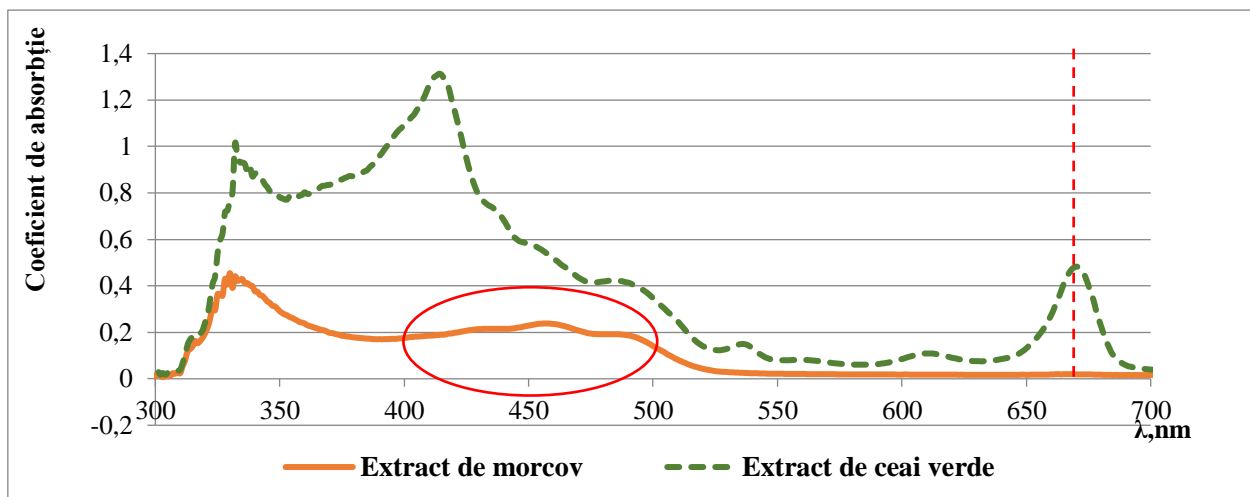
Considerăm că metoda spectroscopiei în domeniul UV-Vis poate servi atât pentru identificarea post-factum a tehnologiilor în baza cărora au fost produse loturile de uleiuri, cât și pentru evidențierea unor semne de degradare a lipidelor vegetale. Aceasta este o metodă de cercetare de perspectivă, dar care are nevoie de dezvoltare ulterioară.

### **3.2. Analiza stabilității uleiului de nucă în prezența antioxidanților naturali**

A fost planificat experimentul privind analiza stabilității uleiului de nucă în prezența carotenoidelor și clorofilelor extrase cu ulei de floarea-soarelui din morcov și frunze de ceai verde, respectiv. Schema tehnologică de obținere a extractelor de antioxidanți naturali este reprezentată în Anexa 1.

Extractele naturale de carotenoide au fost obținute din morcov curățit, mărunțit și uscat la temperatura sub 50°C, astfel încât substanțele cu efect antioxidant să nu fie distruse [115]. Extracția materiei prime cu solventul lipidic a fost realizată în proporție 1:10, având în vedere faptul că doza limită de încorporare a  $\beta$ -carotenului în alimente constituie 20-25 mg/kg [114], iar concentrația aditivilor în compoziții cu uleiul de nucă trebuie să fie redusă. Spectrul UV-Vis al extractului uleios de morcov (figura 3.10) conține trei picuri caracteristice pentru carotenoizi în diapazonul de 400-550 nm [210, 211].

Extractele naturale de clorofile au fost obținute din frunze de ceai verde în condiții asemănătoare pentru a avea date comparabile privind potențialul antioxidant al materiilor prime analizate. În spectrul UV-Vis al extractului respectiv (figura 3.10) a fost evidențiat picul la lungimea de undă 663 nm caracteristic pentru clorofila „a” [210, 212], ceea ce confirmă că în timpul extracției componentii activi ai ceaiului verde rămân în starea lor nativă.



**Fig.3.10. Spectrele UV-Vis ale extractelor uleioase din morcov și din frunze de ceai verde**

Determinarea spectrofotometrică a conținutului de carotenoide și clorofilă în extractele obținute s-a efectuat cu ajutorul formulei (3.2) [210, 212]:

$$X = \frac{A \cdot V \cdot K \cdot 1000}{A_{1cm}^{1\%} \cdot m}, \quad (3.2)$$

în care: A – densitatea optică a extractului; V – volumul total al extractului, ml (100 ml); K – diluția 1/20 vs hexan;  $A_{1cm}^{1\%}$  – rata de absorbție specifică a substanței analizate la o anumită lungime de undă; m – masa materiei prime utilizate pentru a obține extractul, g (10g).

Ținând cont de formula (3.2) și datele spectrale din figura 3.10, conținutul de clorofilă „a” ( $\lambda=663$  nm,  $A_{1cm}^{1\%} = 944,5$  [210, 212]) constituie 95,71 mg/100g, ceea ce corespunde valorilor caracteristice frunzelor de ceai verde (60...200 mg/100g) [210].

Extractul de morcov obținut conține 16,52 mg/100g de  $\beta$ -caroten ( $\lambda=450$  nm,  $A_{1cm}^{1\%} = 2773$  [210]), ceea ce este aproape de 10 ori mai mare decât doza limită recomandată pentru produsele alimentare (20-25 mg/kg [114]). De aceea, formarea compozițiilor de ulei de nucă trebuie să fie realizată în prezența a până la 20% extract de morcov din GT.

### 3.2.1. Determinarea stabilității compozițiilor Ulei de nucă–Antioxidanți naturali prin evaluarea spectrelor UV-Vis

Experimentul a fost realizat după planul EFC 2<sup>2</sup>. Factorii de influență au fost codificați prin  $X_1$  – extractul uleios *in situ* de morcov și  $X_2$  – extractul uleios *in situ* din frunze de ceai verde.

**Tab.3.5. Codificarea variabilelor**

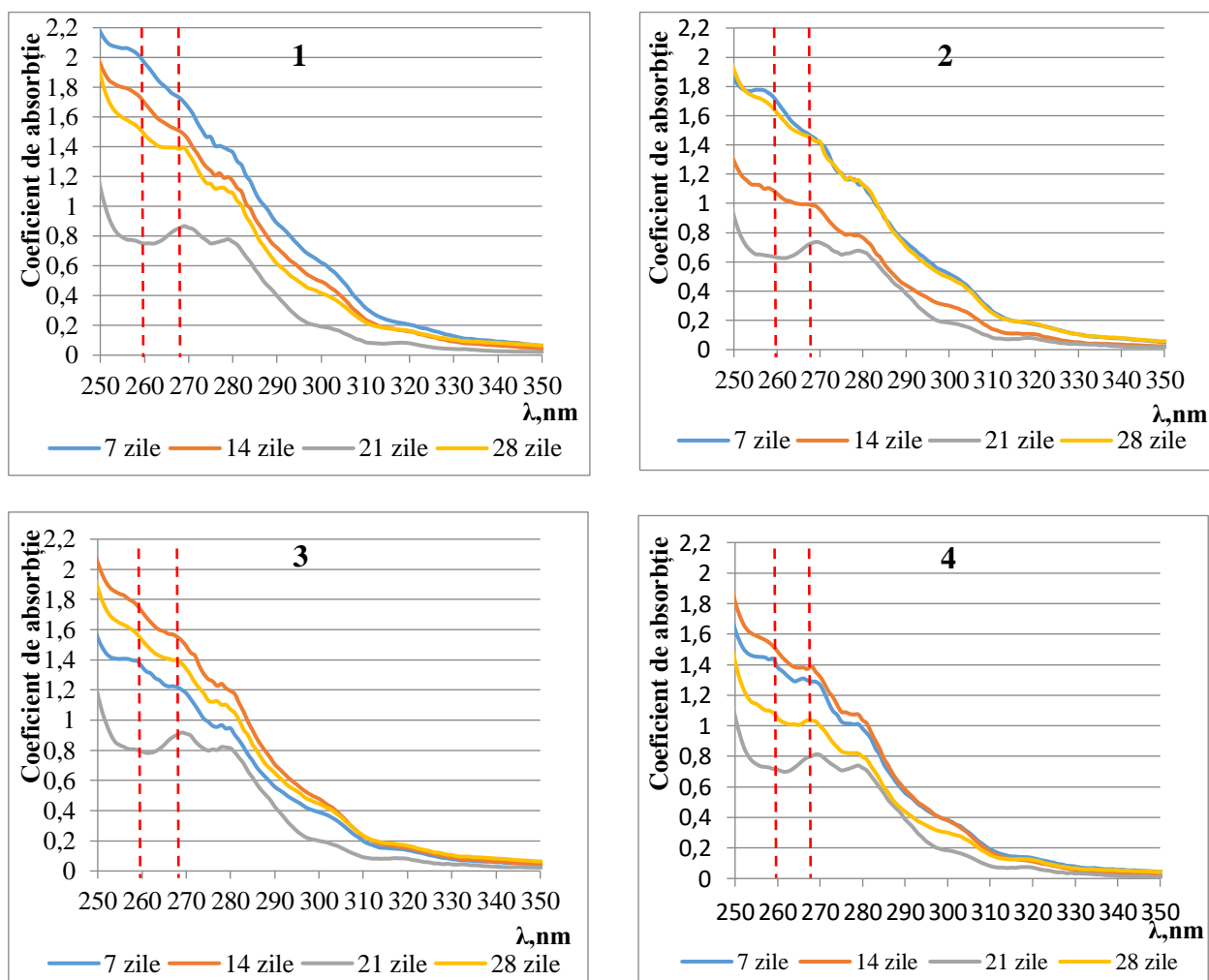
Factor/ compoziție		$X_{min}, \%$	$X, \%$	$X_{max}, \%$
Extractul uleios de morcov	$X_1$	5	7,5	10
Extractul uleios de ceai verde	$X_2$	5	7,5	10

Au fost pregătite 2 serii de probe, fiecare fiind alcătuite din câte 4 mostre experimentale cu valori diferite ale factorilor de influență  $X_1$  și  $X_2$  (tabelul 3.6).

**Tab.3.6. Planul efectuării experimentului**

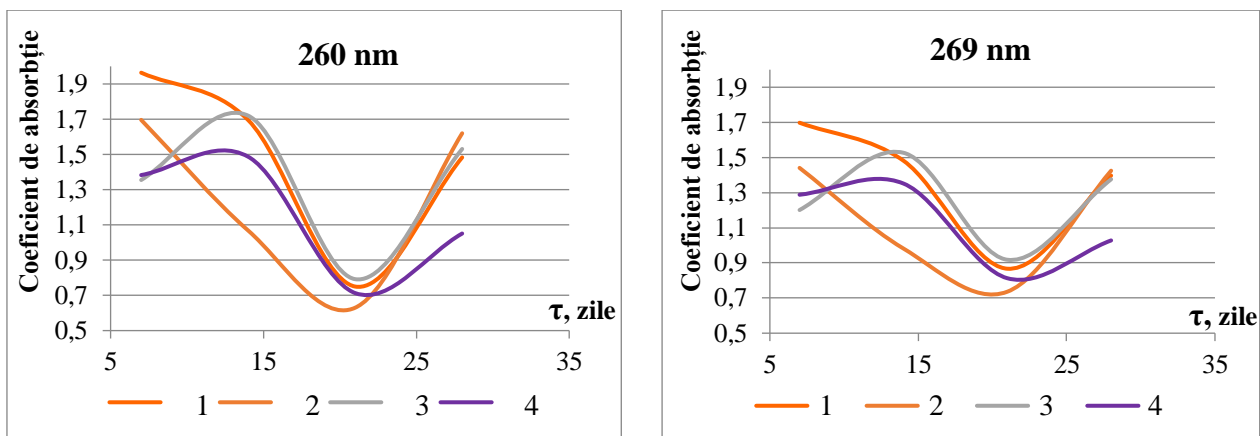
Nr. probei	Extractul uleios de $\beta$ -caroten, ml		Extractul uleios de clorofilă, ml		Ulei de nucă, ml	Ulei de floarea-soarelui, ml	Total, ml
	+	-	+	-			
1	+	1	+	1	6	2	10
2	+	1	-	0,5	6	2,5	10
3	-	0,5	+	1	6	2,5	10
4	-	0,5	-	0,5	6	3	10

Dinamica modificării proprietăților fizico-chimice ale mostrelor experimentale a fost analizată pe parcursul unei luni. Spectrele probelor dintr-o serie obținute prin diluare cu hexan în proporții 1 la 80 (figura 3.11) au corelat bine cu spectrele din seria analitică.



**Fig.3.11. Dinamica modificării spectrelor compozițiilor de uleiuri vegetale cu antioxidanți naturali, diluare 1/80, solvent și referință – hexan**

În figura 3.11 au fost evidențiate picurile la lungimile de undă 260 și 269 nm, care suportă schimbări esențiale pe parcursul experimentului. La început are loc “prăbușirea” lor, apoi ele revin la normal, ceea ce poate fi observat prin construirea cineticilor în coordonatele  $A_{260} = f(\tau)$  și  $A_{269} = f(\tau)$  (figura 3.12).



**Fig.3.12. Dinamica variației absorbanțelor compozițiilor de uleiuri vegetale cu antioxidanți naturali construite în coordonatele  $A_{260} = f(\tau)$  și  $A_{269} = f(\tau)$**

Conform datelor din figura 3.12, curbele construite în coordonatele  $A_{260} = f(\tau)$  și  $A_{269} = f(\tau)$  practic nu se deosebesc. Cu alte cuvinte, pentru caracteristica spectrală a comportamentului sistemului Ulei de nucă–Antioxidanți naturali este suficientă analiza doar uneia dintre ele. De aceea, pentru  $A_{269} = f(\tau)$  au fost calculați coeficienții de regresie (tabelul 3.7), care pot caracteriza cantitativ influența antioxidanților naturali asupra uleiului de nucă.

**Tab.3.7. Valorile coeficienților de influență**

Timpul de la începutul experimentului	Coeficienții de influență			
	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_{12}$
7 zile	<b>1,407</b>	<b>0,163</b>	<b>0,043</b>	0,086
14 zile	<b>1,336</b>	<b>-0,104</b>	<b>0,169</b>	<b>0,081</b>
21 zile	<b>0,834</b>	-0,032	0,059	0,006
28 zile	<b>1,307</b>	0,105	0,080	-0,094

După cum se observă din tabelul 3.7, cea mai mare influență asupra stabilității compoziției lipidice cercetate o are factorul  $X_2$ , adică, prezența extractului de frunze de ceai verde. Influența extractului *in situ* a carotenoidelor este destul de neobișnuită și se supune greu interpretării. Influența factorului mixt  $X_{12}$  este mai mică decât influența directă a factorilor respectivi.

Pentru analiza detaliată a influenței extractelor de antioxidanți naturali asupra stabilității uleiului de nucă au fost pregătite mostrele de control – seria C, care conțin factorii de influență studiați și ulei de floarea-soarelui în loc de ulei de nucă (tabelul 3.8).

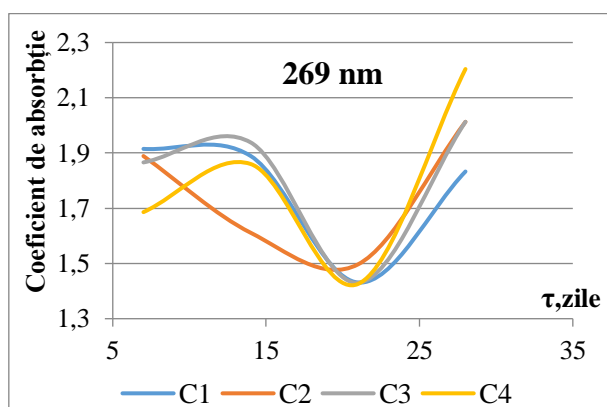
**Tab.3.8. Proporțiile dintre componentele compozițiilor lipidice de control, seria C**

Nr. experiment/ Factor	Extractul uleios de $\beta$ -caroten, ml		Extractul uleios de clorofilă, ml		Ulei de floarea-soarelui, ml	Total, ml
	+	-	+	-		
<b>C 1</b>	+	1	+	1	8	10
<b>C 2</b>	+	1	-	0,5	8,5	10
<b>C 3</b>	-	0,5	+	1	8,5	10
<b>C 4</b>	-	0,5	-	0,5	9	10

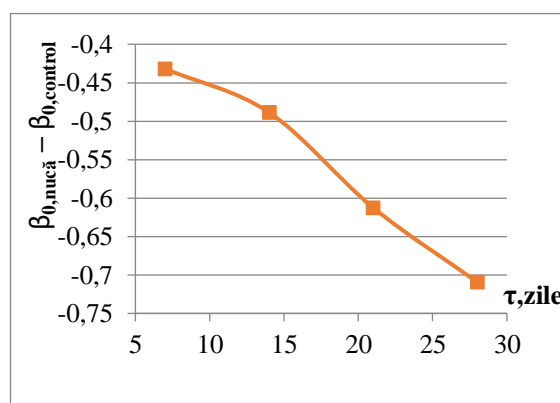
În baza spectrelor UV-Vis ale probelor seriei C a fost ales picul la lungimea de undă 269 nm și analizată dinamica variației absorbăției mostrelor respective (figura 3.13).

Dinamica variației absorbăției seriei C este foarte asemănătoare cu dinamica variației spectrelor mostrelor cu ulei de nucă (figura 3.12). Deosebirea esențială însă constă în poziția liniilor respective, care sunt mai „ridicate” în seria de control. Acest fapt este ușor de explicat, reieșind din faptul că picul la lungimea de undă 269 nm este prezent și în spectrul uleiului de floarea-soarelui.

Deosebit de interesantă pare a fi corelația dintre  $\beta_{0,nucă}$  și  $\beta_{0,control}$ . Diferența  $\beta_{0,nucă} - \beta_{0,control}$  a caracterizat stabilitatea compoziției analizate (figura 3.14).



**Fig.3.13. Curbele cinetice ale compozițiilor de control construite în coordonatele  $A_{269} = f(\tau)$**



**Fig.3.14. Corelația  $(\beta_{0,nucă} - \beta_{0,control}) = f(\tau)$**

Din figura 3.14 reiese că deosebirile spectrelor compozițiilor cu ulei de nucă și celor fără ulei de nucă (control) cresc cu timpul, adică antioxidanții naturali acționează asupra uleiului de nucă și a uleiului de floarea-soarelui în mod diferit.



Valorile respective ale coeficienților de influență pentru seria de control sunt date în tabelul 3.9. Prin caractere **bold** sunt notificate valorile coeficienților ce corelează după semn și valoare cu coeficienții pentru sistemele care conțin ulei de nucă. Cea mai bună corelare între toți coeficienții din seriile experimentale, inclusiv din seria de control, se observă în primele două săptămâni ale experimentului.

**Tab.3.9. Valorile coeficienților de influență pentru probele de control, seria C**

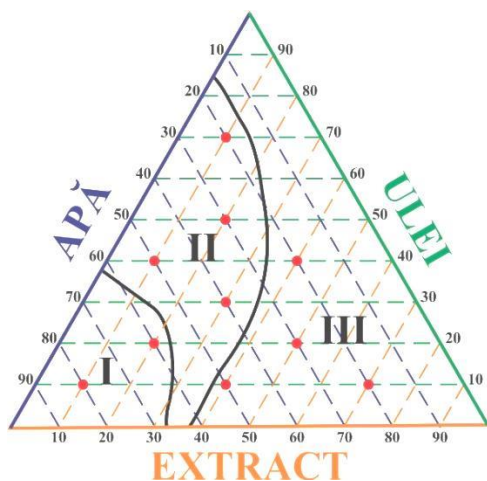
Timpul de la începutul experimentului	Coeficienții de influență			
	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_{12}$
7 zile	<b>1,839</b>	<b>0,063</b>	<b>0,052</b>	-0,039
14 zile	<b>1,825</b>	<b>-0,075</b>	<b>0,089</b>	<b>0,050</b>
21 zile	<b>1,446</b>	0,018	-0,016	-0,018
28 zile	<b>2,016</b>	-0,093	-0,093	0,003

Reieșind din cele analizate, concludem că efectul de stabilizare a uleiului de nucă în compozițiile cu extractele *in situ* ale morcovului (8,3...15,5 mg/kg  $\beta$ -caroten) și ale frunzelor de ceai verde (48,9...97,7 mg/kg  $\alpha$ -clorofilă) se manifestă doar în primele două săptămâni. Efectul cel mai pronunțat de stabilizare în această perioadă de timp îl are extractul uleios de ceai verde, ceea ce se confirmă prin valorile coeficienților  $\beta_2$ . În pofida faptului că în compoziții sunt prezente extractele *in situ* de bioantioxidanți, spectrele UV-Vis demonstrează că partea lipidică a compozițiilor totuși suferă o schimbare. Menționăm că această schimbare este **mai mică în primele două săptămâni** ale experimentului, iar diferențele dintre spectrele probelor cu ulei de nucă și cele de control cresc considerabil peste trei săptămâni.

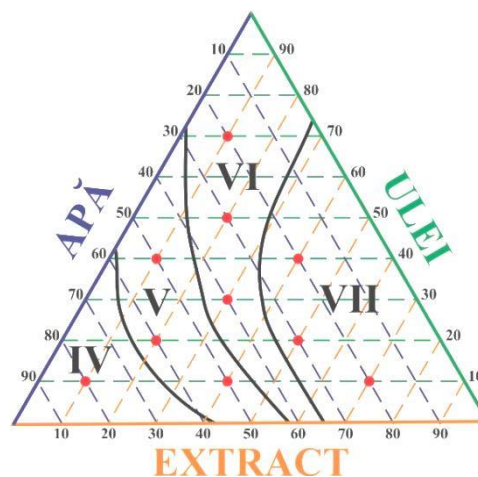
### 3.2.2. Stabilitatea agregativă a sistemului Ulei de nucă–Extract de ceai verde–Apă

După cum s-a menționat mai sus, extractul uleios din frunzele de ceai verde manifestă proprietăți antioxidante în cadrul sistemului Ulei de nucă–Extract de ceai verde– $\beta$ -caroten. Prezintă interes evaluarea nu doar a influenței antioxidate, ci și a celei structurale a extractului de ceai verde asupra emulsiilor pe bază de ulei de nucă.

Au fost obținute sistemele tricomponente în care faza apolară a fost constituită din uleiul de nucă (Ulei) și extractul uleios din frunze de ceai verde (Extract), iar cea polară – din apă. Stabilitatea fazică a acestui sistem a fost cercetată prin analiza stării fizice a probelor pregătite după punctele de reper în cadrul triunghiurilor echilaterale ale lui Rozeboom, Gibbs și Stokes (figurile 3.15 și 3.16). Datorită faptului că sistemele obținute au inclus două componente nepolare, punctele de reper pentru construirea acestora au fost deplasate spre colțul polar al triunghiului (spre creșterea conținutului de apă), eliberând partea apolară a diagramei situată de-a lungul axei Apă = 0%.



**Fig.3.15. Starea fazică inițială a sistemului Extract de ceai verde–Ulei de nucă–Apă**



**Fig.3.16. Stabilitatea agregativă a sistemului Extract de ceai verde–Ulei de nucă–Apă**

La formarea sistemului Extract de ceai verde–Ulei de nucă–Apă s-au evidențiat trei regiuni cu stare fazică diferită (figura 3.15):

- **regiunea I:** conține Extract 0...30%, Ulei 0...35%, Apă 60...100%, adică, în sistemul studiat predomină faza apoasă. Analizele imaginilor microscopice și testele pe lamelă au demonstrat formarea emulsiei de tip U/A în această regiune;

- în **regiunea II** se formează sistemele trifazice U/A/U sau două emulsii, A/U și U/A, concomitent. Emulsiile de tip U/A/U, de asemenea, se scindează în două emulsii bifazice. Merită atenție sistemele trifazice ce se formează în Ulei – 35...85%, Apă – 15...65% sau în Extract – 30...40%, Apă – 60...70%. Astfel, se manifestă tendința de formare a emulsiilor trifazice în uleiul de nucă, dar într-o măsură mai mică în extractul de ceai verde;

- **regiunea III** corespunde formării emulsiilor A/U. Aceste emulsii se formează într-un diapazon larg de concentrații ale Extractului, 40...100%. În schimb, diapazonul respectiv este mult mai îngust pentru Apă, 0...15%. Astfel, analiza diagramei fazice demonstrează că extractul lipidic de ceai verde stabilizează emulsiile A/U.

Evaluarea în timp a sistemului Extract de ceai verde–Ulei de nucă–Apă a definitivat patru domenii, având stabilitate crescândă „de la apă la ulei” (figura 3.16):

- **regiunea IV** – foarte puțin stabilă (<1 min.);
- **regiunea V** – puțin stabilă (2...5 min.);
- **regiunea VI** – stabilă (5...7 min.);
- **regiunea VII** – foarte stabilă (>7 min.).

Așadar, diagrama fazică din figura 3.16 demonstrează că extractul uleios de ceai verde exercită un efect pronunțat de stabilizare a emulsiilor de tip A/U, sistemul cel mai stabil având un conținut de fază apoasă de până la 30% [213].

### 3.3. Analiza stabilității uleiului de nucă în prezența antioxidanților sintetici

Utilizarea antioxidanților sintetici reprezintă o realitate tristă a practicilor cotidiene în industria alimentară. Reieșind din cerințele consumatorilor, studiul în acest domeniu trebuie să fie orientat spre micșorarea dozelor antioxidanților sintetici în produsele alimentare.

În cadrul cercetării a fost studiată influența antioxidanților frecvent utilizați asupra stabilității uleiului de nucă, precum galatul de octil (OG), palmitatul de ascorbil (AAP), DL- $\alpha$ -tocoferolul (DLTP). Autenticitatea și starea redox a antioxidanților a fost confirmată prin metode spectrofotometrice. Au fost înregistrate spectrele IR ale antioxidanților puri în stare lichidă (DLTP) și solidă (OG, AAP). Pentru înregistrarea spectrelor OG și AAP au fost pregătite suspensiile antioxidanților respectivi în ulei de vazelină.

La analiza spectrelor IR obținute (Anexa 2) au fost evidențiate vibrațiile inelului aromatic la  $1608\text{ cm}^{-1}$ ,  $1533\text{ cm}^{-1}$ ,  $1408\text{ cm}^{-1}$  caracteristice galatului de octil (figura A.2.1), grupele funcționale  $-\text{OH}$  în intervalul  $3650\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  (figura A.2.2) specifice tocoferolului și benzile de absorbție la  $1800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  care descriu oscilațiile legăturilor duble  $-\text{C}=\text{C}-$  ale palmitatului de acid ascorbic (figura A.2.3) [214, 215]. Pentru toți antioxidanții analiza spectrală a confirmat starea lor activă (redușă), precum și puritatea înaltă.

#### 3.3.1. Proiectarea compozițiilor Ulei de nucă–Antioxidanți sintetici

Pentru a analiza stabilitatea uleiului de nucă față de degradarea oxidativă în prezența antioxidanților sintetici (OG, AAP, DLTP) au fost preparate mostre experimentale conform planului EFC 2<sup>3</sup>.

Cerințele principale privind compoziția probelor au fost următoarele:

- să nu fie depășită concentrația maximă admisibilă a fiecărui tip de antioxidant la 1 kg de produs;
- concentrația sumară a antioxidanților să nu depășească 500 mg/kg (concentrația maximă admisibilă pentru AAP) [120];
- ponderea adaosului de antioxidanți să coreleze într-o măsură oarecare cu raportul dintre concentrațiile maxime admisibile ale fiecărui tip de antioxidant (OG : DLTP : AAP = 100 : 300 : 500) [120].

În baza acestor cerințe au fost stabilite valorile factorilor de influență, și anume, concentrațiile antioxidanților sintetici (tabelul 3.10). O restricție suplimentară pentru stabilirea valorilor maxime ale factorilor a fost solubilitatea foarte joasă a AAP în ulei, din care cauză cantitatea maximă preconizată inițial a fost micșorată, reflectându-se și asupra altor valori respective pentru OG și DLTP.

**Tab.3.10. Setarea valorilor extreme ale factorilor de influență**

Factor de influență		Abr.	Cod	X <sub>min</sub> (-)	X (0)	X <sub>max</sub> (+)	ΔX
n-Octyl gallate	mg/kg	OG	X <sub>1</sub>	25	50	75	50
DL-α-Tocopherol	mg/kg	DLTP	X <sub>2</sub>	65	130	195	130
acid L-Ascorbic 6-palmitat	mg/kg	AAP	X <sub>3</sub>	16,7	33,3	50,0	33,3

În baza tabelului 3.10 a fost elaborată matricea de planificare a EFC 2<sup>3</sup> (tabelul 3.11).

**Tab.3.11. Matricea de planificare a EFC 2<sup>3</sup> în coordonate reale**

Nr.exp.	X <sub>1</sub> (OG)		X <sub>2</sub> (DLTP)		X <sub>3</sub> (AAP)		X <sub>12</sub>	X <sub>13</sub>	X <sub>23</sub>	X <sub>123</sub>
1	+	75	+	195	+	50,0	+	+	+	+
2	+	75	+	195	-	16,7	+	-	-	-
3	+	75	-	65	+	50,0	-	+	-	-
4	+	75	-	65	-	16,7	-	-	+	+
5	-	25	+	195	+	50,0	-	-	+	-
6	-	25	+	195	-	16,7	-	+	-	+
7	-	25	-	65	+	50,0	+	-	-	+
8	-	25	-	65	-	16,7	+	+	+	-

Au fost formate compozițiile de ulei de nucă cu antioxidanți sintetici, adică două serii de probe asemănătoare, „A” și „B” (tabelul 3.12).

**Tab.3.12. Proporțiile componentelor probelor de ulei de nucă cu antioxidanți sintetici**

Nr.exp.	UN, g	OG 75mg/ml, μl		DLTP 195mg/ml, μl		AAP 50mg/ml, μl	
1	60	+	60	+	60	+	60
2	60	+	60	+	60	-	20
3	60	+	60	-	20	+	60
4	60	+	60	-	20	-	20
5	60	-	20	+	60	+	60
6	60	-	20	+	60	-	20
7	60	-	20	-	20	+	60
8	60	-	20	-	20	-	20

Dinamica modificării proprietăților compozițiilor obținute a fost studiată pe parcursul a două luni, probele fiind păstrate la întuneric,  $t = (23 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

### 3.3.2. Determinarea stabilității compozițiilor prin evaluarea peroxidilor

Valorile indicilor de peroxid (IP) ai compozițiilor de ulei de nucă cu antioxidanți sintetici au fost evaluate în timp. Datele obținute peste 14 zile de păstrare a probelor sunt expuse în tabelul 3.13.

**Tab.3.13. Indicii de peroxid (IP) ai probelor seriilor A și B peste 14 zile de păstrare**

Nr.d/o	IP <sub>A</sub>	IP <sub>B</sub>	$\bar{IP}$	$\sigma_{N,IP}^2$	$\widehat{IP}$ (5%)	$\sigma_{N,\widehat{IP}}^2$ (5%)	$\widehat{IP}$ (1%)	$\sigma_{N,\widehat{IP}}^2$ (1%)
1	2,71	2,38	2,545	0,05445	2,467	0,0061	2,348	0,0390
2	2,38	2,71	2,545	0,05445	2,623	0,0061	2,743	0,0390
3	2,04	1,88	1,960	0,01280	2,038	0,0061	1,919	0,0017
4	2,88	3,21	3,045	0,05445	2,967	0,0061	3,086	0,0017
5	2,38	2,54	2,460	0,01280	2,382	0,0061	2,501	0,0017
6	3,71	3,71	3,710	0,00000	3,788	0,0061	3,669	0,0017
7	3,54	3,88	3,710	0,05780	3,788	0,0061	3,908	0,0390
8	4,46	4,54	4,500	0,00320	4,422	0,0061	4,303	0,0390

Valorile indicilor de peroxid în cadrul experiențelor 1...5 peste 14 zile de expoziție sunt 1,96...3,04, adică mai mici decât valoarea IP a uleiului de nucă, care nu a fost prelucrat cu antioxidanți (tabelul 3.3). Prin aceasta se confirmă că în sistemul Ulei de nucă–Antioxidanți sintetici are loc nu doar prevenirea creșterii indicilor de peroxid, adică a oxidării, dar și dezoxidarea parțială exprimată prin scăderea nivelului inițial al IP.

A fost elaborată o ecuație de regresie, care reflectă influența factorilor asupra valorii IP pentru probele analizate peste 14 zile de păstrare (notată prin  $\bar{IP}_{D14}$ ):

$$\bar{IP}_{D14} = 3,06X_0 - 0,54X_1 - 0,24X_2 - 0,39X_3 + 0,27X_{12} + 0,12X_{13} + 0,08X_{23} + 0,19X_{123}, \quad (3.3)$$

$$\Delta\beta = 0,11 \text{ pentru } q = 5\% ; \Delta\beta = 0,16 \text{ pentru } q = 1\%,$$

în care:  $X_1$ ,  $X_2$ , și  $X_3$  reprezintă concentrațiile antioxidanților OG, DLTP și AAP. Variabilele codificate  $X_{12}$ ... $X_{123}$  sunt factorii de interacțiune (de influență reciprocă ori interdependență) ai antioxidanților.  $\Delta\beta$  reprezintă eroarea absolută a determinării coeficienților de influență:

$$\widehat{IP}_{D14} = 3,06X_0 - 0,54X_1 - 0,24X_2 - 0,39X_3 + 0,27X_{12} + 0,12X_{13} + 0,19X_{123}, \quad (3.4)$$

în care: valoarea  $\widehat{IP}_{D14}$  reprezintă așteptarea matematică a modelului, „prezisă” după excluderea factorului nesemnificativ  $\beta_{23}X_{23} = 0,08X_{23}$ , iar toate celelalte variabile au aceleași semnificații ca și în ecuația 3.3.

Ecuția 3.4 reprezintă modelul matematic al variației IP în formă finală. Valoarea coeficientului central  $\beta_0 = 3,06$  este mai mică decât valoarea respectivă a IP pentru uleiul de nucă, care nu a fost tratat cu antioxidanți (tabelul 3.3). Astfel, se confirmă acțiunea antioxidantă a sistemului (OG + DLTP + AAP).

Modelul elaborat demonstrează că fiecare antioxidant luat aparte micșorează IP, valorile coeficienților  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  și  $\beta_3$  pe lângă  $X_1$ ,  $X_2$  și  $X_3$  fiind negative. Dimpotrivă, coeficienții pe lângă factorii de interacțiune sunt pozitivi. Influența pozitivă comună a antioxidanților asupra IP demonstrează că utilizarea lor concomitentă contribuie la creșterea IP, evident, la scăderea stabilității uleiului. Însă nu toți coeficienții de interacțiune au semnificație statistică. Valorile coeficienților  $\beta_{12}$  și  $\beta_{123}$  sunt mult mai mari față de  $\Delta\beta$ , coeficientul  $\beta_{13}$  abia o depășește (pentru nivelul de incertitudine  $q = 5\%$ ), iar coeficientul  $\beta_{23}$  este, fără dubii, nesemnificativ.

Prin urmare, pe baza ecuației de regresie (3.4) pot fi formulate concluzii privind activitatea stabilizatoare a compozițiilor cu antioxidanți în perioada de 14 zile de păstrare a probelor cu ulei de nucă, cum ar fi:

✓ compozițiile de antioxidanți (OG + DLTP) și (OG + DLTP + AAP) manifestă acțiune reciprocă, semnificativă din punct de vedere statistic, prin care contribuie la creșterea IP, respectiv, la scăderea stabilității uleiului. Cu alte cuvinte, aceste compoziții nu sunt potrivite pentru protejarea antioxidantă a uleiului de nucă;

✓ influența destabilizatoare a compoziției (OG + AAP) depășește valoarea erorii experimentului,  $\Delta\beta$ , dar este relativ mică, de aceea interacțiunea acestor doi antioxidanți trebuie precizată;

✓ prezența antioxidanților (DLTP + AAP) nu are o influență pozitivă semnificativă asupra indicilor de peroxid ( $\beta_{23}X_{23} < \Delta\beta$  pentru  $q = 5\%$ ), deci, nu contribuie la destabilizarea uleiului de nucă. Prin urmare, DL- $\alpha$ -Tocopherolul și acidul L-Ascorbic 6-palmitat pot fi utilizați în amestecuri pentru stabilizarea uleiului de nucă;

✓ influența globală a OG, DLTP și AAP ( $\Sigma\beta_{1j} = + 0,04$ ;  $\Sigma\beta_{2j} = + 0,30$ ;  $\Sigma\beta_{3j} = 0,00$ ) denotă că activitatea antioxidantă a AAP este puțin mai mare decât a OG. Însă, având în vedere valorile concentrațiilor OG și AAP și influențelor lor directe, se poate trage concluzia definitivă, precum că activitatea antioxidantă (eficiența antioxidantului) scade în șirul: OG > AAP > DLTP.

Valorile indicilor de peroxid ai probelor au fost analizate și peste 60 zile de păstrare, fiind prelucrate pentru a caracteriza activitatea antioxidanților într-o perioadă mai îndelungată (tabelul 3.14).

**Tab.3.14. Indicii de peroxid (IP) ai probelor compozițiilor  
Ulei de nucă–OG–DLTP–AAP peste 60 zile de păstrare**

Nr. d/o	IP <sub>A</sub>	IP <sub>B</sub>	$\bar{IP}$	$\sigma_{N,IP}^2$	$\widehat{IP}$ (5%)	$\sigma_{N,IP}^2$ (5%)	$\widehat{IP}$ (1%)	$\sigma_{N,IP}^2$ (1%)
1	9,37	10,81	10,09	1,04	9,75	0,114	11,37	1,65
2	11,53	12,25	11,89	0,26	12,23	0,114	12,18	0,09
3	7,93	9,37	8,65	1,04	8,31	0,114	8,27	0,15
4	11,89	12,25	12,07	0,06	12,41	0,114	14,03	3,84
5	19,82	19,10	19,46	0,26	19,12	0,114	17,50	3,84
6	10,09	12,61	11,35	3,18	11,69	0,114	11,73	0,15
7	8,29	9,73	9,01	1,04	8,67	0,114	8,72	0,09
8	8,65	9,73	9,19	0,58	9,53	0,114	7,91	1,65

A fost elaborată ecuația de regresie care reflectă valoarea IP pentru probele analizate peste 60 zile de păstrare (notată prin  $\bar{IP}_{D60}$ ):

$$\bar{IP}_{D60} = 11,46X_0 - 0,79X_1 + 1,73X_2 + 0,34X_3 - 1,42X_{12} - 1,64X_{13} + 1,24X_{23} - 0,83X_{123} \quad (3.5)$$

$$\Delta\beta = 0,58 \text{ pentru } q = 5\% ; \Delta\beta = 0,85 \text{ pentru } q = 1\%,$$

în care:  $X_1$ ,  $X_2$ , și  $X_3$  reprezintă concentrațiile antioxidanților OG, DLTP și AAP. Variabilele codificate ca  $X_{12} \dots X_{123}$  sunt factorii de interacțiune (influența reciprocă ori interdependența) ai antioxidanților.  $\Delta\beta$  reprezintă eroarea absolută a determinării coeficienților de influență:

$$\widehat{IP}_{D60} = 11,46X_0 - 0,79X_1 + 1,73X_2 - 1,42X_{12} - 1,64X_{13} + 1,24X_{23} - 0,83X_{123}, \quad (3.6)$$

în care: valoarea  $\widehat{IP}_{D60}$  reprezintă așteptarea matematică a modelului „prezisă” după excluderea factorului nesemnificativ  $\beta_3 X_3 = 0,34X_3$ , iar toate celelalte variabile au aceleași semnificații ca și în ecuația 3.5.

Din ecuațiile 3.5 și 3.6 rezultă următoarele:

✓ după 60 de zile factorul  $X_3$  (AAP) nu mai acționează în mod direct (coeficientul respectiv  $\beta_3 = 0,34 < \Delta\beta_{5\%} = 0,58$ ). Cauza posibilă a acestui fenomen constă în faptul că ascorbil palmitatul a dovedit să se consume pe parcursul a 2 luni;

✓ factorul  $X_2$  (DLTP) are influență „rea”, contribuind în mod semnificativ la creșterea indicelui de peroxid al compoziției cu ulei de nucă;

✓ din toți factorii generatori doar factorul  $X_1$  (OG) exercită o influență slabă, dar pozitivă asupra indicelui de peroxid, micșorându-l în mod semnificativ pentru valoarea prestabilită a  $q = 5\%$ ;

✓ factorii de interacțiune  $X_{12}$  și  $X_{13}$  micșorează indicele de peroxid în mod semnificativ în cazul incertitudinii foarte mici  $q = 1\%$ , iar factorul triplu  $X_{123}$  – doar în cazul când  $q = 5\%$ ;

✓ factorul  $X_{23}$  (influența antioxidanților OG și DLTP în pereche) exercită o influență „rea” destul de semnificativă asupra indicelui de peroxid pentru  $q = 1\%$  ( $\beta_{23} = 1,24 > (\Delta\beta_{1\%} = 0,85)$ );

✓ toți factorii care reflectă influența a n-Octyl Gallate au valori negative, astfel contribuind la scăderea IP ( $\Sigma\beta_{1j} = - 4,68$ ) (OG exercită acțiune „bună”);

✓ suma influenței factorilor care conțin AAP este negativă și relativ mică ( $\Sigma\beta_{3j} = - 0,89$ ), prin urmare, acidul L-Ascorbic 6-palmitat micșorează indicele de peroxid, dar mai slab decât OG;

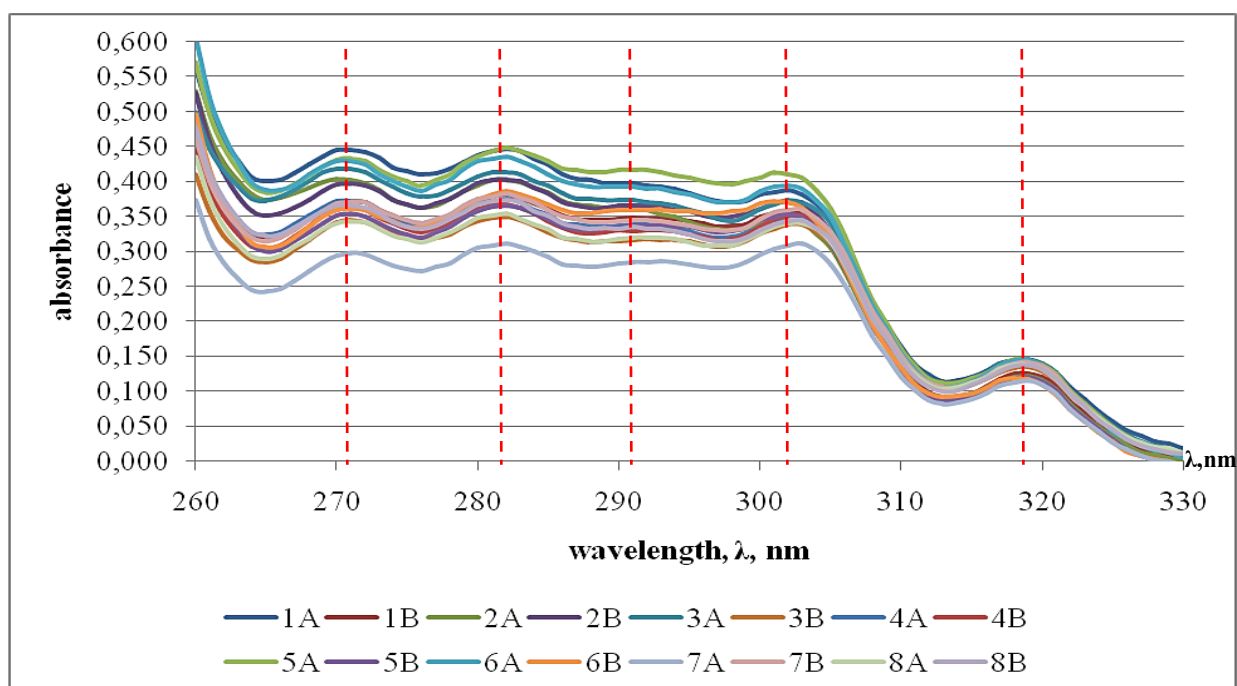
✓ influența globală a DL- $\alpha$ -Tocopherol este pozitivă după semn ( $\Sigma\beta_{2j} = + 0,72$ ), adică, acest antioxidant în realitate contribuie la creșterea indicelui de peroxid în sistemul UN–OG–DLTP–AAP.

Prin urmare, acțiunea „bună” a antioxidanților pentru stabilizarea uleiului de nucă crește în șirul: DLTP < AAP < OG.

### 3.3.3. Determinarea stabilității compozițiilor prin evaluarea spectrelor UV-Vis

Compozițiile de ulei de nucă cu antioxidanți sintetici de asemenea au fost evaluate în timp prin spectroscopia UV-Vis.

Peste 14 zile de păstrare, probele au fost diluate cu hexan în proporții 1 la 20 pentru a înregistra spectrele UV-Vis în raport cu hexanul pur (figura 3.17).



**Fig.3.17. Spectrele UV-Vis ale compozițiilor uleiului de nucă cu antioxidanți sintetici, 14 zile (diluare 1:20, solvent și referință – hexan)**



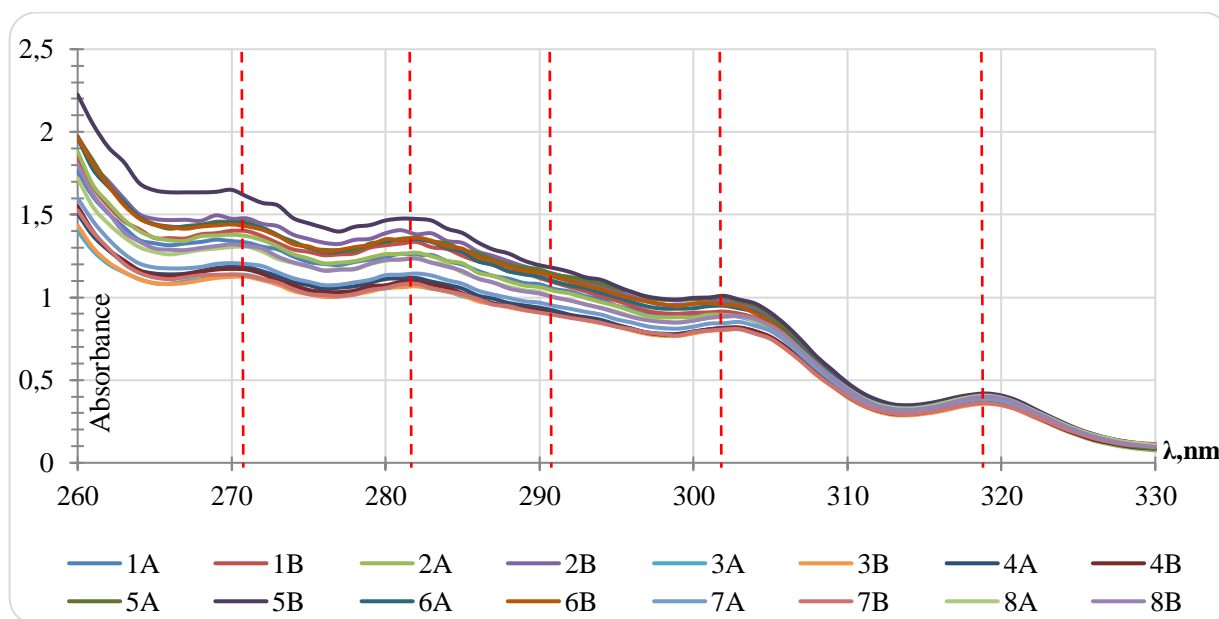
Maximele de absorbție ale sistemului Ulei de nucă–OG–DLTP–AAP corespund lungimilor de undă 271, 282, 291, 302 și 319 nm. Analiza regresională a densităților optice a fost efectuată pentru  $q = 10\%$  (tabelul 3.15).

**Tab.3.15. Coeficienții de regresie ce caracterizează absorbbanțele sistemului Ulei de nucă–OG–DLTP–AAP (14 zile, 1:20)**

$\lambda$ , nm	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$\beta_{123}$	$\Delta\beta_{10\%}$
<b>271</b>	<b>0,379</b>	0,010	<b>0,020</b>	0,000	-0,005	0,006	0,002	-0,003	0,020
<b>282</b>	<b>0,387</b>	0,005	<b>0,021</b>	0,000	-0,005	0,005	0,002	-0,001	0,018
<b>291</b>	<b>0,351</b>	0,002	<b>0,021</b>	0,001	-0,007	0,004	0,001	-0,002	0,016
<b>302</b>	<b>0,360</b>	0,000	<b>0,014</b>	0,001	-0,008	0,003	0,002	0,000	0,012
<b>319</b>	<b>0,135</b>	0,002	-0,002	-0,001	-0,002	0,002	0,002	-0,001	0,007

În afară de  $\beta_0$  (care este semnificativ prin definiție), valoare semnificativă din punct de vedere statistic manifestă și coeficienții  $\beta_2$ . Acest rezultat corelează bine cu datele analizelor IP, confirmând că factorul  $X_2$  (DLTP) exercită o acțiune generală destabilizatoare asupra sistemului Ulei de nucă–OG–DLTP–AAP.

Valorile densităților optice din figura 3.17, cuprinse în intervalul 0,100...0,450, nu corespund pe deplin valorilor optime pentru înregistrarea spectrelor UV-Vis (0,200...0,800). Din acest motiv, înregistrarea spectrelor probelor peste 60 zile de păstrare a fost realizată la diluția lor în raportul probă: solvent = 1:10 (figura 3.18).



**Fig.3.18. Spectrele UV-Vis ale compozițiilor uleiului de nucă cu antioxidanți sintetici, 60 zile (diluare 1 : 10, solvent și referință – hexan)**

Analiza regresională a densităților optice pentru probele de ulei diluate cu hexan în raport 1:10 a fost efectuată pentru  $q = 5\%$  și  $q = 1\%$ . În tabelul 3.16 sunt dați coeficienții  $\beta$  ai ecuațiilor de regresie respective.

**Tab.3.16. Coeficienții de regresie ce caracterizează absorbantele sistemului Ulei de nucă–OG–DLTP–AAP (60 zile, 1:10)**

$\lambda$ , nm	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$\beta_{123}$	$\Delta\beta_{5\%}/\Delta\beta_{1\%}$
270	1,324	<b>-0,047</b>	<b>0,125</b>	-0,017	-0,003	-0,009	0,030	-0,032	0,036/0,053
282	1,239	<b>-0,041</b>	<b>0,108</b>	-0,017	0,003	-0,001	0,024	-0,022	0,029/0,043
291	1,019	<b>-0,027</b>	<b>0,086</b>	-0,007	0,000	0,001	0,014	-0,018	0,020/0,030
302	0,890	<b>-0,026</b>	<b>0,058</b>	-0,006	-0,004	-0,004	0,011	-0,016	0,014/0,021
319	0,384	<b>-0,010</b>	0,008	-0,003	0,001	0,001	0,005	-0,005	0,009/0,013

Din datele generalizate în tabelul 3.16 rezultă că și peste 60 de zile factorul principal care destabilizează spectrele sistemului Ulei de nucă–OG–DLTP–AAP (respectiv însăși sistemul Ulei de nucă–OG–DLTP–AAP) este  $X_2$  (DL- $\alpha$ -Tocopherol).

### 3.3.4. Determinarea stabilității compozițiilor prin evaluarea produselor secundare de oxidare

Indicii de *p*-anizidină (IPA) ai compozițiilor uleiului de nucă cu antioxidanți au fost determinați peste 75 zile de păstrare (tabelul 3.17), după ce în probele analizate au crescut semnificativ valorile indicilor de peroxid, reieșind din ipoteza că acumularea produselor secundare de oxidare în probă începe după formarea peroxizilor [87].

**Tab.3.17. Indicii de *p*-anizidină (IPA) peste 75 zile de păstrare**

Nr. d/o	IPA <sub>A</sub>	IPA <sub>B</sub>	$\overline{IPA}$	$\sigma_{N,IP}^2$	$\widehat{IP}$ (35%)	$\sigma_{N,IP}^2$ (5%)	$\widehat{IP}$ 22%)	$\sigma_{N,IP}^2$ (1%)
1	2,16	1,85	2,01	0,049	2,07	0,0047	2,14	0,0190
2	2,25	2,45	2,35	0,021	2,40	0,0022	2,33	0,0005
3	1,50	1,91	1,71	0,084	1,82	0,0120	1,75	0,0016
4	1,79	1,91	1,85	0,007	1,87	0,0001	1,94	0,0066
5	2,22	2,32	2,27	0,006	2,26	0,0001	2,33	0,0035
6	2,52	2,12	2,32	0,080	2,21	0,0114	2,14	0,0309
7	1,68	2,43	2,05	0,286	2,00	0,0025	1,94	0,0141
8	1,58	1,92	1,75	0,060	1,68	0,0051	1,75	0,0000

A fost elaborată ecuația de regresie care reflectă valoarea indicelui de *p*-anizidină pentru probele analizate peste 75 zile de păstrare (notificată prin  $\overline{IPA}$ ):

$$\overline{IPA} = 2,039X_0 - 0,059X_1 + 0,197X_2 - 0,030X_3 + 0,001X_{12} - 0,093X_{13} - 0,069X_{23} + 0,019X_{123} \quad (3.7),$$

$$\Delta\beta = 0,063 \text{ pentru } q = 35\% \text{ (} q \text{ minim necesar pentru valorificarea factorului } X_{23}\text{)}$$

$\Delta\beta = 0,092$  pentru  $q = 22\%$  ( $q$  minim necesar pentru valorificarea factorului  $X_{13}$ ),

în care:  $X_1$ ,  $X_2$ , și  $X_3$  reprezintă concentrațiile antioxidanților OG, DLTP și AAP. Variabilele codificate ca  $X_{12} \dots X_{123}$  sunt factori de interacțiune (influența reciprocă ori interdependența) ai antioxidanților.  $\Delta\beta$  reprezintă eroarea absolută a determinării coeficienților de influență:

$$\widehat{IPA} = 2,039X_0 + 0,197X_2 - 0,093X_{13} - 0,069X_{23} \quad (3.8),$$

în care: valoarea  $\widehat{IPA}$  reprezintă așteptarea matematică a modelului „prezisă” după excluderea factorilor ne semnificativi:  $\beta_1 X_1 = 0,059X_1$ ,  $\beta_3 X_3 = 0,030X_3$ ,  $\beta_{12} X_{12} = 0,001X_{12}$ ,  $\beta_{123} X_{123} = 0,019X_{123}$ , iar toate celelalte variabile au aceleași semnificații ca și în ecuația 3.7.

Din ecuațiile 3.7 și 3.8 rezultă următoarele observații:

- ✓ factorii direcți AAP, îndeosebi OG, contribuie mai degrabă la scăderea IPA a probelor, însă valorile coeficienților respectivi sunt relativ mici, de același ordin ca și  $\Delta\beta$ ;
- ✓ DLTP are influență semnificativă pozitivă (în acest caz „pozitiv” din punct de vedere matematic înseamnă influență „rea” asupra stabilității compoziției);
- ✓ se observă și influența negativă comună („bună”) asupra IPA a perechilor (OG + AAP) și (DLTP + AAP). Perechea (OG + DLTP) nu are influență comună asupra IPA. Triplețul  $X_{123}$  contribuie ne semnificativ și pozitiv („rău”) la valoarea IPA a probelor;
- ✓ sumele influențelor coeficienților:  $(\Sigma\beta_3 = -0,173) < (\Sigma\beta_1 = -0,132) < (\Sigma\beta_2 = +0,149)$ , respectiv, creșterea IPA va avea loc în șirul IPA (AAP) < IPA (OG) < IPA (DLTP), adică acțiunea „bună” a antioxidanților crește în șirul DLTP < OG < AAP.

Generalizând rezultatele ecuației de regresie, se trag concluzii importante din punct de vedere practic, și anume:

1. Antioxidanții galatul de octil și palmitatul de acid ascorbic micșorează indicii de  $p$ -anisidină de sine stătător și în combinații reciproce.
2. DL- $\alpha$ -Tocopherolul provoacă creșterea indicelui de  $p$ -anisidină atât prin influență directă, cât și prin interacțiunea cu alți antioxidanți studiați.
3. Datele obținute la determinarea indicelui de  $p$ -anisidină corelează bine cu datele analizelor indicelui de peroxid, îndeosebi cu  $IP_{D60}$ , adică, aceste două metode independente furnizează informații din care în mod obiectiv pot fi trase concluzii corelante. Prin urmare, aceste două metode sunt nu doar pur și simplu complementare. Ele pot fi considerate înlocuibile reciproc pentru caracterizarea sistemelor lipidice în care componentul lipidic principal este uleiul de nucă obținut prin presare la rece.

### 3.4. Analiza stabilității sistemului Ulei de nucă–Apă–Antioxidant

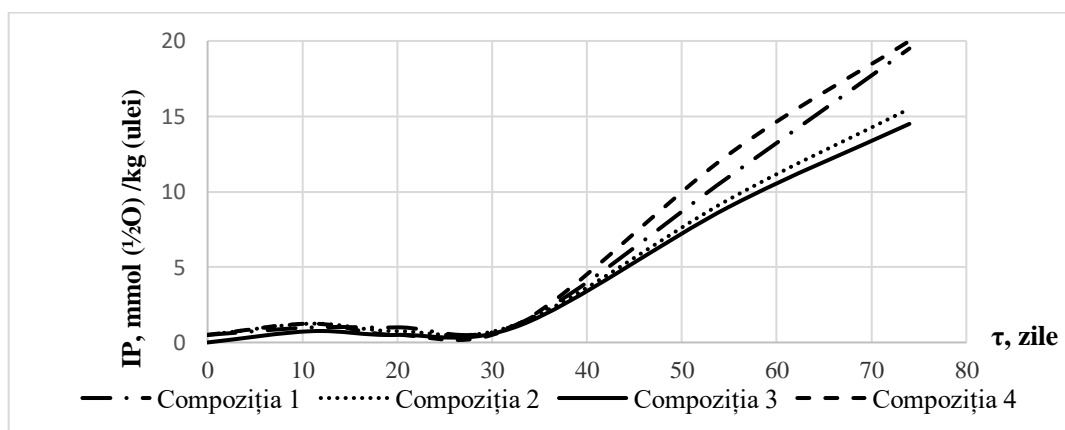
Antioxidanții liposolubili sunt substanțe tensioactive, respectiv, se concentrează la interfața ulei/apă. De aceea, pentru sistemele alimentare de tip emulsii prezintă interes analiza influenței comune a antioxidantilor și apei asupra stabilității uleiului de nucă.

Probele de ulei de nucă cu concentrații diferite de apă (0,0...0,3%) și n-Octyl Gallate (0,0...0,2 mg/g) au fost preparate conform planului EFC 2<sup>2</sup> (tabelul 3.18). Compozițiile obținute au fost introduse în fiole de unică folosință, apoi sigilate, asigurând absența accesului de aer. Fiolele au fost depozitate la întunec și deschise doar nemijlocit în momentul măsurării.

**Tab.3.18. Planul experimentului EFC 2<sup>2</sup> privind formarea compoziției sistemului Ulei de nucă–Apă–Galat de octil**

Factor		Compoziție, N							
		1		2		3		4	
Ulei de nucă, g	X <sub>0</sub>	+	20	+	20	+	20	+	20
Apă, %	X <sub>1</sub>	-	0	+	0,3	-	0	+	0,3
n-Octyl Gallate (OG), mg	X <sub>2</sub>	-	0	-	0	+	2	+	2
Interacțiune	X <sub>12</sub>	+		-		-		+	

Analiza cineticii procesului de oxidare a lipidelor a fost efectuată după evaluarea modificării indicilor de peroxid IP (figura 3.19).



**Fig 3.19. Analiza comparativă a dinamicii oxidării sistemului Ulei de nucă–Apă–Galat de octil**

Reieșind din analiza figurii 3.19, în primele 40 zile de păstrare a probelor la temperatura de 20°C toate compozițiile se caracterizează printr-o stabilitate înaltă: indicele de peroxid nu depășește 1,25 mmol (1/2O) / kg (ulei), valoarea maximă admisibilă fiind de 15 mmol (1/2O)/kg (ulei) [120]. În plus, în compozițiile cu N = 3 și N = 4 acest indice în 28 zile scade cu 0,5 mmol (1/2O)/kg (ulei), ceea ce se datorează prezenței antioxidantului OG în acestea.

Situația se schimbă brusc când temperatura de păstrare a uleiului crește cu 10°C. Indicele de peroxid începe să crească aproape liniar. În compozițiile cu N = 2 și N = 3 acest proces decurge cu mult mai lent decât în compozițiile cu N = 1 și N = 4. Uleiul deshidratat fără antioxidant (N = 1) și cel saturat cu apă și antioxidant (N = 4) au cele mai ridicate valori ale indicelui de peroxid. În uleiul saturat cu apă și fără antioxidant (N = 2) apa extrage hidroperoxidii, interferează cu produsele de descompunere a lor și, astfel, parțial previne oxidarea [216]. Cea mai stabilă este compoziția deshidratată care conține n-octil galat (N = 3).

La temperatura de depozitare de 20°C, prezența urmelor de apă în uleiul vegetal nerafinat nu are un efect-cheie asupra procesului de oxidare a acestuia. Studiul la 30°C de asemenea nu a confirmat efectul direct al apei. Totuși, a fost stabilit în mod fiabil că factorul de interacțiune  $X_{12}$  este semnificativ, adică prezența concomitentă a apei și OG contribuie la acumularea compușilor peroxidici în uleiul de nucă. Prin urmare, când există riscul de stocare a compozițiilor de ulei de nucă stabilizate cu antioxidanți la temperaturi ridicate (de pildă, în timpul verii), se recomandă a efectua deshidratarea prealabilă a acestora [217].

### 3.5. Acțiunea acizilor grași asupra texturii compozițiilor cu ulei de nucă

O cale posibilă de stabilizare a sistemelor alimentare lipidice constă în asigurarea raportului optim al acizilor grași saturați (AGS) față de acizii grași nesaturați (AGN).

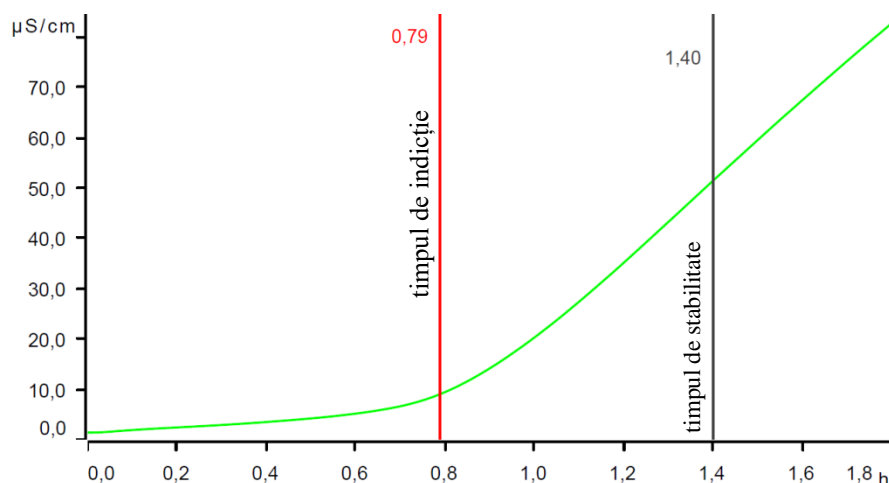
A fost evaluată influența acizilor grași saturați și mononesaturați asupra stabilității compozițiilor pe bază de ulei de nucă. Stabilitatea oxidativă a sistemelor care conțin ulei de nucă amestecat în proporție de 1:1 cu unt de cacao și ulei de palmier a fost analizată cu ajutorul metodei Rancimat (tabelul 3.19).

**Tab.3.19. Timpul de inducție pentru grăsimile vegetale la 120°C**

Grăsimi vegetale	AGN/ AGS	Timpul de inducție (TI), h	Timpul de stabilitate (TS), h	TS-TI, h
Unt de cacao [218]	0,77	9...15	-	-
Ulei de palmier [218]	1,02	7...12	-	-
Ulei de nucă	12,33	1,92	2,56	0,64
Unt de cacao + Ulei de nucă (1:1)	6,55	2,33	3,34	1,01
Ulei de palmier + Ulei de nucă (1:1)	6,68	3,14	3,84	0,7

În conformitate cu datele prezentate în tabelul 3.19, conținutul acizilor grași saturați în untul de cacao este mai mare decât în uleiul de palmier. Totodată, timpul de inducție al amestecului uleiului de palmier cu ulei de nucă este mai îndelungat. Perioada de la apariția primelor produse volatile de oxidare până la degradarea completă a grăsimilor este mai mare pentru amestecul untului de cacao cu ulei de nucă.

Pentru modelarea compozițiilor sistemelor alimentare pare firească utilizarea acidului oleic în calitate de component cu proprietăți ale acidului gras mononesaturat. La formarea compozițiilor trebuie să se țină cont de faptul că conținutul acestui acid gras în compoziția uleiului de palmier este aproape de două ori mai mare decât în untul de cacao [127, 128].



**Fig.3.20. Stabilitatea oxidativă a amestecului acid oleic:ulei de nucă (1:1) la 120°C**

Analiza curbelor de degradare înregistrate la aparatul Rancemat, și anume, valorile timpului de inducție și ale timpului de stabilitate (figura 3.20), demonstrează că prezența acizilor grași mononesaturați în amestec accelerează oxidarea uleiului de nucă (tabelul 3.19). Cauzele posibile ale acestor influențe sunt starea fizică de agregare, care, la rândul său, depinde de structura chimică a lipidelor respective.

Este cunoscut faptul că temperatura de topire a trigliceridelor (esterilor acizilor grași și a glicerolului) depinde de punctele de topire ale acizilor grași respectivi în stare liberă. Cele mai pronunțate diferențe în punctele de topire se înregistrează între acizii grași saturați și nesaturați. În timp ce majoritatea acizilor grași saturați la temperatura camerei sunt substanțe solide, acizii grași nesaturați în aceleași condiții sunt lichide. De asemenea, există diferențe semnificative între temperaturile de topire ale diferitor acizi saturați. Luând în seamă tendința care se observă în seria omoloagă, considerăm că punctele de topire ale acizilor grași cresc odată cu creșterea numărului de atomi de carbon din moleculele lor [219].

Prin urmare, structura chimică a resturilor de acizi grași, care intră în compozițiile studiate, influențează proprietățile și stabilitatea acestor compoziții atât în mod direct, datorită caracterului nesaturat, cât și indirect, modificând punctul lor de topire.

Compoziția uleiului de palmier constă, în esență, din acizi grași saturați cu un lanț alifatic mai lung decât în untul de cacao. Cu ajutorul formulei (3.9) au fost calculate lungimile medii ale lanțului carboxilic ( $L_{lc}$ ) de acizi grași nesaturați (luând în considerare procentul de acid gras din totalul acizilor grași saturați), care intră în compozițiile de ulei de palmier [127] și unt de cacao [128]:

$$L_{lc} = \frac{\sum L_{lc,i} \times \omega_i}{100 \%}, \quad (3.9)$$

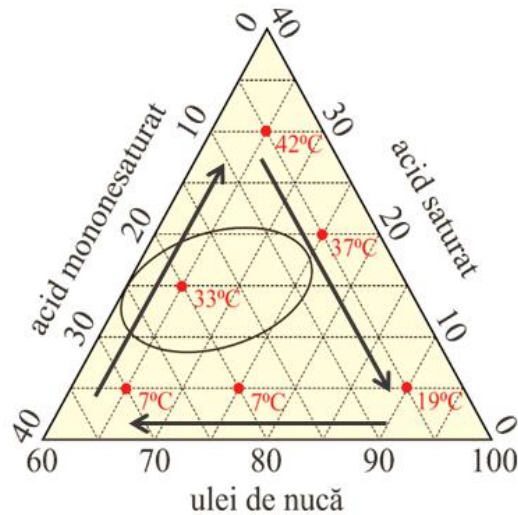
în care:  $L_{lc, i}$  – numărul (proporțional cu lungimea) atomilor de carbon în lanțul acidului gras saturat;  $\omega_i$  – partea de masă a acidului.

Din calculele efectuate s-a stabilit că lungimea medie a lanțului carboxilic al uleiului de palmier este mai mare decât a untului de cacao – 16,16 și 15,25, respectiv (Anexa 3). Astfel, potențialul de stabilizare al uleiului de palmier poate fi explicat nu doar prin cantitatea brută a acizilor grași saturați, dar și prin „calitate”, adică structura chimică a lor, inclusiv lungimea catenelor.

În industria alimentară, lipidele vegetale solide sunt utilizate în combinații cu uleiurile pentru a obține diferite tipuri de produse tartinabile (spread-uri). Transformarea industrială a grăsimilor vegetale (lichide la temperatura camerei datorită concentrației înalte de acizi grași nesaturați) în grăsimi tartinabile se realizează prin cristalizarea gliceridelor concomitent cu răcirea și amestecarea intensă. Una dintre condițiile necesare pentru obținerea spread-urilor de calitate constă în faptul ca temperatura de topire a lipidelor vegetale să fie similară cu cea a grăsimii lactate, situându-se în intervalul de cca  $30 \pm 3^\circ\text{C}$  [188], în timp ce punctul de topire a uleiului de nucă este egal cu  $-18^\circ\text{C}$  [169].

Adăugarea lipidelor solide va contribui la ridicarea punctului de topire a amestecului de uleiuri vegetale datorită creșterii concentrației de acizi grași saturați în amestec. Cu toate acestea, compoziția grăsimilor vegetale solide este complexă și include diferite tipuri de acizi grași saturați și nesaturați, uneori chiar formele lor izomerice de tip „trans” [3]. Prin urmare, pentru a optimiza compoziția amestecului de lipide vegetale și pentru a minimiza concentrația de acizi grași saturați a fost propusă utilizarea unui acid gras saturat pur cu un lanț alifatic lung.

Au fost obținute compoziții cu un conținut de ulei de nucă 60...90%, acid stearic 5...30% și acid oleic 5...30% ( $\sum = 100$ ). În baza temperaturilor de topire/cristalizare a acestor compoziții a fost construită diagrama Gibbs-Roseboom (figura 3.21). În calitate de acid gras mononesaturat a fost utilizat acidul oleic, iar în calitate de acid gras saturat – acidul stearic.



**Fig.3.21. Diagrama sistemului  
Ulei de nucă–Acid mononesaturat pur–Acid saturat pur**

Au fost determinate temperaturile de topire a compozițiilor. Analiza diagramei sistemului Ulei de nucă–Acid mononesaturat pur–Acid saturat pur (figura 3.24) demonstrează că uleiul de nucă devine un produs cu o textură tartinabilă și cu temperatura de topire asemănătoare cu cea a grăsimii lactate ( $33 \pm 2^\circ\text{C}$ ), la formarea compozițiilor: 60...75% ulei de nucă, 10...25% acid oleic, 10...20% acid stearic. Astfel, compoziția solidă de ulei de nucă poate fi obținută prin combinarea acestuia cu 15% de acid gras saturat cu lungimea lanțului carboxilic egală cu 18 [77].

### 3.6. Concluzii la capitolul III

1. A fost confirmată valoarea biologică înaltă a uleiului de nucă, conținutul de AGPNS ajungând până la 83%, precum și studiate metodele de determinare a autenticității și de păstrare a prospețimii uleiului de nucă.

2. Stabilitatea uleiului de nucă față de degradarea oxidativă a fost analizată în funcție de influența următorilor factori: antioxidanții naturali (extractele *in situ* ale morcovului și frunzelor de ceai verde), antioxidanții sintetici (galatul de octil, OG; palmitatul de ascorbil, AAP; DL- $\alpha$ -tocoferolul, DLTP), apa și acizii grași saturați:

- stabilizarea uleiului de nucă în prezența extractelor de antioxidanți naturali din morcov (16,52 mg/100g  $\beta$ -caroten) și frunze de ceai verde (95,71 mg/100g  $\alpha$ -clorofilă) se observă în primele 2 săptămâni de păstrare a compozițiilor. Extractul uleios din frunze de ceai verde a demonstrat efectul pronunțat de stabilizare atât față de degradarea oxidativă, cât și asigurând păstrarea stării agregative a sistemului Ulei de nucă–Antioxidant–Apă.



Potențialul antioxidant al extractului de morcov poate fi mărit prin creșterea concentrației de carotenoide în compoziția sa;

- activitatea antioxidantă în compozițiile cu ulei de nucă crește în serie DLTP < AAP < OG. Utilizarea DLTP pentru stabilizarea compozițiilor lipidice nu este eficientă. Sistemul din doi antioxidanți, OG + AAP, are o acțiune stabilizatoare sinergetică;
- a fost demonstrat că prezența concomitentă a apei și a galatului de octil contribuie la acumularea compușilor peroxidici în uleiul de nucă. Prin urmare, când există riscul de stocare a compozițiilor de ulei de nucă stabilizate cu antioxidanți sintetici la temperaturi ridicate se recomandă a efectua în prealabil deshidratarea lor;
- stabilitatea uleiului de nucă față de degradarea oxidativă este influențată pozitiv de acizii grași saturați, în special cu lanțuri alifaticе lungi, și negativ – de acizii grași mononesaturați. Combinațiile uleiului de nucă cu acizii grași saturați sunt sisteme de perspectivă în vederea obținerii emulsiilor alimentare cu punctul optim de topire și stabilitate crescută la oxidare.

#### 4. ELABORAREA COMPOZIȚIILOR ȘI TEHNOLOGIEI DE OBTINERE A ALIMENTELOR DE TIP SPREAD PE BAZĂ DE ULEI DE NUCĂ

Elaborarea tehnologiilor noi de obținere a produselor echilibrate după compoziție prevede, printre altele, ajustarea fracțiilor lor lipidice la un raport optim între acizii grași saturați, mononesaturați și polinesaturați [141, 220]. Untul este un produs utilizat zi de zi. Însă acesta nu poate satisface pe deplin nevoia organismului uman în AGPNS, conținutul cărora este mai mic decât 6% din grăsimile totale (tabelul 4.1).

**Tab. 4.1. Valoarea nutritivă și energetică a untului țărănesc [170, 172]**

Caracteristici	Valori
Apă, % maximum	25,0
Grăsimi lactate, % dintre care:	72,5
<i>acizi grași saturați, %</i>	58...65
<i>acizi grași mononesaturați, %</i>	29...36
<i>acizi grași polinesaturați, %</i>	2...6
Glucide, %	< 1,4
Proteine, %	< 1,0
Valoarea energetică, kJ/kcal	2772/662

În general, grăsimile animaliere, inclusiv cele lactate, conțin vitaminele A și D, precum și lecitină, care are un efect lipotrop [220]. În plus, pentru produsele lactate este caracteristică prezența colesterolului, conținutul căruia în unt ajunge până la 170 mg/100g [222].

**Tab.4.2. Compoziția în acizi grași a grăsimii lactate [221]**

Denumirea acidului gras	Fracția masică a acizilor grași, %
C 8:0 (caprilic)	1,11
C 10:0 (capric)	2,18
C 12:0 (lauric)	3,99
C 13:0 (tridecanoic)	0,11
C 14:0 (miristic)	12,54
C 14:1 (miristoleic)	1,28
C 15:0 (pentadecanoic)	0,59
C 16:0 (palmitic)	30,94
C 16:1 (palmitoleic)	2,54
C 17:0 (heptadecanoic)	0,40
C 17:1 (heptadecenic)	0,32
C 18:0 (stearic)	10,92
C 18:1 (oleic) $\omega$ -9	29,11
C 18:2 (linoleic) $\omega$ -6	2,10
C 18:3 (linolenic) $\omega$ -3	0,22
C 20:0 (arahidic)	0,24

Studiul compoziției lipidice a untului (tabelul 4.2) a demonstrat că fracția masică principală a produselor lactate constă din acizi grași cu numărul atomilor de carbon egal cu 16 și 18, cea mai mare parte fiind reprezentată de acidul saturat – palmitic (30,94% din GT). După cum a fost demonstrat anterior (punctul 3.5), anume acest acid gras saturat, datorită lungimii mari a lanțului de carbon (16), formează baza texturii solide a produsului și împreună cu alți acizi grași saturați asigură coeficientul de termostabilitate înalt ( $0,85 \pm 0,15$ ) și temperatura de topire optimă ( $32 \pm 3^\circ\text{C}$ ) [3, 172]. Prezența acidului caprilic în cantitate mai mare de 0,45 mg/kg produs contribuie la apariția aromei plăcute a untului [3].

Orientările nutriționale recente privind alimentația echilibrată se axează pe reducerea consumului lipidelor saturate (până la 30%) și colesterolului, și nu a grăsimilor totale [141]. A fost presupus că prin creșterea esențială a conținutului de acizi grași polinesaturați în compoziția untului poate fi ridicată valoarea lui biologică și ameliorată calitatea. În acest scop, a fost inițiată elaborarea tehnologiei de obținere a compozițiilor alimentare de tip spread pe bază de lipide lactate și ulei de nucă, care reprezintă o sursă bogată în  $\omega$ -3 și  $\omega$ -6, conținutul de acizi grași polinesaturați ajungând până la 83% din GT (tabelul 3.1).

#### **4.1. Proiectarea compozițiilor alimentare de tip spread pe bază de ulei de nucă**

Produsele alimentare de tip spread intră în categoria de produse obținute din amestecul de grăsimi vegetale și/sau animale cu un conținut total de grăsimi cuprins între 62% și 80% [140, 223].

Scopul formulat consta în elaborarea tehnologiei de obținere a spread-ului cu o compoziție optimă din punct de vedere nutritiv și energetic. De aceea, bazându-ne pe faptul că emulsia alimentară de tip A/U este mai stabilă în sistemul cu un conținut de fază apoasă de până la 30% (figura 3.15) și, luând în considerare preferințele tradiționale ale consumatorilor, s-a convenit că conținutul total de lipide în spread-uri trebuie să fie cuprins între 70 și 75%.

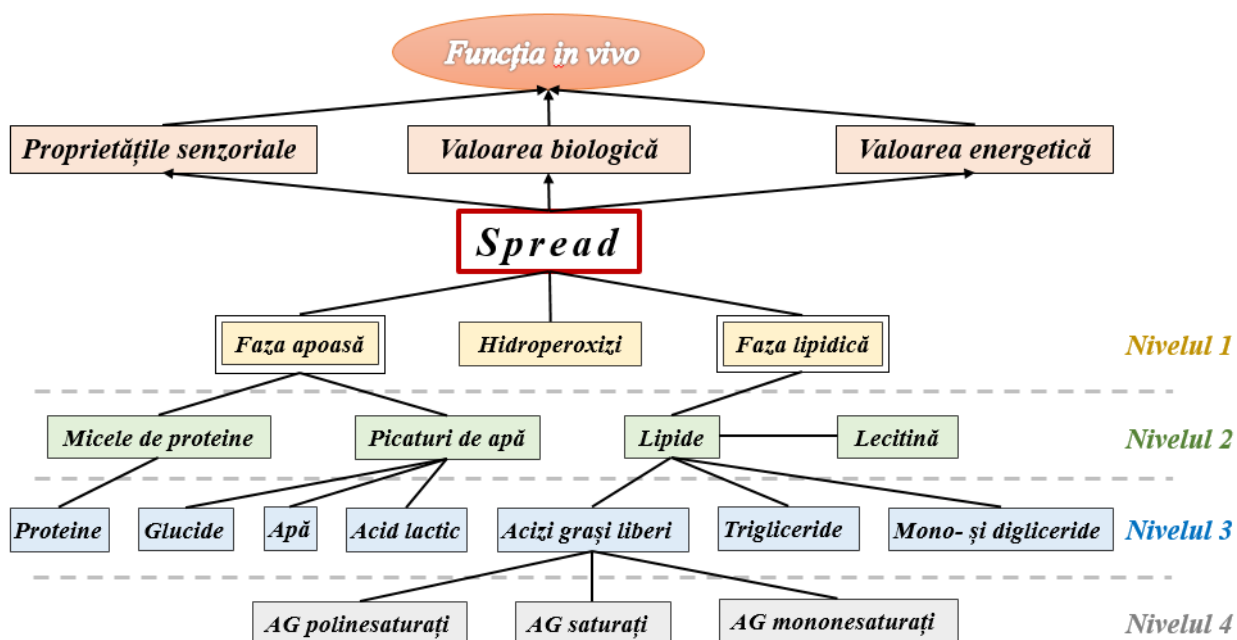
Printre alte cerințe preliminare privind obținerea compozițiilor alimentare pe bază de ulei de nucă se enumeră:

- în compoziția produsului trebuie să fie utilizate lipidele de origine vegetală și animală;
- structura produsului să fie asemănătoare untului și să reprezinte o emulsie de tip A/U (figura 4.1);
- concentrația grăsimii lactate să fie cuprinsă între 10% și 80% din GT [140];
- concentrația lipidelor vegetale să fie nu mai mică de 20% din conținutul total de grăsimi;
- temperatura de topire a produsului să fie cuprinsă între 27...36°C;

- produsul trebuie să posede stabilitate antioxidantă suficientă pentru realizarea lanțului *producere – distribuire – vânzare – consum*;
- termenul de valabilitate a produsului să fie convenabil pentru producători și consumatori și comparabil cu termenul respectiv al untului.

Calitatea produselor lipidice, în special a spread-urilor, este influențată de compoziția și conținutul acizilor grași, de prezența aditivilor non-grași, de tipul emulsiei și, nu în ultimul rând, de faza lipidică utilizată care determină temperatura de topire, duritatea produsului, tartinabilitatea acestuia și caracteristicile sale structurale și reologice [224].

După cum a fost prestabilit, structura spread-ului cu un conținut ridicat de  $\omega 3$  și  $\omega 6$  trebuie să fie asemănătoare cu structura untului. Din punct de vedere fizico-chimic, acest produs trebuie să reprezinte o fază lipidică continuă în care sunt dispersate picăturile de apă. Datorită faptului că compoziția spread-ului trebuie să includă atât lipide de origine animală, cât și vegetală, urmează a fi stabilită contribuția lipidelor uleiului de nucă la structura spread-ului (figura 4.1).



**Fig.4.1. Schema structurii spread-ului cu ulei de nucă**

Reglarea conținutului de acizi grași și a proprietăților funcționale ale produsului la proiectarea compozițiilor lipidice multicomponente a fost realizată prin determinarea raporturilor optime ale ingredientelor, în special componente și proprietăților fracției lipidice a compozițiilor obținute. În acest scop a fost evaluată influența reciprocă a lipidelor de proveniență diferită, inclusiv alte componente ale produsului combinat, starea sa agregativă, caracteristicile termofizice, organoleptice etc.

Smântâna dulce este materia primă de bază la producerea untului care reprezintă o emulsie de grăsimi lactate dispersate în plasmă, stabilizată cu proteine și fosfolipide din lapte. Stabilitatea emulsiei respective, adică unui sistem dispers, scade odată cu scăderea stabilității învelișurilor globulelor lipidice în timpul procesului de încălzire, răcire, înghețare și agitare mecanică. Cantitatea totală de grăsime în produs de asemenea influențează asupra stării sistemului – cu cât concentrația lipidelor este mai mare, cu atât stabilitatea emulsiei este mai mică. Astfel, smântâna dulce, care conține globule de lipide mici și uniforme, se caracterizează printr-o stabilitate relativ mare a emulsiei, și invers [225].

Așadar, stabilitatea emulsiei influențează eficiența și viteza procesului de separare a fracției lipidice, ceea ce este determinant la obținerea produselor tartinabile. De aceea, pentru elaborarea tehnologiei optime de producere a spread-urilor funcționale au fost alese și testate două surse diferite de grăsime lactată, și anume: untul care reprezintă emulsia concentrată A/U și smântâna dulce – emulsia U/A (tabelul 4.3).

**Tab.4.3. Caracteristicile produselor lactate utilizate în calitate de componente ale fazei lipidice la formarea spread-urilor**

<b>Caracteristicile produselor</b>	<b>Smântână dulce cu un conținut înalt de grăsime [170, 172]</b>	<b>Smântână dulce cu un conținut de grăsime de până la 40% [170, 171]</b>
Structura produsului	emulsie de tip U/A cu globule de lipide deformate ce contactează reciproc	emulsie de tip U/A, globulele de lipide fiind distribuite uniform pe tot volumul compoziției și nu se ating reciproc
Fracția masică de grăsime, %	72,5 ± 0,5	35,0 ± 0,5
Fracția masică de umiditate, % maximum	25,0	61,5
Aciditatea titrabilă, °T, maximum	26 (a plasmei lactate)	18
Substanța uscată degresată (inclusiv proteine), %	maximum 2,5	minimum 3,6

Pentru normalizarea conținutului de grăsime în emulsii și pentru formarea compozițiilor vegetale pe bază de ulei de nucă, în calitate de sursă a fazei apoase a fost utilizat laptele degresat – componentul frecvent întâlnit în tehnologiile de fabricare a spread-urilor [142].

Uleiul de nucă, obținut prin presare la rece, pe lângă faptul că este bogat în acizi grași polinesaturați, mai poate servi drept sursă de fosfolipide cu acțiune surfactantă, care influențează pozitiv stabilitatea spread-urilor [78, 161]. Bazându-ne pe faptul că temperatura de topire a

spread-ului trebuie să fie similară cu cea a grăsimii lactate, fiind de cca  $30 \pm 3^\circ\text{C}$  [188], în timp ce punctul de topire a uleiului de nucă este  $-(18 \pm 1)^\circ\text{C}$  [169], a fost studiată structura spread-urilor formate cu concentrații diferite de ulei de nucă. De asemenea, au fost cercetate spread-urile obținute pe baza compozițiilor vegetale speciale, în care uleiul de nucă a fost suplimentat cu acid stearic, E 570 (punctul 3.5) [77].

Suplimentar, pentru a asigura stabilitatea structurală și antioxidantă a spread-urilor, în rețetele acestora a fost introdus emulgatorul lecitină din soia, contribuind la dispersarea fină a picăturilor de apă în fracția lipidică a produsului. Pentru o distribuție mai bună a emulgatorului și pentru mărirea eficacității lui, de asemenea, având în vedere temperatura de topire relativ ridicată, lecitina a fost în prealabil dizolvată în ulei la temperatura de  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  [142].

Pentru alegerea metodei de obținere a spread-urilor pe bază de grăsimi lactate și lipide vegetale, au fost analizate două modalități de concentrare a fazei lipidice a smântânii dulci: prin procesul de batere a smântânii dulci cu un conținut de grăsime de până la 40% și prin procesul de transformare a acesteia cu concentrație înaltă de grăsime. Fiecare dintre aceste metode are anumite avantaje și dezavantaje (tabelul 4.4).

**Tab.4.4. Avantajele și dezavantajele diferitelor metode de obținere a spread-urilor [141, 142, 225]**

Denumirea metodelor	Avantaje	Dezavantaje
Baterea smântânii dulci cu un conținut de grăsime de până la 40%	Termostabilitate înaltă Produs bine tartinabil Procesul se desfășoară la temperatura de $7-16^\circ\text{C}$	Conținut ridicat de aer înglobat Risc crescut de nimerire și dezvoltare a microflorei Dispersia insuficientă a picăturilor de apă în faza lipidică Proces de producție îndelungat
Transformarea smântânii dulci cu un conținut înalt de grăsime	Dispersia bună a picăturilor de apă în faza lipidică ( $1-3 \mu\text{m}$ ) Risc scăzut de nimerire și dezvoltare a microflorei Conținut redus de bule de aer	Termostabilitate scăzută Eliberarea crescută a grăsimilor lichide în plasmă (5,5-12%)

#### 4.2. Elaborarea spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime

În prima etapă a fost testată tehnologia de obținere a spread-urilor pe bază de smântână dulce cu  $72,5 \pm 0,5\%$  grăsime, lapte degresat, ulei de nucă și emulgator.

La baza obținerii spread-urilor prin transformare stă metoda de răcire a emulsiei simultan cu prelucrarea ei mecanică. La subrăcire are loc un proces complex de cristalizare și recristalizare a lipidelor, însoțit de trecerea formelor intermediare în structuri cristaline stabile.

Astfel, folosind capacitatea de subrăcire a uleiurilor și grăsimilor, se poate obține o structură cristalină fină, având punctul de topire  $33\pm 3^{\circ}\text{C}$ , adică, un produs bine tartinabil, cu o consistență dorită și proprietăți senzoriale predeterminate [141].

La formarea amestecurilor tartinabile pe bază de grăsimi lactice și vegetale, factorul-cheie este punctul de topire a produsului finit, care trebuie să fie aproape de cel al untului, de circa  $33^{\circ}\text{C}$ . Totodată, trebuie să ținem cont de faptul că tratarea mecanică excesivă, care însoțește procesul de transformare a smântânii dulci cu concentrație înaltă de grăsime în produs tartinabil, poate să conducă la obținerea unui produs cu o consistență lipicioasă [225].

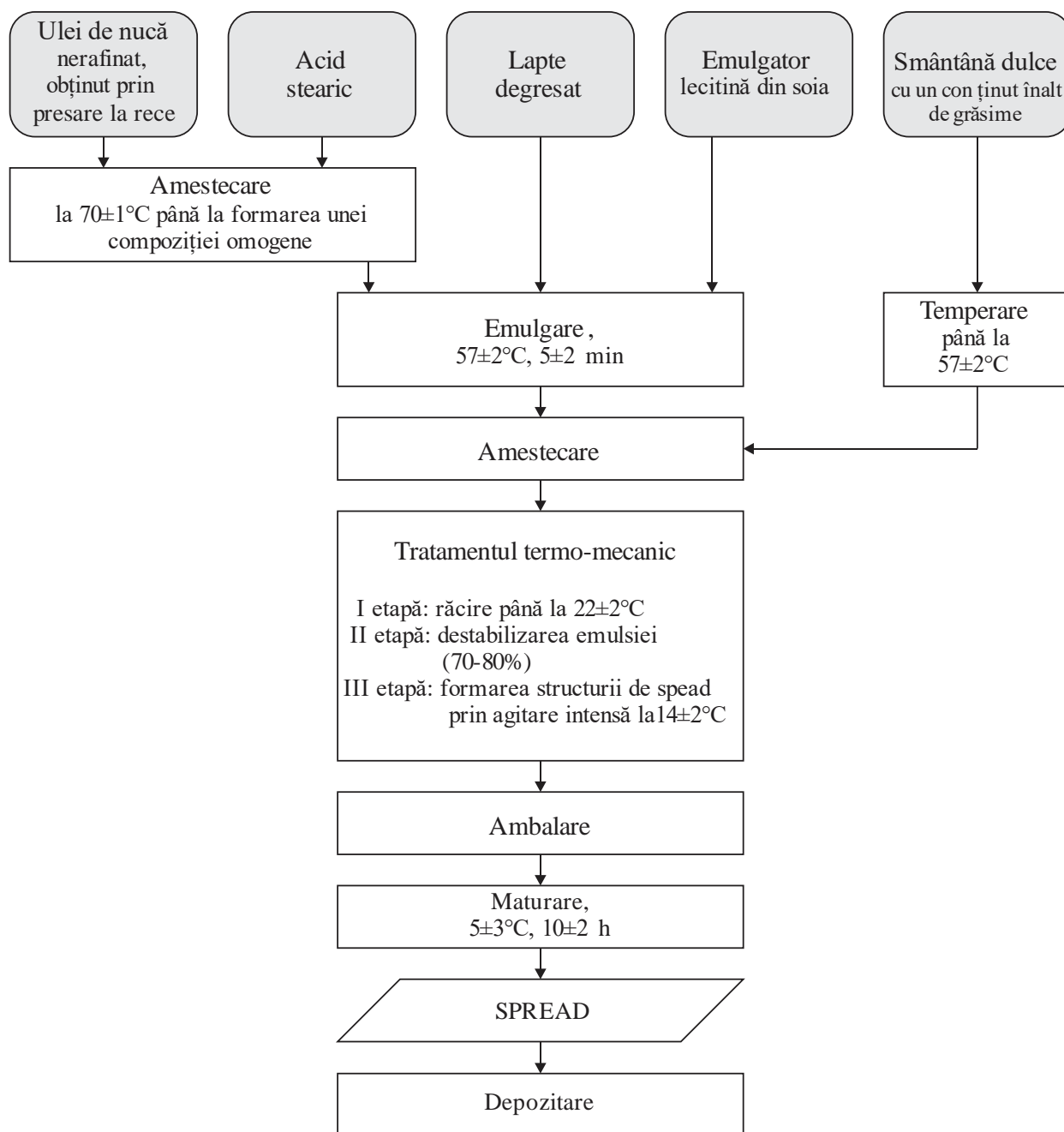
Studiile prealabile au arătat că utilizarea uleiului de nucă ca atare în formularea amestecurilor tartinabile influențează negativ textura și termostabilitatea spread-ului. De aceea, pentru cercetările experimentale privind obținerea spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime, în calitate de lipide vegetale a fost utilizat ulei de nucă modificat, reprezentând compoziția de ulei de nucă cu acid stearic (85:15, raportul fiind identificat ca optim în punctul 3.5) cu temperatura de topire  $30\pm 1^{\circ}\text{C}$  [77].

#### ***4.2.1. Elaborarea schemelor tehnologice de obținere a spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime***

În unele surse se relatează că în cazul în care smântâna dulce cu un conținut înalt de grăsime este răcită până la punctul de solidificare a grăsimilor lactate, în primul rând se cristalizează gliceridele cu lanțurile lungi ale resturilor acizilor carboxilici [225]. De aceea, se consideră că anume acestea formează învelișurile globulelor de lipide. Drept rezultat se deplasează echilibrul forțelor moleculare de adsorbție-hidratare, reducând rezistența învelișurilor respective la rupere. Modificarea stării agregative a sistemului determină creșterea viscozității compoziției datorită formării unui schelet cristalin de gliceride solide în interiorul globulelor de lipide, care accelerează ruperea învelișurilor lor [226].

Potrivit studiului actual al tehnologiilor utilizate la fabricarea spread-urilor pe bază de grăsimi lactate și lipide vegetale [141, 142], au fost identificate 3 procedee de obținere a produselor tartinabile (figurile 4.2 și 4.3). Concentrarea lipidelor în compoziții se realizează prin metoda de transformare a emulsiei de tip U/A cu un conținut înalt de grăsime în emulsie de tip A/U, fără schimbarea esențială a grăsimii totale în produsul finit.

Procedeul 1 (figura 4.2) presupune formarea emulsiei vegetale din ulei de nucă modificat, apă și emulgator. Ulterior, această emulsie se amestecă cu lipidele lactate, amestecul fiind supus tratamentului termomecanic până la formarea texturii untului.

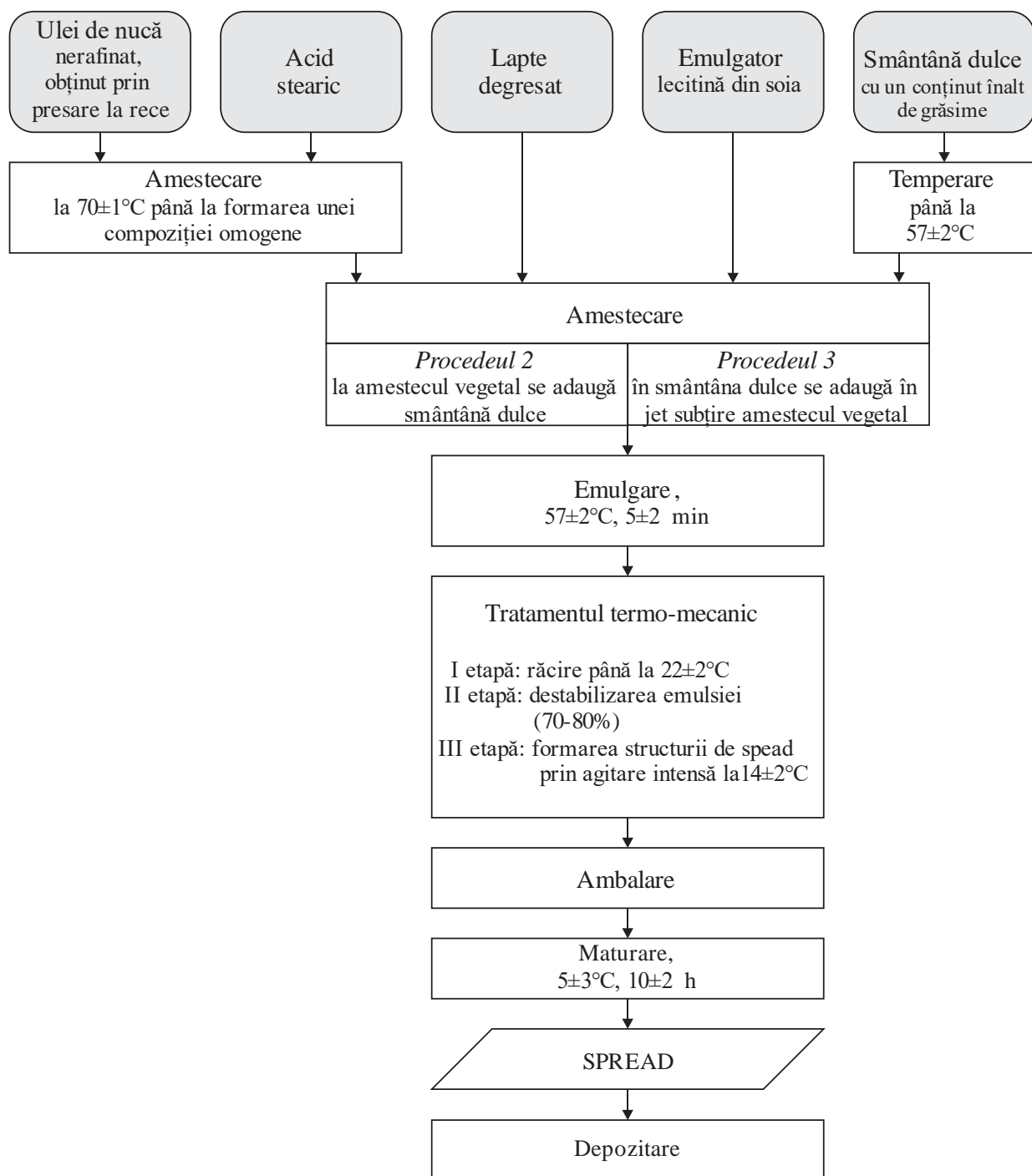


**Fig.4.2. Schema-bloc de realizare a Procedului 1 de obținere a spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime**

La realizarea procedeelor 2 și 3, procesul de emulsionare a compoziției are loc după amestecarea tuturor componentelor încălzite până la temperatura de 55°C, iar adăugarea ingredientelor se realizează în anumită ordine:

- compoziția de ulei de nucă se adaugă după ce s-a adăugat smântână dulce cu un conținut înalt de grăsime (procedeu 2);
- lipidele lactate se adaugă după ce s-a adăugat compoziția vegetală (procedeu 3).





**Fig.4.3. Schema-bloc de realizare a procedeelelor 2 și 3 de obținere a spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime**

Procedeele elaborate permit obținerea spread-urilor cu 71...74% grăsime. Urmează evaluarea caracteristicilor reologice, organoleptice și nutritive ale produselor obținute cu un conținut sporit de acizi  $\omega 3$  și  $\omega 6$ .

#### 4.2.2. Caracteristicile fizico-chimice și senzoriale ale spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime

Au fost calculate cantitățile de materii prime necesare pentru obținerea spread-ului prin transformare, raportul dintre lipidele lactate și vegetale fiind egal cu 1:1 (tabelul 4.5). Calculul rețetelor s-a efectuat în baza formulelor (2.1...2.5) (Anexa 4).

**Tab.4.5. Consumul materiei prime necesare pentru obținerea a 1000 kg de spread pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime (lipide lactate:vegetale = 1:1)**

Nr. crt.	Materia primă	Cantitatea, kg	Aportul, kg	
			Lipide	SUD
1	Smântână dulce cu 72,5% grăsime și cu 2,5% substanțe uscate degresate (SUD)	500,0	362,5	12,5
2	Ulei de nucă modificat (15% acid stearic) cu 99,6% grăsime	364,0	362,5	-
3	Lapte pasteurizat degresat (0,05% grăsime) cu 8,6% SUD	136,0	-	11,7
4	Emulgator Lecitina	3,0	-	-
<b>Total amestec</b>		<b>1000,0</b>	<b>725,0</b>	<b>25,0</b>
<b>Produsul net</b>		<b>988,0</b>	<b>72,5 %</b>	<b>2,5%</b>

A fost efectuată analiza comparativă a caracteristicilor probelor de spread obținute prin cele trei procedee descrise anterior (figura 4.4). Raportul echivalent dintre lipidele vegetale și lactate a fost ales în scopul stabilirii metodei optime de obținere a spread-ului prin transformare. Indiferent de procedeele de obținere a spread-urilor, consistența fiecărei probe de produs trebuie să fie compactă și omogenă. La temperatura de 12-14°C, spread-ul nu trebuie să se sfărâme ori să fie moale, iar la tăiere în secțiune pot fi prezente picături mici de apă [223, 226].



**Fig.4.4. Imaginile probelor de spread obținute prin diferite procedee pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime**

S-a stabilit că între caracteristicile organoleptice (tabelul 4.6) și fizico-chimice (tabelul 4.7) ale probelor de spread, obținute prin diferite procedee, există unele deosebiri.

Analiza caracteristicilor organoleptice ale probelor cu raport echivalent între lipidele vegetale și lactate (tabelul 4.6) a demonstrat că spread-urile obținute prin procedeele 1 și 3 se deosebesc doar prin nuanță de culoare. Produsul obținut după Procedeele 1 și 3 este mai gălbui decât cel obținut după Procedeele 2 și 3. Spread-ul pregătit în conformitate cu Procedeele 1 și 3 a fost depreciat din cauza consistenței mai moale a produsului comparativ cu probele de spread obținute prin Procedeele 2 și 3. De asemenea, în toate probele obținute a fost identificată o abatere de la cerințele calității senzoriale, și anume, gust slab remanent de seu datorită prezenței acidului stearic.

**Tab.4.6. Caracteristicile organoleptice ale spread-urilor obținute prin diferite procedee pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime**

Caracteristicile senzoriale	Procedeele 1	Procedeele 2	Procedeele 3
Culoarea (la suprafață și în secțiune)	Albă, uniformă în toată masa, cu luciu caracteristic	Alb-gălbuie, uniformă în toată masa, cu luciu caracteristic	Alb-gălbuie, uniformă în toată masa, cu luciu caracteristic
Aspectul (în secțiune proaspătă)	Suprafață continuă, fără goluri de aer și impurități	Suprafață continuă, fără goluri de aer și impurități	Suprafață continuă, fără goluri de aer și impurități
Consistența la 10-12°C	Onctuoasă, compactă, omogenă	Moale, omogenă	Onctuoasă, compactă, omogenă
Mirosul	Plăcut, cu aromă mai puțin pronunțată de unt	Plăcut, cu aromă mai puțin pronunțată de unt	Plăcut, cu aromă mai puțin pronunțată de unt
Gustul	De smântână cu nuanță de nucă și gust slab remanent de seu	De smântână cu nuanță de nucă și gust slab remanent de seu	De smântână cu nuanță de nucă și gust slab remanent de seu

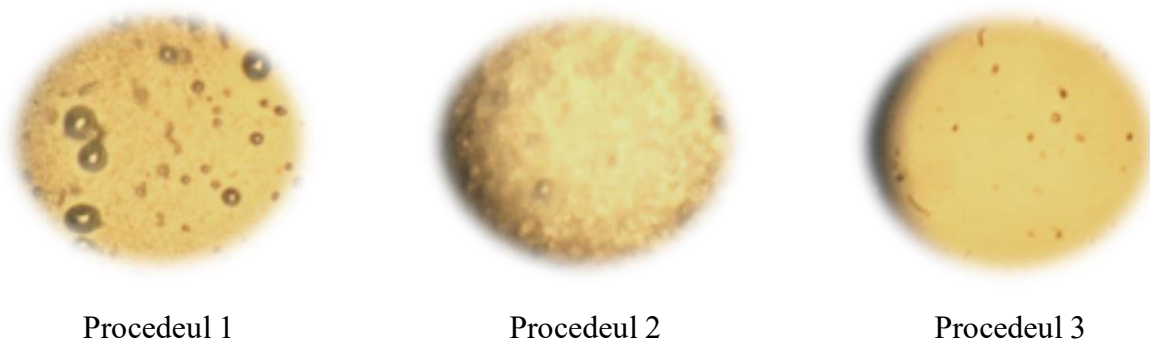
Spread-urile pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime cu raport echivalent între lipidele lactate și vegetale, obținute prin diferite procedee, nu se deosebesc decisiv nici după temperatura de topire (tabelul 4.7), care prezintă un indice foarte important din punct de vedere al proprietăților senzoriale ale produselor finite. Acest indice variază de la 31,5°C, în cazul probelor obținute prin Procedeele 2 și 3 (figura 4.2), până la 32,5°C pentru probe obținute prin procedeele 1 și 3 (figura 4.3).

**Tab.4.7. Caracteristicile fizico-chimice ale spread-urilor obținute prin diferite procedee pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime**

Caracteristicile fizico-chimice	Procedeele 1	Procedeele 2	Procedeele 3
Conținutul de grăsimi în produs, %	72,3 ± 0,2	72,2 ± 0,1	72,4 ± 0,2
Conținutul de apă și substanțe volatile, %	25,2 ± 0,2	25,3 ± 0,1	25,1 ± 0,2
Coeficientul de termostabilitate	0,62 ± 0,04	0,58 ± 0,03	0,70 ± 0,04
Temperatura de topire, °C	32,5 ± 0,3	31,5 ± 0,5	32,5 ± 0,2

Deși spread-urile obținute prin procedeele 1 și 3 au fost apreciate înalt din punct de vedere organoleptic, totuși, termostabilitate mai bună (0,70) a manifestat spread-ul obținut prin Procedeele 2 și 3 (tabelul 4.7). Coeficientul de termostabilitate a spread-ului obținut prin Procedeele 2 și 3 a alcătuit 0,58, fiind cel mai jos. Acest fapt corelează cu consistența ușor moale a produsului, ceea ce a condus la deprecierea calității lui senzoriale.

Volumul, uniformitatea distribuției, microdispersiunea picăturilor de apă și a aerului înglobat influențează caracteristicile mecanice ale spread-urilor, viteza lor de oxidare și stabilitatea microbiologică [226]. Conform datelor examenului microscopic efectuat (figura 4.5), structura probelor de spread, obținute prin Procedeele 1 și 3, este caracterizată prin prezența picăturilor de apă de diferite dimensiuni, iar în cazul probelor obținute prin procedeele 2 și 3, picăturile de apă sunt mai mici și mai fin dispersate în faza lipidică.



**Fig.4.5. Structura microscopică a spread-urilor obținute prin diferite procedee pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime**

Reieșind din datele analizelor organoleptice, microscopice și fizico-chimice, s-a constatat că Procedeele 2 și 3 este optim pentru obținerea spread-urilor pe baza produsului lactat cu concentrație înaltă de grăsime și compoziție de ulei de nucă. Totuși, utilizarea uleiului de nucă modificat cu acid stearic în spread-urile cu 50% de lipide vegetale din GT conduce la apariția gustului ușor remanent de seu. Se propune studierea impactului diferitor concentrații de ulei de nucă modificat în compoziția spread-ului (< 50% din GT) asupra caracteristicilor senzoriale, fizico-chimice și structurale ale produsului finit.

#### *4.2.2.1. Determinarea cantității optime de emulgator în spread-uri*

Pentru spread-urile pe bază de grăsimi lactate este necesar ca picăturile de apă să fie cât mai mici și să fie dispersate cât mai fin în faza lipidică, deoarece în acest fel se reduce la maximum eventuala contaminare cu microorganisme și se asigură o stabilitate agregativă mai mare a produsului.

Emulgatorul lecitină, utilizat la obținerea spread-urilor, joacă rolul de stabilizator al emulsiei formate datorită creării unei bariere sferice și a stratului dublu electric la suprafața particulelor dispersate. Prezența lecitinei la interfața ulei/apă face ca globulele de apă să nu sufere coalescență. În plus, la formarea emulsiei A/U, lecitina acționează prin scăderea tensiunii superficiale dintre cele două faze nemiscibile, favorizând emulsionarea [164, 165].

Cantitatea de lecitină necesară pentru obținerea spread-urilor pe baza amestecului de lipide lactate și vegetale (tabelul 4.5) a fost stabilită conform recomandărilor producătorului, care prevăd cantități de  $0,3 \pm 0,1\%$  lecitină în masa totală a produsului cu un conținut de grăsime mai mare de 60% [166].

A fost efectuat studiul privind determinarea dozei optime de lecitină în spread-uri în funcție de cantitatea uleiului de nucă utilizat pentru substituirea grăsimii lactate și de valoarea termostabilității probelor obținute. În acest sens, s-a utilizat metoda Box-Hunter [203] asistată de softul elaborat de echipa de cercetare [227]. Valorile extreme ale factorilor de influență au fost prestabilite în conformitate cu tabelul 4.8.

**Tab.4.8. Valorile extreme ale factorilor de influență**

Factor de influență	Abr.	Cod	$X_{\min(-)}$	$X(0)$	$X_{\max(+)}$	$\Delta X$
Ulei de nucă modificat (15% acid stearic), % din GT	UN	$X_1$	20	35	50	30
Lecitină, % din produs	Lt	$X_2$	0,1	0,25	0,4	0,3

A fost elaborată matricea de planificare a EFC  $2^2$  în coordonate reale (tabelul 4.9).

**Tab.4.9. Matrice de planificare a EFC  $2^2$  în coordonate reale**

Nr. crt.	$X_1$ (ulei de nucă modificat, %)		$X_2$ (lecitină, %)		$X_{12}$
1	+	50	+	0,4	+
2	+	50	-	0,1	-
3	-	20	+	0,4	-
4	-	20	-	0,1	+

În conformitate cu planul experimentului extremal EFC  $2^2$  (tabelul 4.9), au fost obținute patru tipuri de probe de spread-uri. Influența concentrației de lecitină asupra stabilității spread-urilor a fost evaluată prin determinarea valorilor termostabilității probelor respective (tabelul 4.10).

**Tab. 4.10. Valorile coeficientului de termostabilitate a spread-urilor obținute pe baza amestecului de lipide lactate și ulei de nucă cu un conținut diferit de lecitină**

Conținutul de lecitină, % din produs	Coeficientul de termostabilitate a spread-urilor	
	20% ulei de nucă modificat din GT	50% ulei de nucă modificat din GT
0,1	0,882	0,750
0,4	0,937	0,789

Valorile obținute au permis elaborarea ecuației de regresie (4.1), care reprezintă modelul matematic al variației termostabilității spread-urilor în funcție de conținutul de ulei de nucă și de lecitină:

$$T = 83,95 - 7,0 X_1 + 2,35 X_2 - 0,04 X_{12}, \quad (4.1)$$

în care:  $X_1$  – concentrația uleiului de nucă modificat în fracția lipidică a produsului, %;  $X_2$  – concentrația lecitinei în produs, %;  $X_{12}$  – factorul de interacțiune (influența reciprocă ori interdependența) a uleiului de nucă modificat și lecitinei.

A fost efectuată analiza matematică a ecuației de regresie obținute (4.1). În tabelul 4.11, valorile evidențiate reprezintă datele experimentale, iar restul datelor rezultă din pronosticul dat de ecuația de regresie (4.1).

**Tab.4.11. Valorile coeficientului de termostabilitate a spread-urilor obținute pe baza amestecului de lipide lactate și vegetale care rezultă din ecuația de regresie (4.1)**

Conținutul de lecitină în produs, %	Coeficientul de termostabilitate a spread-urilor			
	20% ulei de nucă modificat din GT	30% ulei de nucă modificat din GT	40% ulei de nucă modificat din GT	50% ulei de nucă modificat din GT
0,1	0,882/0,886	0,839	0,793	0,750/0,746
0,2	0,901	0,854	0,808	0,761
0,3	0,917	0,870	0,824	0,777
0,4	0,937/0,932	0,885	0,839	0,789/0,792

Factorul  $X_1$  (ulei de nucă modificat) exercită o influență negativă asupra stabilității sistemului, adică, odată cu creșterea concentrației uleiului de nucă în produsul tartinabil, scade termostabilitatea acestuia. Dimpotrivă, lecitina (factorul  $X_2$ ) îmbunătățește termostabilitatea produsului, însă efectul stabilizator al lecitinei este de trei ori mai mic decât efectul destabilizator al uleiului de nucă. Coeficientul de interacțiune  $\beta_{12}$  este practic egal cu „zero”, adică, între factorii  $X_1$  și  $X_2$  nu există interacțiune (uleiul de nucă și lecitina influențează asupra stabilității spread-ului doar în mod independent).

Prin urmare, efectul negativ al creșterii concentrației uleiului de nucă în faza lipidică a emulsiei asupra termostabilității spread-ului poate fi doar parțial compensat prin creșterea concentrației lecitinei [227]. Astfel, cantitatea medie recomandată a emulgatorului pentru producerea spread-ului cu ulei de nucă este 0,2...0,3% lecitină în masa totală a produsului.

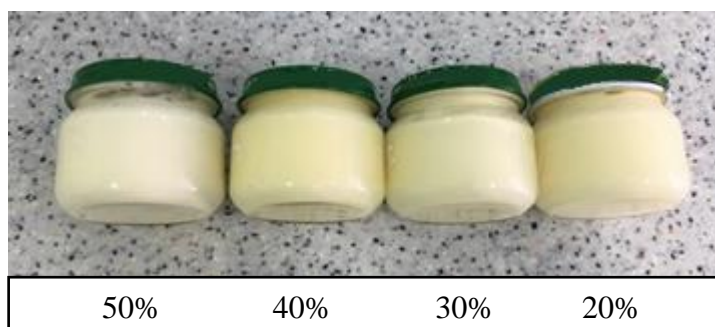
#### 4.2.2.2. Stabilirea influenței uleiului de nucă asupra calității spread-urilor

Influența uleiului de nucă asupra calității spread-urilor, obținute prin transformarea amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime, a fost studiată prin formarea probelor în care conținutul uleiului de nucă modificat a variat de la 20% până la 50%, raportând la cantitatea totală de grăsimi în produs (figura 4.6).

Rețetele spread-urilor (tabelul 4.12) au fost elaborate, folosind formulele (2.1...2.5) (Anexa 4), și relizate după Procedeu 3 (figura 4.3), fiind stabilit ca optim comparativ cu celelalte metode analizate (punctul 4.2.2).

**Tab.4.12. Rețetele spread-urilor obținute pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime cu raport diferit între lipidele lactate și vegetale**

Materia primă	Cantitate, kg			
	20% ulei de nucă modificat din GT	30% ulei de nucă modificat din GT	40% ulei de nucă modificat din GT	50% ulei de nucă modificat din GT
Smântână dulce cu 72,5% grăsime și 2,5% SUD	800,0	700,0	600,0	500,0
Ulei de nucă modificat (15% acid stearic) cu 99,6% grăsime	145,6	218,4	291,2	364,0
Lapte pasteurizat degresat cu 8,6% SUD	54,4	81,6	108,8	136,0
Emulgator Lecitina	0,3	0,3	0,3	0,3
<b>Total</b>	<b>1000</b>	<b>1000</b>	<b>1000</b>	<b>1000</b>



**Fig.4.6. Imaginile spread-urilor obținute pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime cu raport diferit între lipidele lactate și vegetale**

Toate spread-urile obținute cu un conținut diferit de ulei de nucă corespund cerințelor privind textura produsului, dar manifestă nuanță de gust de seu (tabelul 4.13).

**Tab.4.13. Caracteristicile senzoriale ale spread-urilor obținute pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime cu raport diferit între lipidele lactate și vegetale**

Caracteristicile senzoriale	20% ulei de nucă modificat din GT	30% ulei de nucă modificat din GT	40% ulei de nucă modificat din GT	50% ulei de nucă modificat din GT
Culoarea (la suprafață și în secțiune)	Albă, uniformă în toată masa, cu luciu caracteristic			
Aspectul (în secțiune proaspătă)	Suprafață continuă, fără goluri de aer și impurități			
Consistența la temperatura de 10-12°C	Mai puțin onctuoasă, omogenă	Mai puțin onctuoasă, omogenă	Onctuoasă, compactă, omogenă	Onctuoasă, compactă, omogenă
Mirosul	Plăcut, cu aromă bine pronunțată de unt	Plăcut, cu aromă bine pronunțată de unt	Plăcut, cu aromă mai puțin pronunțată de unt	Plăcut, cu aromă mai puțin pronunțată de unt
Gustul	De smântână cu nuanță de ulei de nucă și de seu abia perceptibilă	De smântână cu nuanță de ulei de nucă și de seu abia perceptibilă	De smântână cu nuanță de nucă și gust slab remanent de seu	De smântână cu nuanță de nucă și gust slab remanent de seu

Coeficientul de termostabilitate scade proporțional cu cantitatea lipidelor vegetale introduse (tabelul 4.14), adică corelează în mod evident cu compoziția în acizi grași a spread-urilor, totuși, încadrându-se în valorile bune (0,86...1) și satisfăcătoare (0,7...0,85), prevăzute pentru unt în documentele oficiale respective [172].

**Tab.4.14. Caracteristicile fizico-chimice ale spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime cu raport diferit între lipidele lactate și vegetale**

Conținutul de lipide lactate, % din GT	Conținutul de ulei de nucă modificat, % din GT	Compoziția în acizi grași, % din totalul acizilor grași			Raportul $\omega 6:\omega 3$	Coeficientul de termostabilitate	
		AGS	AGMNS	AGPNS			
50	50	42,9	20,0	36,4	32,5:3,9	8,4	0,71±0,02
60	40	47,0	22,6	29,6	26,4:3,2	8,4	0,88±0,01
70	30	51,0	25,3	22,8	20,3:2,4	8,4	0,88±0,01
80	20	55,0	27,9	16,0	14,3:1,7	8,4	0,93±0,01

Se recomandă ca în produsele cu un conținut lipidic înalt compoziția în acizi grași să corespundă raportului AGS : AGPNS = 3...4 : 1...2 [3, 220]. Raportul respectiv la untul clasic reprezintă AGS : AGPNS = 58...65 : 2...6 (tabelul 4.1).



Conform datelor prezentate în tabelul 4.14, utilizarea uleiului de nucă modificat în proporție de 20...50% pentru obținerea spread-ului duce la ameliorarea valorii nutritive și biologice ca rezultat al creșterii conținutului de acizi grași polinesaturați și, respectiv, al reducerii conținutului acizilor grași saturați.

Probele cu 20...40% ulei de nucă modificat din GT manifestă consistență onctuoasă, omogenă (tabelul 4.13), valorile bune ale coeficientului de termostabilitate (0,88...0,93) [172] și raportul AGS:AGPNS = 1,5...4, ce se potrivește conceptului „grăsimii echilibrate” [3, 220].

În pofida faptului că chiar la spread-urile cu cantitatea minimală de ulei de nucă modificat (20%) se asigură raportul optim dintre acizii grași saturați și polinesaturați, aceste probe nu corespund din punct de vedere senzorial, având o nuanță de gust de seu abia perceptibilă datorită prezenței acidului stearic (E 570) în compoziția produsului. Din aceste considerente, a fost necesară identificarea soluțiilor tehnologice privind asigurarea atât a proprietăților structurale, reologice, nutritive, cât și a celor organoleptice ale spread-ului cu ulei de nucă.

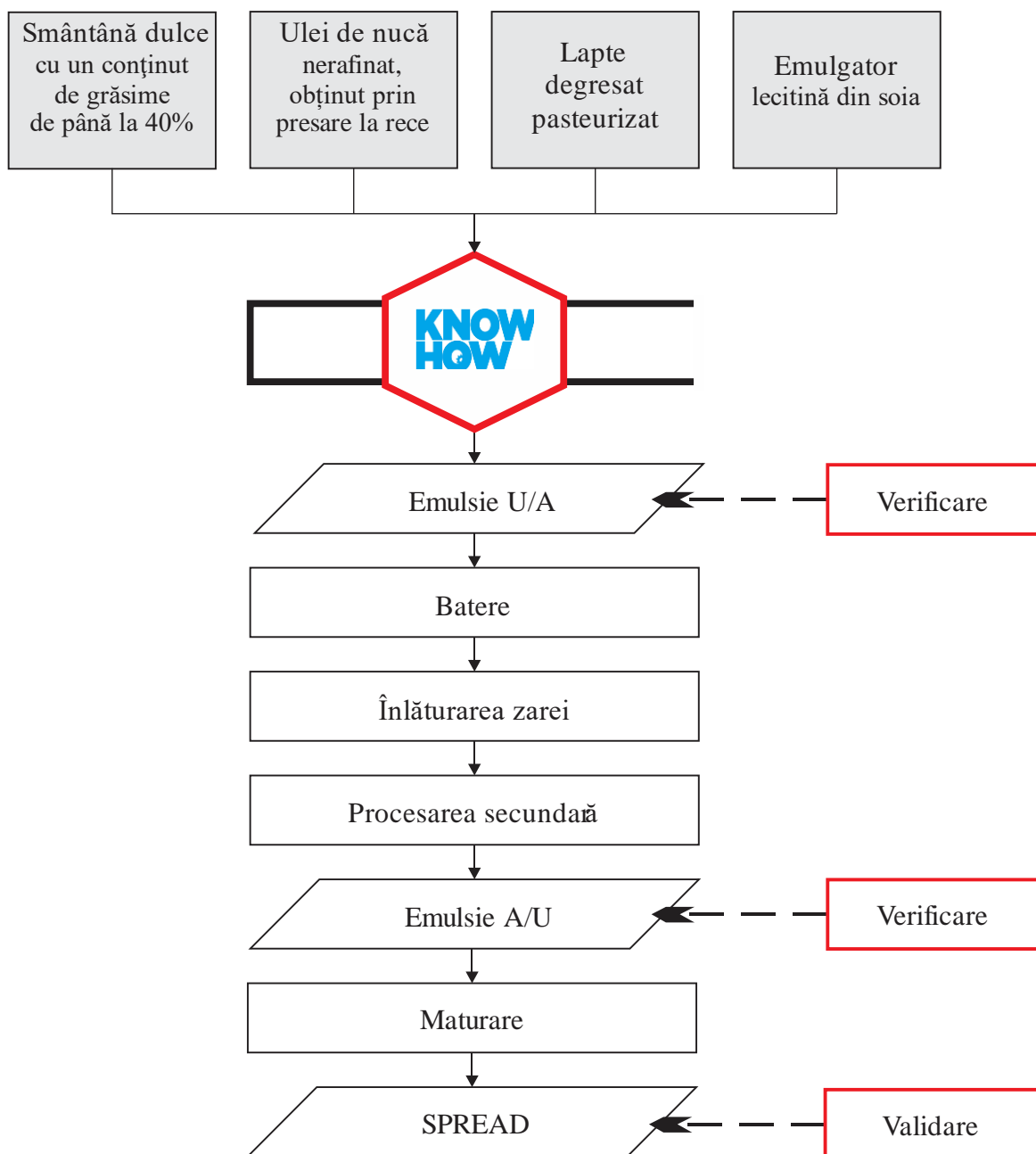
### **4.3. Elaborarea tehnologiei de obținere a spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40%**

Fabricarea untului prin metoda baterii smântânii dulci cu 35-40% grăsime este o metodă clasică, care contribuie la obținerea unui produs de calitate superioară cu cele mai bune caracteristici structurale și organoleptice [226]. Utilizarea metodei de batere la producerea spread-ului conduce la creșterea gradului de cristalizare a lipidelor în compoziția produsului comparativ cu metoda prin transformare. Prin urmare, a fost presupus că problema termostabilității spread-ului cu un conținut sporit de AGPNS poate fi soluționată, utilizând uleiul de nucă în formă naturală.

#### ***4.3.1. Elaborarea procedurii de obținere a spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40%***

A fost elaborat procedeul de obținere a spread-ului care constă în faptul că prin procesul de batere din amestecul cu 35...40% de lipide lactate și ulei de nucă sub formă de emulsie de tip U/A se formează emulsia de tip A/U (figura 4.7). În cadrul fabricării spread-ului în condiții industriale se presupun 3 puncte de control – la obținerea diferitor tipuri de emulsii și validarea produsului finit. Durata ciclului de producere depinde de volumul materiei prime procesate și în medie constituie 8-12 ore. Randamentul produsului finit este de 45...50% (tabelul 4.15).

Procedeul elaborat de obținere a spread-urilor cu un conținut sporit de acizi grași polinesaturați a fost descris în brevetul de invenție *Procedeul de obținere a amestecului de grăsimi tartinabile pe bază de smântână dulce* (Anexa 7) [228].



**Fig.4.7. Schema generală a procedurii de fabricație a spread-ului conform brevetului de invenție, nr. 1281, BOPI nr. 9/2018**

Smântâna dulce cu un conținut de grăsime de până la 40% reprezintă o emulsie de tip U/A care este greu supusă transformării în boabele de unt datorită globulelor microscopice de lipide, dispersate fin și uniform în faza apoasă a produsului. S-a stabilit că expunerea smântânii dulci la  $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ , timp de  $10\pm 2$  ore, contribuie la creșterea viscozității și la aglomerarea globulelor

lipidice, care ulterior devin centre de cristalizare a grăsimilor. De aceea, pentru a obține spread-uri pe bază de smântână dulce cu un conținut de grăsime de până la 40%, aceasta necesită pregătire preliminară, care constă în maturarea produsului la temperaturi scăzute pentru a asigura în continuare formarea boabelor de unt la batere.

Compoziția de ulei de nucă a fost formată și răcită înainte de amestecare cu sursa de grăsime lactată. Aceasta a permis aglomerarea lipidelor de proveniență diferită, cristalizarea lor și a exclus necesitatea de a suplimenta uleiul de nucă cu acizi grași saturați, ceea ce era necesar de aplicat în metodele de obținere a spread-ului pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime (punctul 4.2).

Pentru a evita supraîncălzirea uleiului de nucă și păstrarea la maximum a valorii sale nutritive și biologice, componentele lactate, introduse în compoziția spread-urilor, au fost preventiv pasteurizate. De asemenea, după procesul de batere a fost realizată separarea produsului de zară și spălarea boabelor de unt cu apă pasteurizată și răcită până la temperatura de  $10 \pm 2^\circ\text{C}$ . Astfel, a scăzut riscul de dezvoltare a microorganismelor de alterare în spread.

După spălare, spread-urile au fost prelucrate mecanic suplimentar la o viteză mai mică decât la batere, ceea ce a contribuit la omogenizarea amestecului și distribuirea uniformă a fracțiunilor solide și lichide, oferind produsului o structură plastică, formarea căreia a fost finalizată după temperarea produsului finit la temperatura de  $5 \pm 3^\circ\text{C}$ , timp de  $10 \pm 2$  ore.

Urmează determinarea influenței conținutului de ulei de nucă asupra texturii și compoziției în acizi grași a spread-urilor obținute conform procedurii nou elaborate.

#### ***4.3.2. Caracteristicile fizico-chimice și senzoriale ale spread-urilor obținute pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40%***

În scopul determinării cantităților optime ale uleiului de nucă în compoziția spread-urilor obținute pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40% (figura 4.7), au fost pregătite probele de produs cu 20 și 30% de ulei de nucă din GT. Aceste cantități au fost alese, luând în considerație condiția privind concentrația minimă prestabilită, care trebuie să fie prezentă în produsul elaborat (punctul 4.1), și faptul că uleiul de nucă a fost introdus în rețetă fără adaos suplimentar de acid gras saturat (comparativ cu metodele descrise în punctul 4.2). Cantitatea maximă a fost stabilită din considerentele că creșterea conținutului de ulei de nucă în spread-uri va influența negativ asupra temperaturii de topire a produsului finit [213].

Rețetele spread-urilor au fost realizate conform procedurii nou elaborate (figura 4.7). Calculul rețetelor s-a efectuat în baza formulelor (2.1...2.5) (Anexa 5).

**Tab.4.15. Rețetele spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40% cu raport diferit între lipidele lactate și vegetale**

Materia primă	Cantitate, kg	
	30% de ulei de nucă din GT	20% de ulei de nucă din GT
Smântână dulce cu 35% grăsime și 3,6% SUD	1462,0	1674,0
Ulei de nucă cu 99,6% grăsime	221,2	147,5
Lapte pasteurizat degresat (0,05% grăsime) cu 8,6% SUD	414,8	276,5
Emulgator Lecitina	0,3	0,3
<b>Total amestec înainte de batere</b>	<b>2098</b>	<b>2098</b>
<b>Total spread</b>	<b>1000</b>	<b>1000</b>



**Fig.4.8. Spread-urile pe bază de amestec de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40% cu raport diferit între lipidele lactate și vegetale**

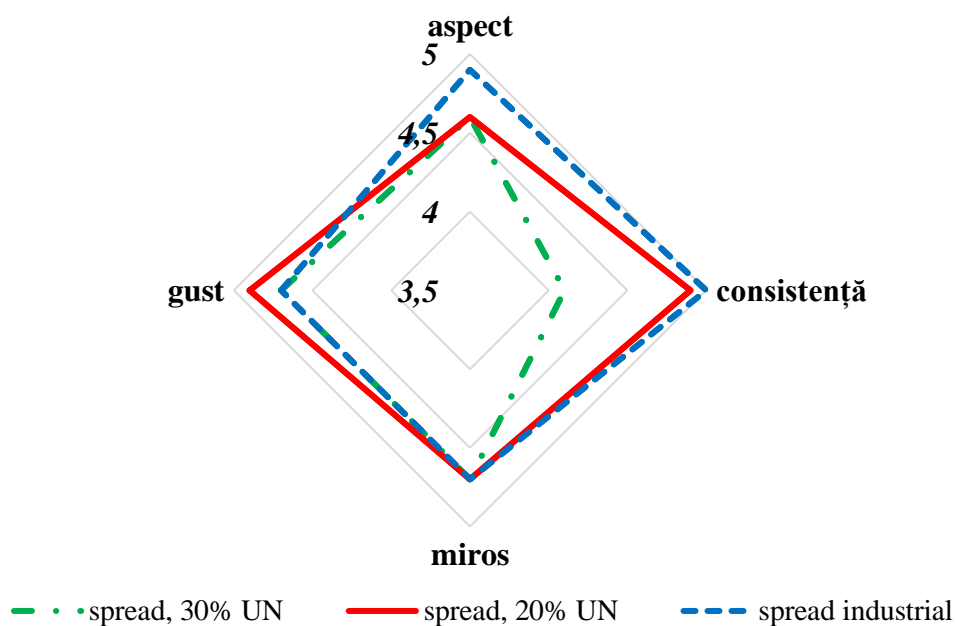
Influența cantității uleiului de nucă asupra proprietăților organoleptice ale spread-urilor a fost analizată conform ISO 22935/2015 de o echipă de 7 degustători cu competențele de rigoare [187]. Pentru comparație, paralel au fost evaluate caracteristicile senzoriale ale spread-ului industrial de 72,5% grăsime (tabelul 4.16).

**Tab.4.16. Aprecierea indicatorilor senzoriali ai spread-urilor**

Indicatorii senzoriali	Spread-ul cu 30% de ulei de nucă din GT	Spread-ul cu 20% de ulei de nucă din GT	Spread-ul industrial
Aspect	4,57 ± 0,58	4,57 ± 0,58	4,86 ± 0,41
Consistență	4,00 (unanim)	4,86 ± 0,41	5,00 (unanim)
Miros	4,67 ± 0,57	4,71 ± 0,53	4,71 ± 0,53
Gust	4,67 ± 0,57	4,86 ± 0,41	4,67 ± 0,57
<b>Punctaj mediu</b>	<b>4,48 ± 0,54</b>	<b>4,75 ± 0,49</b>	<b>4,82 ± 0,44</b>

Aspectul (la suprafață și secțiune), consistența (la 12±2°C), mirosul și gustul spread-urilor codificate au fost estimate cu ajutorul scării de punctaj, treapta de apreciere având maximum 5 puncte (Anexa 6). Conform metodologiei, punctajele individuale, care au depășit 1 punct de la punctajul mediu pe echipa de analiză senzorială, au fost excluse din calcularea punctajelor medii pe produs.

Diferențele dintre indicatorii senzoriali ai spread-urilor cu ulei de nucă și produsului industrial au fost evidențiate în diagrama (figura 4.9), utilizând datele punctajelor calculate.



**Fig.4.9. Caracteristica organoleptică a spread-urilor**

Analiza figurii 4.9 demonstrează că spread-ul cu 30% de ulei de nucă a fost depreciat după consistență ușor moale, punctajul mediu pe produs totuși având valoare de cca 4,5, ceea ce înseamnă abateri minime de la cerințele senzoriale. Probele cu 20% de ulei de nucă și produsul industrial manifestă valoarea medie pe produs egală cu cca 4,8, adică corespund cerințelor normative unui spread de calitate [170].

Produsele experimentale obținute în laborator au fost depreciate după aspect din cauza prezenței unei suprafețe continue cu goluri de aer rare. Această abatere este determinată de utilizarea metodei discontinuă de batere a probelor și poate fi minimizată prin aplicarea tehnologiei de obținere a spread-urilor în vacuum, care este folosită în prezent în industria alimentară [229].

Cele mai bune comentarii privind gustul produsului a obținut spread-ul cu 20% de ulei de nucă pentru o aromă plăcută de smântână dulce cu nuanță ușoară de ulei de nucă. În probele cu 30% ulei de nucă această nuanță era mai puternic exprimată, ceea ce a provocat reacții circumspecte la unii experți din echipa de degustători. Spread-ul industrial s-a caracterizat prin gust slab exprimat al margarinei, ceea ce reprezintă un dezavantaj esențial al produsului respectiv comparativ cu spread-ul obținut după procedeul nou elaborat.

Rezultatele determinării compoziției în acizii grași și a termostabilității probelor de spread obținute sunt prezentate în tabelul 4.17.

**Tab.4.17. Caracteristicile fizico-chimice ale spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40% cu raport diferit între lipidele lactate și vegetale**

Conținutul de lipide lactate, % din GT	Conținutul de ulei de nucă, % din GT	Compoziția în acizi grași, % din totalul acizilor grași			Raportul $\omega 6:\omega 3$		Coeficientul de termostabilitate
		AGS	AGMNS	AGPNS			
70	30	46,9	25,6	26,5	23,70:2,80	8,38	0,78±0,02
80	20	52,3	28,2	18,4	16,49:1,96	8,43	0,83±0,02

Analizând coeficientul de termostabilitate a spread-urilor cu 20% și 30% de ulei de nucă din GT, observăm că valorile acestuia scad odată cu creșterea concentrației uleiului de nucă în compoziția produsului, dar se mențin în limitele satisfăcătoare (0,78...0,83) [172]. Raportul AGS:AGPNS în spread-urile experimentale variază între 1,8...2,8, ce se potrivește conceptului „grăsimii echilibrate”, unde AGS : AGPNS = 3...4 : 1...2 [3, 220].

Astfel, prin realizarea procedurii de producere a spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40% (figura 4.7) pot fi obținute produse finite, conținutul acizilor grași polinesaturați al cărora constituie 15...30% din totalul acizilor grași (tabelul 4.18).

**Tab.4.18. Caracteristicile spread-urilor obținute pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40%**

Nr. d/o	Caracteristicile	Valorile pentru spread-uri cu ulei de nucă
1	Grăsime, % care include	71...74
	acizi grași polinesaturați, %	15...30
	raportul $\omega 3$ și $\omega 6$	5...10
2	Apă, %	23... 27
3	Proteine, %	<1
4	Glucide, %	<1,5
6	Temperatura de topire, °C	30...32
7	Coeficientul de termostabilitate	0,80 ± 0,05
9	Gust și miros	de smântână dulce cu gust remanent plăcut de ulei de nucă
10	Consistența la temperatura de 12±2°C	compactă, plastică, omogenă, cu suprafață lucioasă în secțiune
11	Culoare	galben pai, uniformă în toată masa produsului

#### 4.3.2.1. Influența uleiului de nucă asupra structurii spread-urilor

Unul dintre aspectele tehnologice de obținere a spread-urilor include cerința privind structura produsului, care trebuie să corespundă structurii untului și să reprezinte o emulsie de tip A/U. Untul reprezintă un sistem polidispers, polifazic și multicomponent cu o compoziție variabilă. Polidispersitatea spread-ului se datorează prezenței fazei lipidice solide continue, care conține grăsimi amorse și cristalizate. Dimensiunea cristalelor de grăsime este de 0,01-2 μm. Fazele dispersate, apoasă și gazoasă, formează picături cu dimensiuni de până la 30 μm și bule de până la 20 μm [226].

Compoziția chimică, precum și modul de procesare și condițiile de păstrare a produsului sunt factorii principali care influențează structura spread-ului și, respectiv, proprietățile sale senzoriale și macroscopice (temperatură de topire, plasticitate, termostabilitate) [230, 231]. După cum a mai fost menționat, datorită prezenței componentelor de proveniență animală și vegetală, compoziția chimică și structurală a spread-urilor pe bază de smântână dulce și ulei de nucă este cu mult mai complicată decât cea a untului (figura 4.1).

În funcție de temperatura și viteza de răcire a acilglicerolilor, în urma procesului de cristalizare a emulsiei alimentare se formează diferite structuri polimorfe cristaline [3]. Datorită diferenței mari dintre temperaturile de topire a lipidelor lactate și celor vegetale, faza lipidică a spread-urilor poate reprezenta fie o fază continuă din cristale lipidice solide, fie picăturile de ulei lichid dispersate uniform împreună cu cele de apă între cristalele lipidice solide, fie uleiul lichid încorporat și stabilizat în interiorul rețelei formate din cristale solide [231]. Ultima structură propusă, după părerea noastră, este cea mai puțin probabilă din punct de vedere termodinamic, deoarece un sistem omogen și stabil este greu de format cu două faze neîntrerupte [232].

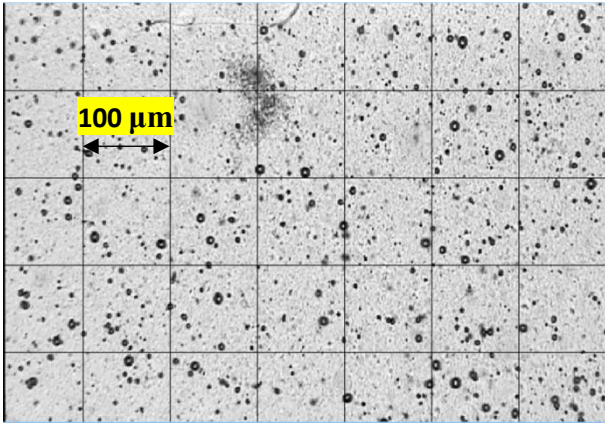
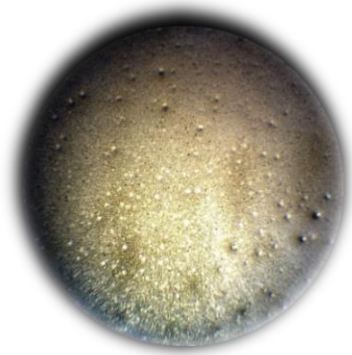
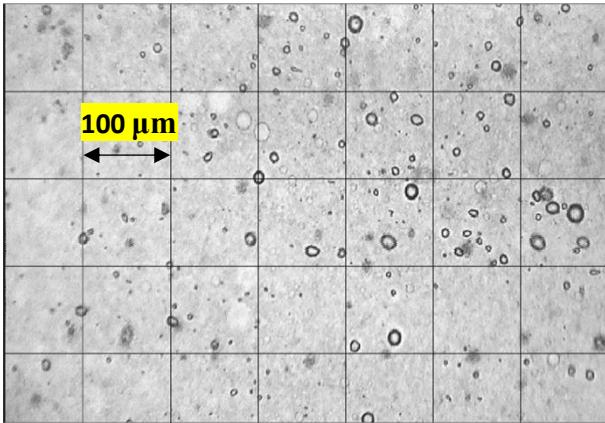
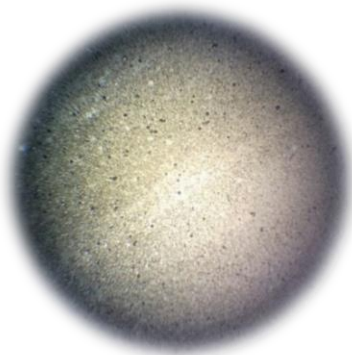
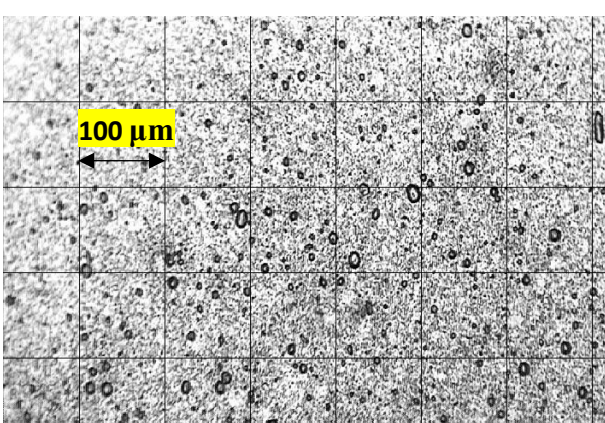
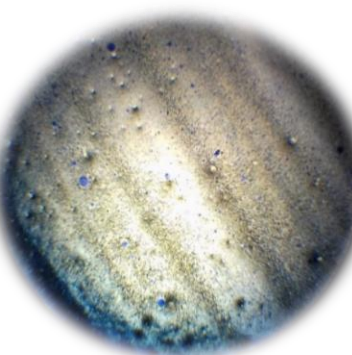
Spread-ul cu 20% de ulei de nucă din GT obținut pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40% a fost analizat prin metode microscopice (tabelul 4.19) pentru a stabili în ce fel prezența și modul de încorporare a lipidelor uleiului de nucă contribuie asupra structurii produsului.

Polaritatea fazelor spread-urilor (tabelul 4.19), a fost determinată, folosind următoarele proceduri de lucru:

- la etapa de obținere a produsului, în uleiul de nucă a fost adăugat colorantul liposolubil (apolar) sudan III;
- probele finite au fost prelucrate cu colorantul hidrosolubil (polar) albastru de metilen;
- a fost aplicată utilizarea concomitentă a ambilor coloranți în cadrul etapelor tehnologice respective.



**Tab.4.19. Analiza structurii spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40% (20% ulei de nucă din GT)**

Colorantul aplicat la analiză	Imaginile spread-urilor la microscopul Motic	Imaginile spread-urilor la microscopul Biolam
Sudan III		
Albastru de metilen		
Sudan III și alabastru de metilen		

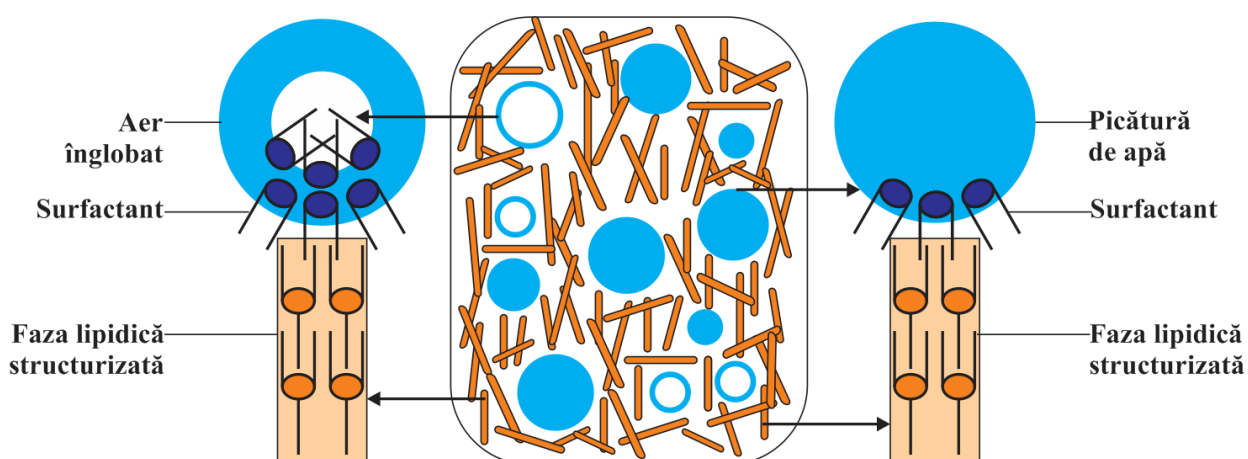
Imaginile microstructurii spread-urilor cu ulei de nucă (tabelul 4.19) demonstrează că produsul elaborat reprezintă o emulsie în care picăturile de apă și aerul înglobat sunt dispersate în faza lipidică continuă (figura 4.10). Dimensiunile picăturilor de apă sunt cuprinse între 7 și 13  $\mu\text{m}$  și ele sunt uniform dispersate în faza lipidică. Aceasta confirmă că, în urma procesului de



baterie la rece a amestecului de emulsii cu un conținut de lipide de până la 40%, a avut loc nu doar creșterea viscozității compoziției datorită aglomerării globulelor lipidice, ci și inversia fazelor produsului [213].

Inversia fazelor este însoțită de cristalizarea fazei grase și modificările polimorfe ale lipidelor. Concomitent, se formează structura lipidică voluminoasă. Dominanța componentelor cristalizate sau de coagulare în acest sistem influențează în mod direct consistența produsului [226].

Prin urmare, din cele trei ipoteze privind esența structurii spread-ului cu ulei de nucă, considerăm adevărată aceea, că faza lipidică reprezintă o fază continuă structurizată (figura 4.10), unde starea lipidelor depinde de condițiile de păstrare a probelor, plasticitatea micșorându-se odată cu creșterea temperaturii produsului [213].









**Fig.4.10. Reprezentarea schematică a microstructurii spread-urilor cu ulei de nucă: partea polară (●) și nepolară (—)**

#### 4.3.2.2. Influența extractelor de antioxidanți naturali asupra proprietăților organoleptice ale spread-urilor

Potrivit datelor din punctul 3.2, îmbogățirea compoziției spread-urilor cu extracte de antioxidanți naturali de  $\beta$ -caroten și clorofilă „a” contribuie la încetinirea procesului de degradare oxidativă a AGPNS din ulei de nucă. În același timp, pe lângă efectul antioxidant, extractele respective manifestă proprietăți de coloranți, ceea ce poate influența negativ asupra aspectului produsului finit, cauzând apariția unei culori intense nenaturale.

Extractele naturale de carotenoide și clorofilă, obținute conform schemei tehnologice din Anexa 1, au fost studiate prin metoda CIElab (tabelul 4.20) cu scopul de a stabili intensitatea de culoare a acestora. Ca probă martor a fost utilizat uleiul de floarea-soarelui, care a servit drept solvent pentru obținerea extractelor analizate.

**Tab.4.20. Determinarea intensității de culoare a extractelor naturale de carotenoide și clorofilă**







Proba	RGB	LAB	$\Delta E$
Ulei de floarea-soarelui 	 R = 240 G = 222 B = 160	L = 88,59 a = - 2,76 b = 32,69	martor
Extract uleios de morcov 	 R = 238 G = 149 B = 0	L = 71,39 a = 32,23 b = 76,68	58,8
Extract uleios de frunze de ceai verde 	 R = 97 G = 67 B = 1	L = 30,78 a = 7,38 b = 39,78	59,1

Conform datelor obținute (tabelul 4.20), pigmentii morcovului și frunzelor de ceai verde colorează intens solventul, diferența de culoare dintre probele martor și extractele obținute ajungând până la valoarea de 60 u.c. De aceea, a apărut necesitatea de a examina influența încorporării extractelor naturale de antioxidanți asupra aspectului produselor finite de tip spread.

Intensitatea de culoare a probelor de spread obținute pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40% (figura 4.7) a fost analizată de asemenea prin metoda CIELab (tabelul 4.21). Datorită faptului că diferența  $\Delta E$  dintre extractele examinate este mai mică de 0,5 u.c. (tabelul 4.20), iar culoarea verde a extractului de clorofilă fiind puțin compatibilă cu culoarea tradițională a spread-ului, pentru verificarea influenței antioxidanților naturali asupra culorii produsului finit a fost ales extractul de carotenoide.

Probele de spread cu antioxidanți naturali au fost pregătite cu adaos de 20% de extract uleios din morcov din GT, conținutul total de  $\beta$ -caroten fiind egal cu 2,31 mg/100 g produs (punctul 3.2). Ca probă martor a servit untul pregătit prin procesul de batere în aceleași condiții ca și probele experimentale.

**Tab.4.21. Determinarea intensității de culoare a spread-urilor**

Proba	RGB	LAB	$\Delta E$
<p>Unt</p> 	 <p>R = 237 G = 235 B = 206</p>	<p>L=92,52 a= - 4,14 b=14,32</p>	martor
<p>Spread-ul cu 20% de ulei de nucă din GT</p> 	 <p>R = 231 G = 1222 B = 198</p>	<p>L=88,59 a= - 0,88 b=12,87</p>	5,3
<p>Spread-ul cu 20% de extract de <math>\beta</math>-caroten din GT</p> 	 <p>R = 226 G = 215 B = 155</p>	<p>L=85,57 a= - 5,16 b=31,03</p>	18,1

Conform datelor din tabelul 4.21, extractul uleios de  $\beta$ -caroten în concentrația de 23,1 mg/kg produs intensifică colorarea spread-ului de 3-4 ori în comparație cu uleiul de nucă pur. Micșorarea concentrației de carotenoide în compoziția spread-ului nu este relevantă din punct de vedere al asigurării stabilității antioxidante a produsului. Deci, urmează verificarea influenței prezenței antioxidanților sintetici asupra duratei de valabilitate a spread-urilor.

#### 4.4. Aprecierea stabilității și duratei de valabilitate a spread-urilor

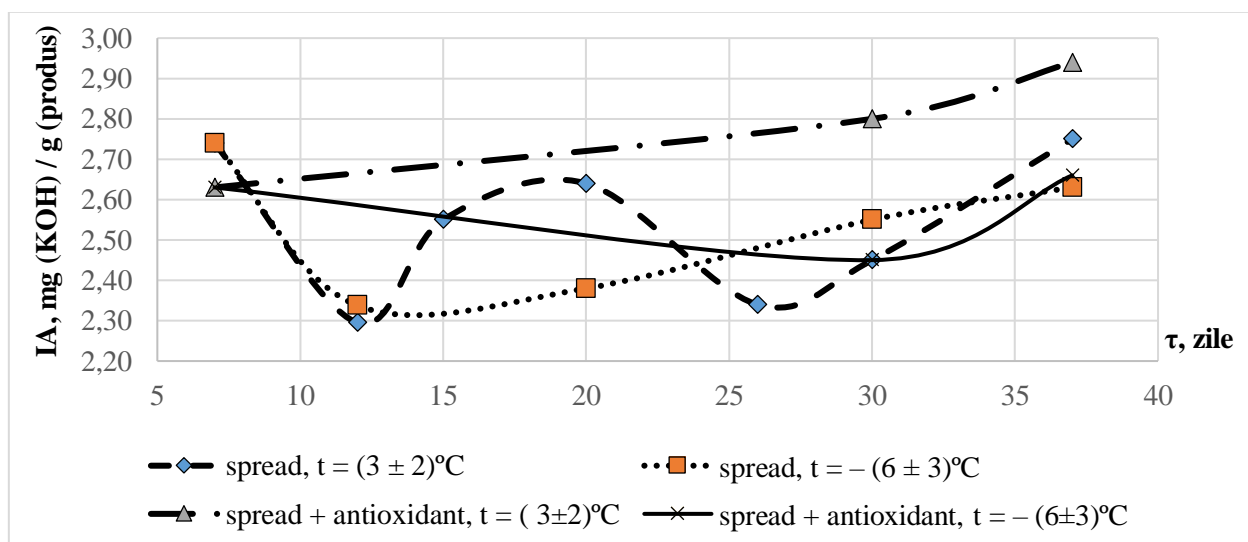
La stabilirea duratei de valabilitate a spread-urilor cu un conținut sporit de AGPNS din ulei de nucă în primul rând apare întrebarea privind păstrarea potențialului biologic înalt al produselor și determinarea perioadei de stabilitate a acestora față de degradarea oxidativă. În același timp, procedeul de obținere a spread-urilor nou elaborat (figura 4.7) presupune formarea compoziției pe baza unui produs lactat, utilizarea concomitentă a mai multor ingrediente și aplicarea diferitor operații tehnologice, ceea ce poate conduce la contaminarea cu microflora nedorită și dezvoltarea ei în timpul depozitării.

Din aceste considerente, durata de valabilitate a spread-urilor obținute pe baza amestecului de emulsii de proveniență animalieră și vegetală a fost determinată în funcție de stabilitatea fizico-chimică, structurală, organoleptică și microbiologică a produsului.

#### 4.4.1. Stabilitatea față de degradarea oxidativă a spread-urilor la depozitare

A fost planificat experimentul privind evaluarea stabilității la depozitare a spread-urilor cu 20% de ulei de nucă din GT (tabelul 4.15). În scopul determinării influenței conținutului sporit de AGPNS asupra stabilității produsului au fost pregătite două serii de probe, una dintre care a fost stabilizată suplimentar cu 250 mg/kg [120] de antioxidant acid L-ascorbic 6-palmitate (admisibil pentru utilizarea în amestecuri tartinabile conform Hotărârii Guvernului RM 229/2013 [108]). Probele obținute au fost ambalate în folii de aluminiu, câte 10-40 g fiecare, și depozitate la regimuri de temperaturi  $t = (3 \pm 2)^\circ\text{C}$  și  $t = -(6 \pm 3)^\circ\text{C}$ .

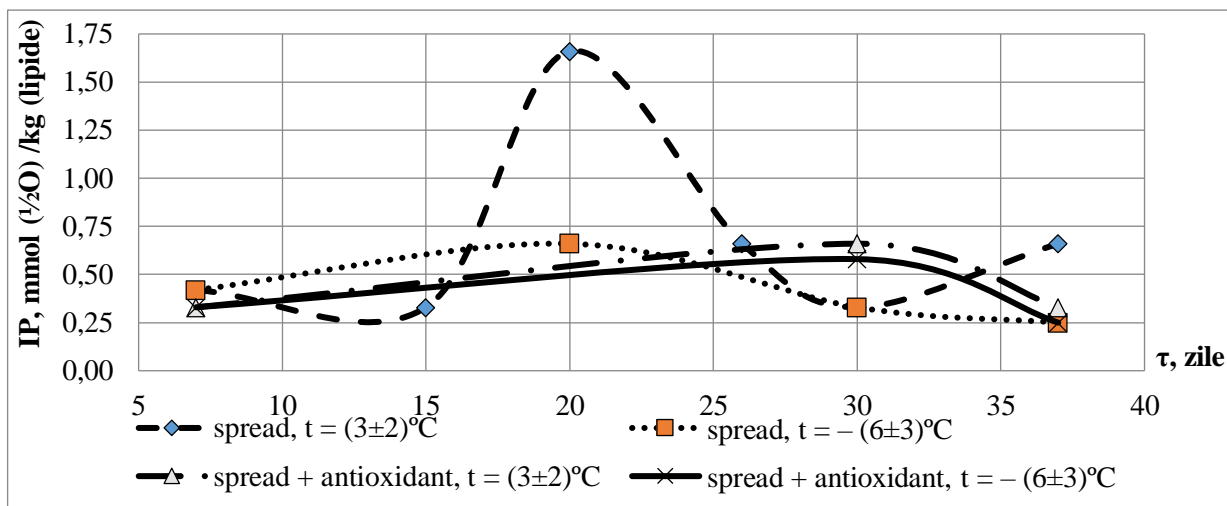
Dinamica indicelui de aciditate (IA) a spread-urilor a fost determinată în compoziția produsului în întregime (figura 4.11).



**Fig.4.11. Dinamica indicelui de aciditate a spread-urilor**

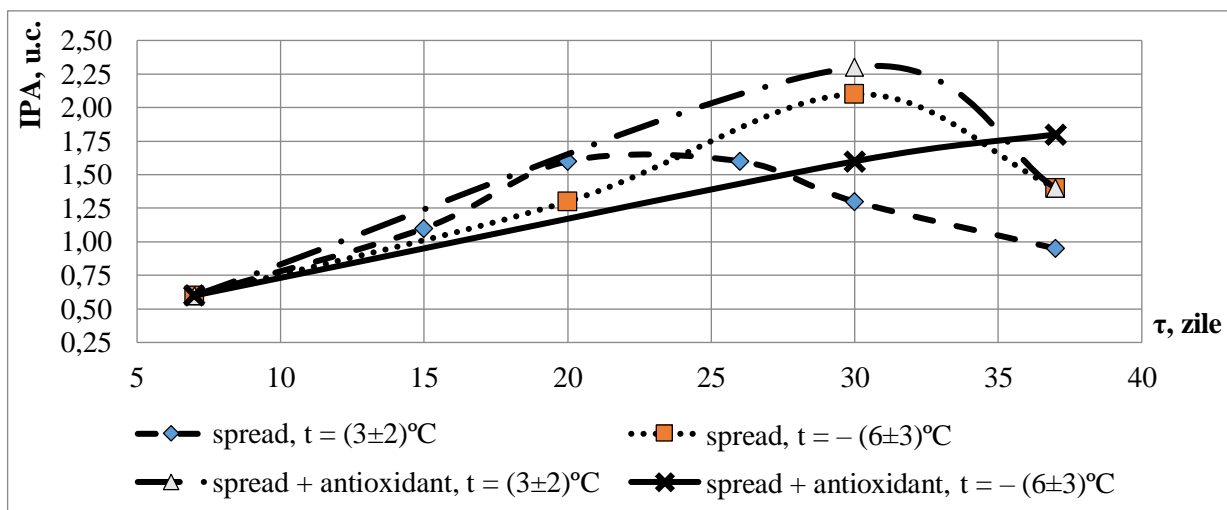
Potrivit datelor reprezentate în figura 4.11, limitele maxime admisibile ale indicelui de aciditate ( $IA_{\max} = 3,5 \text{ mg(KOH)/g}$ ) [191] nu au fost depășite în termen de până la 40 zile pentru toate tipurile de probe – cu antioxidant și în lipsa lui. Așadar, putem concluziona că mostrele de spread analizate au stabilitate ridicată, iar conținutul sporit de AGPNS în produs nu provoacă creșterea intensivă a conținutului acizilor grași liberi în compoziția sa.

Dinamica degradării oxidative a spread-urilor a fost analizată și în funcție de viteza de acumulare a produselor primare (figura 4.12) și secundare (figura 4.13) de oxidare în faza lipidică a probelor, separată prin topirea produsului la temperatura sub  $40^\circ\text{C}$  în prezența sărurilor minerale.



**Fig.4.12. Dinamica indicelui de peroxid a fazei lipidice separate din spread-uri**

Valorile obținute ale indicelui de peroxid (IP) sunt mai mici decât 2 mmol ( $\frac{1}{2}O$ ) /kg, adică se află departe de limita maximă admisibilă ( $IP_{max} = 10$  mmol ( $\frac{1}{2}O$ ) /kg (lipide) [193]). Curba de formare a produselor de oxidare este mai evidentă la spread-urile fără adaos de antioxidanți (figura 4.12), ceea ce poate însemna că viteza de acumulare a peroxidizilor și transformarea lor în produse secundare de oxidare este mai mare în probele pure.



**Fig.4.13. Dinamica indicelui de *p*-anizidină a fazei lipidice separate din spread-uri**

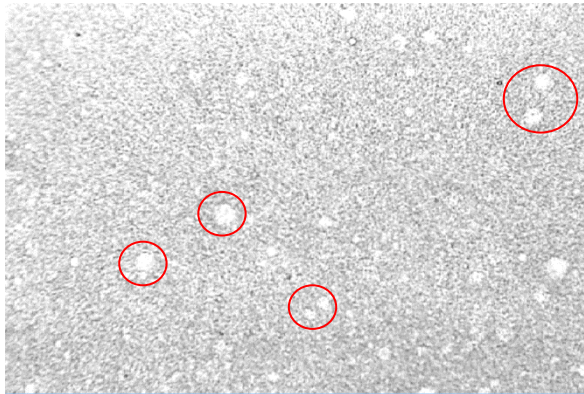


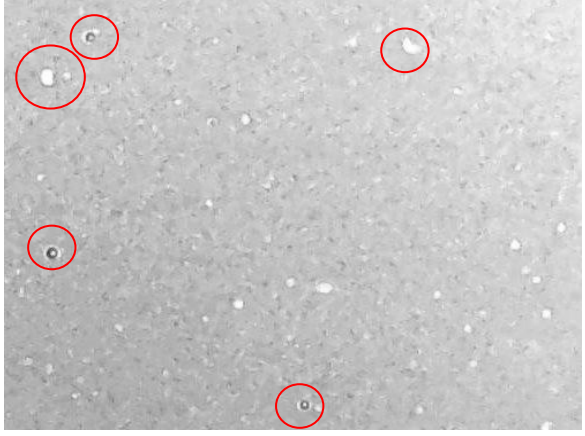
Valorile indicelui de *p*-anizidină (IPA) de asemenea nu au depășit limita maximă admisibilă ( $IPA_{max} = 3,0$  u.c. [195]) în termen de până la 40 zile (figura 4.13). Modul de acumulare a produselor secundare de oxidare în spread-urile cu și fără adaos de antioxidanți este reprezentat de curbele asemănătoare după aspect, dar diferite după viteza de formare, fapt care a fost observat și la analiza IP. Putem concluziona că adaosul de antioxidant acid L-ascorbic 6-palmitate influențează pozitiv asupra stabilității compoziției spread-urilor, manifestând efectul pronunțat la durata lungă de depozitare a produsului. Deci, antioxidantul respectiv se recomandă de a fi utilizat pentru spread-urile prevăzute să fie păstrate un termen mai mare de o lună.

De asemenea, bazându-ne pe datele din figurile 4.11-4.13, s-a stabilit că modificările proprietăților fizico-chimice ale probelor păstrate la  $t = (3\pm 2)^{\circ}\text{C}$  sunt mai pronunțate decât la spread-urile păstrate la  $t = -(6\pm 3)^{\circ}\text{C}$ , dar, totuși, nu sunt critice pentru calitatea produselor finite.

#### 4.4.2. Corelația dintre microstructura și proprietățile senzoriale ale spread-urilor la depozitare

Viteza de oxidare și degradare microbiologică a spread-urilor depinde de volumul, uniformitatea distribuției și microdispersiunea picăturilor de apă în faza lipidică a produsului [226]. De aceea, a fost planificat a evalua în timp, la regimuri de temperaturi  $t = (3\pm 2)^{\circ}\text{C}$  (tabelul 4.22) și  $t = -(6\pm 3)^{\circ}\text{C}$  (tabelul 4.23), schimbările caracteristicilor organoleptice și structurale ale spread-urilor cu 20% ulei de nucă din GT, obținute conform procedurii nou elaborate (figura 4.7). Probele au fost ambalate în folii de aluminiu, câte 10-40 g fiecare, și depozitate.

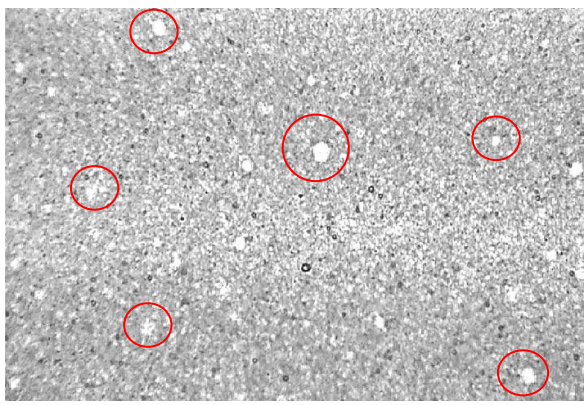
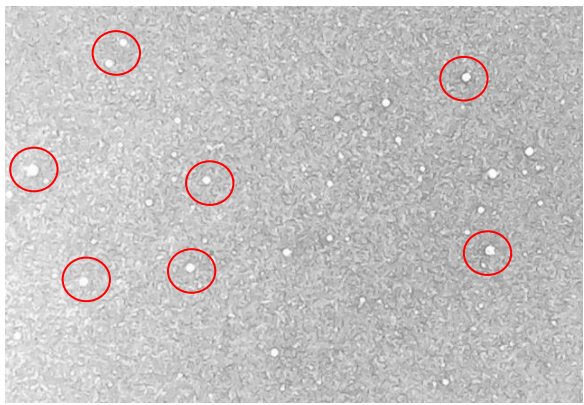
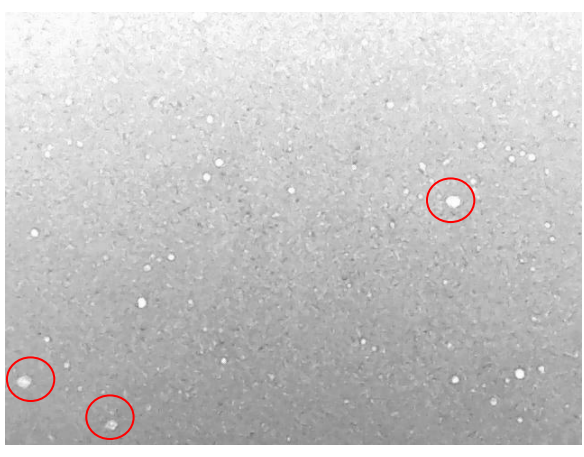
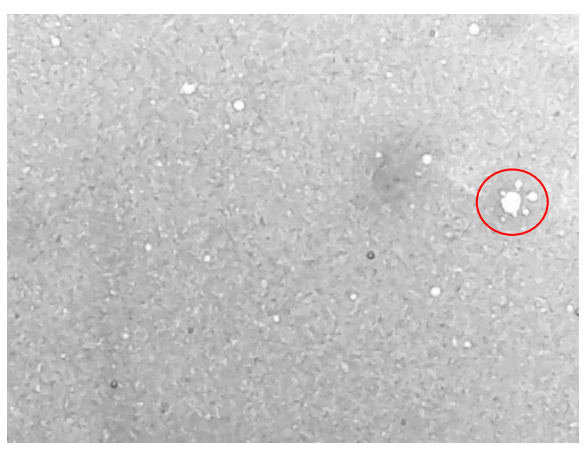
**Tab.4.22. Microstructura în dinamică a spread-urilor cu ulei de nucă păstrate la  $t = (3\pm 2)^{\circ}\text{C}$**

Microstructura		
Notă	<b>4 zile.</b> Structura emulsiei de tip A/U cu dispersarea uniformă a picăturilor de apă	<b>15 zile.</b> Repartizarea neuniformă și scăderea pronunțată a numărului de picături de apă
Microstructura		
Notă	<b>26 zile.</b> Apariția incluziunilor neuniforme de apă	<b>30 zile.</b> Coalescența picăturilor de apă însoțită de ecremarea fazei lipidice



După 26 zile de păstrare a probelor la  $t = (3\pm 2)^\circ\text{C}$  a fost constatată apariția primelor semne de coalescență a picăturilor de apă, manifestată senzorial prin scăderea plasticității spread-ului.

**Tab.4.23. Microstructura în dinamică a spread-urilor cu ulei de nucă păstrate la  $t = -(6\pm 3)^\circ\text{C}$**

Microstructura		
Notă	<b>12 zile.</b> Structura emulsiei de tip A/U cu dispersarea uniformă a picăturilor de apă	<b>20 zile.</b> Repartizarea uniformă și scăderea nesemnificativă a numărului de picături de apă
Microstructura		
Notă	<b>30 zile.</b> Apariția primelor semne de coalescență a picăturilor de apă	<b>37 zile.</b> Coalescența picăturilor de apă însoțită de ecremarea fazei lipidice

Coalescența picăturilor de apă, însoțită de ecremarea fazei lipidice, s-a manifestat peste 30 zile de păstrare a spread-urilor la  $t = (3\pm 2)^\circ\text{C}$  și peste 37 zile de păstrare la  $t = -(6\pm 3)^\circ\text{C}$ . Adică, luând în considerație datele obținute prin evaluarea dinamică a modificărilor fizico-chimice, care a avut loc în probele de spread (figurile 4.11–4.13), concluzionăm că regimul de temperatură influențează mai mult asupra stabilității proprietăților organoleptice și structurale ale spread-urilor decât asupra vitezei de degradare structurală a lor.

#### 4.4.3. Inofensivitatea spread-urilor la depozitare

Evalurea dinamică a stabilității microbiologice a spread-urilor cu 20% ulei de nucă (figura 4.7) a fost realizată pentru probele cu masa  $10,0 \pm 0,5$  g, păstrate în borcane de sticlă preventiv pasteurizate de volum corespunzător, în aceleași condiții ca și la analiza modificărilor proprietăților lor fizico-chimice și structurale.

**Tab.4.24. Evaluarea dinamică a dezvoltării microbiotei în spread-urile păstrate la regimuri de temperaturi diferite**

Tipul microbiotei	Durata de păstrare a probelor, zile						Condițiile de prezență a microbiotei în spread-uri [170, 187]
	păstrare la $(3 \pm 2)^\circ\text{C}$			păstrare la $-(6 \pm 3)^\circ\text{C}$			
	10	20	30	10	20	30	
NMMAFA, ufc/g	$1,80 \cdot 10^5$	$>3,00 \cdot 10^5$	$>3,00 \cdot 10^5$	$0,04 \cdot 10^5$	$0,25 \cdot 10^5$	$0,10 \cdot 10^5$	se admite până la $1,00 \cdot 10^5$ ufc/g în produs
Drojii, ufc/g	nu au fost depistate	30,0	15,0	nu au fost depistate	0,1	10,0	se admite până la 100 ufc/g în produs
Mucegaiuri, ufc/g	10,0	70,0	70,0	nu au fost depistate	0,3	25,0	se admite până la 100 ufc/g în produs

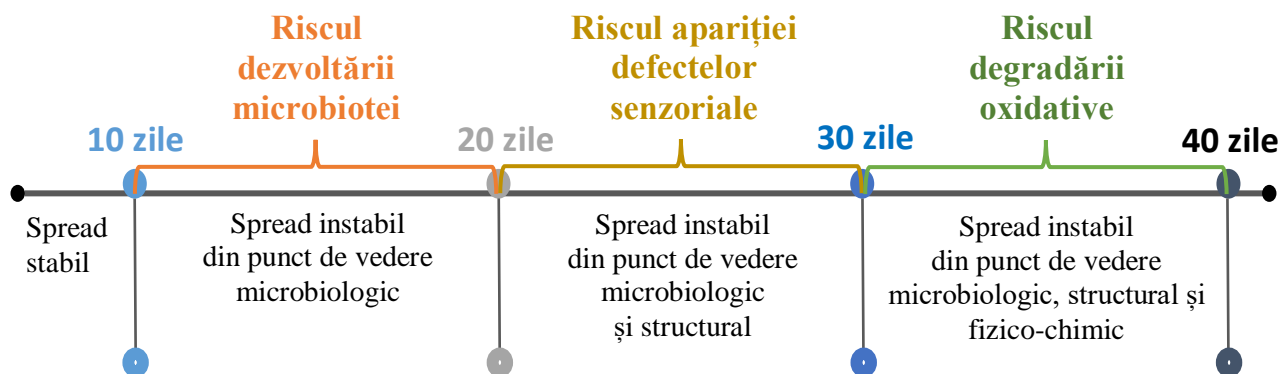
La începutul experimentului, toate probele de spread au fost constatate ca fiind pregătite în condiții igienice adecvate, stabilind absența în 0,01 g produs al bacteriilor coliforme [187].

După 10 zile de păstrare la temperatura  $t = (3 \pm 2)^\circ\text{C}$ , în probele de spread a fost depistată depășirea limitelor admisibile de numărul de microorganisme mezofile aerobe și facultativ anaerobe (NMMAFA), în timp ce produsele păstrate la temperatura  $t = -(6 \pm 3)^\circ\text{C}$  au fost recunoscute inofensibile în termen de până la o lună (tabelul 4.24). Prezența drojdiilor și mucegaiurilor a fost depistată în aproape toate probele analizate, dar în cantități mici care nu influențează calitatea spread-urilor.

Bazându-ne pe faptul că analiza a fost efectuat pentru probele cu masa a câte  $10,0 \pm 0,5$  g fiecare, tragem concluzia că timpul de degradare microbiologică, respectiv, durata de valabilitate a spread-urilor într-un ambalaj de consum (50-1000 g) poate fi mai mare de cel puțin de 2 ori [172].



Pentru a evidenția riscul principal care influențează termenul de valabilitate a spread-urilor cu un conținut sporit de AGPNS, datele privind stabilitatea microbiologică a probelor au fost comparate cu vitezele de degradare a proprietăților lor fizico-chimice, organoleptice și structurale (figura 4.14).



**Fig.4.14. Schema apariției riscurilor fizico-chimice, structurale și microbiologice care influențează termenul de valabilitate a spread-urilor cu ulei de nucă păstrate la temperatura (3±2)°C**

Analiza figurii 4.16 demonstrează că criteriul principal în determinarea termenului de valabilitate a spread-urilor, obținute pe baza procedurii nou elaborate, este viteza de dezvoltare a microbiotei produsului. Adică, în pofida așteptărilor, riscul principal la păstrarea compozițiilor lipidice bazate pe amestecul de emulsii de proveniență animalieră și vegetală nu constă în instabilitatea la oxidare caracteristică uleiului de nucă, dar în influența factorilor microbiologici și tehnologici, cauzăți de prezența produselor lactate în compoziția spread-urilor și a unui conținut înalt de apă [233].

#### 4.5. Concluzii la capitolul IV

1. Au fost analizate aspectele științifice și tehnologice privind elaborarea compozițiilor alimentare de tip spread cu un conținut înalt de AGPNS pe baza uleiului de nucă, stabilind cerințele față de componența, structura și proprietățile fizico-chimice ale produselor finite.

2. A fost elaborată tehnologia de producere a spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime (lactate și vegetale) și efectuată cercetarea proprietăților fizico-chimice, structurale și senzoriale ale produselor obținute. La probele considerate echilibrate din punct de vedere al conținutului de AGPNS (16,0...29,6 %), raportului  $\omega_6 : \omega_3$  (8 : 1), temperaturii de topire și coeficientului de termostabilitate ( $0,90 \pm 0,03$ ) au fost evidențiate nuanțe de gust de seu. Această abatere senzorială este legată de prezența acidului stearic în compoziția emulsiei cu un conținut înalt de grăsime.

3. A fost elaborat procedeul de obținere a spread-urilor pe baza amestecului de emulsii cu un conținut de grăsime de până la 40% (lactate și vetegale) și dezvoltată baza științifică privind determinarea structurii, valorii nutritive, indicatorilor fizico-chimici, organoleptici și microbiologici ai noilor tipuri de produse finite.

4. S-a dovedit că, în urma aplicării procedeului nou de obținere a spread-urilor pe bază de smântână dulce și ulei de nucă, se obține un produs cu un conținut optim de AGPNS (18,4%), raport benefic între  $\omega_6$  :  $\omega_3$  (8 : 1) și proprietăți senzoriale apreciate înalt, punctajul mediu pentru produs fiind egal cu  $4,75 \pm 0,49$ . Procedeul elaborat a fost brevetat de către Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală din Republica Moldova, nr.1281, BOPI nr. 9/2018 [228].

5. S-a stabilit că viteza de degradare oxidativă a produsului brevetat intră în limitele termenului recomandat de păstrare a untului [172], criteriul principal în determinarea termenului de valabilitate a spread-urilor fiind analiza dezvoltării microbiotei lor.

6. Factorul principal de risc la păstrarea produsului brevetat constă nu în instabilitatea uleiului de nucă, ci în prezența materiei prime de origine lactată și a fazei apoase, care intră în compoziția spread-urilor. Produsul elaborat își păstrează funcționalitatea sa și valoarea biologică înaltă pe parcursul a două săptămâni la temperatura  $(3 \pm 2)^\circ\text{C}$  și până la o lună la temperatura  $(-6 \pm 3)^\circ\text{C}$ .

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Cercetările teoretice și experimentale efectuate în cadrul tezei au condus la formularea următoarelor **concluzii**:

1. Pentru prima dată a fost argumentat științific principiul tehnologic de prevenire a degradării oxidative a acizilor grași polinesaturați ai uleiului de nucă prin formarea compozițiilor de tip emulsii A/U cu acizii grași saturați ale lipidelor produselor lactate.

2. S-a determinat că compoziția lipidelor formată din *ulei de nucă : grăsime lactată*, în raportul 1 : 4, reprezintă baza texturii omogene și stabile a produsului lipidic de tip spread.

3. S-a stabilit că blocarea procesului de oxidare a acizilor grași polinesaturați ai uleiului de nucă în prezența antioxidanților depinde de activitatea lor exprimată în următoarea serie: DL- $\alpha$ -Tocoferol (E 307) < Ascorbil Palmitat (E 304) < Octil Gallat (E 311).

4. Prin cercetări teoretice și experimentale s-a demonstrat că procesarea amestecului de grăsime lactată și lipide vegetale sub formă de emulsie U/A în emulsie A/U prin procesul de batere oferă produselor finite proprietăți fizico-chimice și nutritive caracteristice alimentelor de tip spread.

5. S-a determinat că spread-urile cu ulei de nucă obținute au structura asemănătoare untului, temperatura de topire 30...32°C, coeficientul de termostabilitate  $0,85 \pm 0,05$ , consistența compactă, plastică și omogenă, culoarea uniformă de galben pai și gust de smântână dulce cu o nuanță remanentă plăcută de ulei de nucă, iar conținutul în acizi grași polinesaturați  $\omega_3$  și  $\omega_6$  este de până la 8 ori mai ridicat față de untul clasic.

6. S-a stabilit că printre factorii care determină durata de valabilitate a spread-urilor cu ulei de nucă, și anume, modificările fizico-chimice, senzoriale și microbiologice, cel mai semnificativ risc îl reprezintă alterarea microbiologică a produsului. S-a determinat că termenul recomandat de păstrare a spread-urilor la temperatura  $(3 \pm 2)^\circ\text{C}$  este de până la 10 zile și la temperatura  $(-6 \pm 3)^\circ\text{C}$  de până la 30 zile.

7. A fost elaborat și brevetat procedeul de obținere a spread-urilor pe bază de smântână dulce și ulei de nucă cu un conținut ridicat de acizi grași polinesaturați  $\omega_3$  și  $\omega_6$ , cuprins în intervalul 19...46% din conținutul total de grăsimi.

**Recomandări:**

- Spread-urile cu ulei de nucă prevăzute să fie păstrate un termen mai mare de o lună la temperatura  $(3\pm 2)^{\circ}\text{C}$  se recomandă de a suplimenta cu 250 mg/kg antioxidant acid L-ascorbic 6-palmitate (E 304).

- Fabricarea industrială a spread-urilor poate fi realizată pe liniile tehnologice de fabricație a untului, luând în considerație ca condițiile igienice, asamblarea liniilor tehnologice să corespundă tehnologiei de obținere a spread-urilor.

- Se prevede elaborarea Regulamentului tehnologic de obținere a spread-urilor adaptat la condițiile tehnice ale liniei tehnologice de procesare a untului.

## BIBLIOGRAFIE

1. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova cu privire la unele măsuri de sporire a producției de culturi nucifere: nr. 8 din 03 ianuarie 2006. In: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*. 2006, nr. 5-6, art. 38.
2. *Uniunea Asociațiilor Producătorilor de Culturi Nucifere din RM*. ©2006 UAPCN. [citată 10.12.2018] Disponibil: <http://www.asociatianuciferilor.moldagro.md/>
3. TATAROV, Pavel. *Chimia produselor alimentare*. Chișinău: MS Logo, 2017. – 450 p. ISBN: 978-9975-4264-2-8
4. GREITHER, Thomas. *Nutritional food oil compositions and methods of making same*. Anglia: Cargill Incorporated, EP2094098A1, 2007.
5. GOESEELS, J. et al. *Balanced oil composition*. Belgia: Egg Science & Technology, EP 1510133A1, 2005.
6. РЫЛЬСКАЯ, Л.А., ЦЕРБАКОВА, Е.В., ФРАМПОЛЬСКАЯ, Т.Б. *Комбинированное масло*. Россия: КГТУ, RU 2224441 C2, 2004.
7. SUNDRAM, K. et al. *Palm and corn oil composition*. U.S.A.: Brandeis University, Waltham, US 005874117 A, 2000.
8. PAPANTON, J., *Cooking oil additive and method of using*. S.U.A.: HARVEST MARKETING Inc, US 6210732 B1, 2001.
9. KOIKE, S., HOSOYA, N., YASUMASU T. *Oil composition*. S.U.A.: Kao Corp, US6852758B2, 2002.
10. CONNOR, W.E. Importance of  $\omega$ -3 fatty acids in health and disease. In: *The American Journal of Clinical Nutrition*; 71 (1 Suppl), 2000, – pp. 171-175. [citată 15.01.2019] Disponibil: <https://doi.org/10.1093/ajcn/71.1.171S>
11. WHITNEY, E., ROLFES, S.R. *Understanding Nutrition*. 11th Ed, California: Thomson Wadsworth, 2008, – 154 p. ISBN-13: 9781135838676
12. TAHAN, A. et al. Utility and importance of walnut, *Juglans regia* Linn. In: *A. Afr. J. Microbiol. Res.*, 5(32): 2011, – pp. 5796-5805. ISSN: 1996-0808
13. XENOFONTOV, I. *Zece curiozități despre nuc (și nuci)* (relatate de profesorul universitar Ion Comanici). [citată 20.10.2018] Disponibil: <http://enciclopedia.asm.md/?p=6786>
14. SANDULACHI, E. Producția de nuci *Juglans regia* L. în Republica Moldova. Universitatea Tehnică a Moldovei. In: *Meridian Ingineresc*, nr.1, 2014, – pp. 74-77. ISSN: 1683-853X
15. DREHER, M.L., MAHER, C.V., KEARNEY, P. The traditional and emerging role of nuts in healthful diets. In: *Nutrition Reviews*, Vol.54 (8), 1996, – pp. 241-245. [citată 16.01.2019] Disponibil: <https://academic.oup.com/nutritionreviews/article/54/8/241/1818792>
16. GAJIM, C. *Tainele nucului*. Chișinău: C.C.R.E. „Presa”, 2005,– 127 p. ISBN: 9975-9695-8-5
17. *Catalogul soiurilor de plante pentru anul 2019*. Ediție oficială, Chișinău, 2019, – pp. 80-81. [citată 27.03.2019] Disponibil: <http://cstsp.md/uploads/files/Catalog%20%202019.pdf>
18. *Fundația-Prod SRL*. Broșură. ©2018 Disponibil: <http://www.fundatia-prod.md>

19. EBRAHIMI, A. et al. Study on some morphological and physical attributes of walnut used in mass models. In: *Scientia Horticulturae*, 2009, – pp. 490-494. ISSN: 0304-4238
20. PÎNTEA, M. Cultivarea nukului (*Juglans regia L.*): aspecte biologice și de producție. In: *Akademios*, nr.1, Chișinău, 2015, – pp.119-123. ISSN: 1857-0461
21. PINTEA, M., BALAN, V., CIMPOIEȘ, Gh. Following walnut footprints in Republic of Moldova. In: *Scripta Horticulturae*, nr. 17, 2014, – pp. 247-257. ISBN: 978-94-6261-003-3
22. RAPCEA, I. *Calitatea - condiție principală pentru sporirea exportului de nuci*. In: *Agro Inform*, Nr.14 (58), 2009, – pp. 3-4. [citat 03.03.2018] Disponibil: [https://uploads-ssl.webflow.com/5cea5bad5d0f47f7c59cebcd/5cfc081d043a1fdca587e20e\\_agromediainform\\_nr\\_14\\_septembrie.pdf](https://uploads-ssl.webflow.com/5cea5bad5d0f47f7c59cebcd/5cfc081d043a1fdca587e20e_agromediainform_nr_14_septembrie.pdf)
23. *Food and Agriculture Organization of the United Nations. Commodities by country*. [citat 15.03.2019] Disponibil: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/TM>
24. TATAROV P. et al. *Elaborarea metodelor de protejare a lipidelor nucilor (Juglans regia L.) de degradările oxidative*. Raport științific final. Chișinău: AȘM, 2014.
25. CIUMAC, J., BERNIC, D., OȚEL, V. Composition in fatty acids of moldavian walnuts (*Juglans regia L.*). In: *International Euro-Aliment Symposium - 2007*, Galați University Press, 2007, – pp. 32-34. ISSN: 1843-5114
26. GROSU, C., BOAGHI, E., DESEATNICOVA, O., REȘITCA, V. Mineral composition of walnut kernel and walnut oil cake. In: *International Euro-Aliment Symposium – 2013*. Dunarea de Jos University, 3-5 October 2013, Galați, Romania, – pp. 147. ISSN: 1843-5114
27. POPOVICI, C. Soxhlet extraction and characterisation of natural compounds from walnut (*Juglans regia L.*) by-products. In: *Ukrainian Food Journal*, 2(3), 2013, – pp. 328-336. ISSN: 2304-974X
28. SANDULACHI, E., NEMCIUC, M. Miracolul nucilor. In: *Technical - Scientific Conference of Students and Doctoral Students*, December 08-10, Chisinau 2011, Part II, – pp.119-122. ISBN: 978-9975-45-208-3
29. BOAGHI, E., REȘITCA, V., DESEATNICOVA, O., TATAROV, P. Moisture-sorption capacity of walnut kernel, shell and membrane septum (*Juglans Regia L.*). In: *Proceedings of International conference “Modern technologies in the food industry – 2014”*. Technical University of Moldova, 16 - 18 October 2014, – pp. 154-158. ISBN: 978-9975-80-840-8
30. BOTNARI, I., SANDULACHI, L. Estimarea indicatorilor fizico-chimici în nuci. In: *Technical - Scientific Conference of Students and Doctoral Students*, November 15-17, Chisinau 2012. Part II, – pp. 61-62. ISBN: 978-9975-45-251
31. SANDULACHI, E., CHIRITA, E., COSTIS, V. Enzyme's impact on quality of walnuts (*Juglans regia L.*) and walnut oil. In: *Proceedings of International Conference „Modern Technologies in the Food Industry – 2012”*, Chisinau, V.2, 2012, – pp. 283-289. ISBN: 978-9975-80-646-6
32. ЧУМАК, Ж.Я., РЕШИТКА, В.К., БОАГИ, Е.Ф. Гидроскопические свойства орехов *Juglans regia L.* В: *X Международная научно-техническая конференция “Техника и технология пищевых производств”*, 23-24 апреля 2015, МГУП, Могилев. Беларусь, –

- pp. 203. [цитирован 12.12.2018] Доступен:  
[http://www.mgup.by/sites/default/files/userfiles/SCIENCE/files/konf/programma\\_2015.pdf](http://www.mgup.by/sites/default/files/userfiles/SCIENCE/files/konf/programma_2015.pdf)
33. BOIȘTEAN, A., CHIRSANOVA, A., ȚARELEA, A. Determinarea stării microbiene de structură biologică a nucilor. In: *Technical - Scientific Conference of Collaborators, Doctoral Students and Students, dedicated to the 50th Anniversary of T.U.M.*, October 20-21, Chisinau 2014. Part II, – pp. 8-11. ISBN: 978-9975-45-382-0
  34. CANDJA, V., GHEORGHIEVA, T., RUBȚOV, S., COZMA, I. Evaluarea microbiotei nucilor și a uleiurilor de nuci. In: *Technical - Scientific Conference of Students and Doctoral Students*, November 19-22, Chisinau, 2012. Part II, – pp.7-10. ISBN: 978-9975-45-251
  35. CANDJA, V., GHEORGHIEVA, T., RUBȚOV, S., COZMA, I. Studiul microbiotei și analiza comparativă a nucilor din diferite regiuni ale Moldovei. In: *Technical - Scientific Conference of Collaborators, Doctoral Students and Students*, November 15-23, Chisinau 2013. Part II, – pp. 33-36. ISBN: 978-9975-45-312-7
  36. RADU, O., SANDULACHI, E., FUIOR, A. Microorganismе izolate din nucile (*Juglans Regia L.*) recoltate de pe sol. In: *Technical - Scientific Conference of Students and Doctoral Students*, November 15-17, Chisinau, 2012. Part II, – pp. 69-70. ISBN: 978-9975-45-251-9
  37. SANDULACHI, E., GURJUI, A., SILIVESTRU, E. Microbial contamination of *Juglans regia L.* walnuts stored in Moldova. In: *Proceedings of International Conference, „Modern Technologies in the Food Industry – 2012”*, Chisinau, 2012. V.2, – pp. 289-294. ISBN: 978-9975-80-646-6
  38. SANDULACHI, E., RADU, O., FUIOR, A. Estimation of apical necrosis in *Juglans regia L.* walnuts harvested in Moldova. In: *Proceedings of International Conference, „Modern Technologies in the Food Industry – 2012”*, November 1-3, Chisinau 2012. Part II, – pp. 295-300. ISBN: 978-9975-80-646-6
  39. FUIOR A., SANDULACHI E., RADU O. Incidența microbiană a nucilor *Junglas regia L.* In: *Technical - Scientific Conference of Students and Doctoral Students*, November 15-17, Chisinau 2012. Part II, – pp. 67-68. ISBN: 978-9975-45-251-9
  40. POPOVICI, C., DESEATNICOVA, O. The efficacy of walnut (*Juglans regia L.*) by-product extract as a free radical scavenger. In: *Technical - Scientific Conference of Students and Doctoral Students*, November 15-17, Chisinau, 2012. Part II, – pp. 7-10. ISBN: 978-9975-45-251
  41. RADU, O., FUIOR, A., CAPCANARI, T. The study of biological and nutritional potential of walnut oil. In: *International scientific conference of young scientist and students*, April 15-16, Kiev, 2013. Part II, – pp. 472-473. ISBN: 978-9975-45-065-2
  42. CHIRSANOVA, A., REȘITCA, V., BOIȘTEAN, A., BOAGHI, E. Influența condițiilor de păstrare asupra conținutului unor micotoxine în nuci. In: *Meridian Ingineresc*, Chișinău, Editura UTM, Nr. 3, 2013, – pp. 63-65. ISSN: 1683-853X
  43. SANDULACHI, E. Water activity concept and its role in food preservation. In: *Meridian Ingineresc* (4), 2012, – pp. 40-48. ISSN: 1683-853X
  44. BOAGHI, E. Respiration of unshelled walnuts (*Juglans Regia L.*) and walnut kernel. In: *Meridian Ingineresc*, nr.2, 2017, – pp. 54-56. ISSN: 1683-853X

45. BOAGHI, E. Walnuts respiration (*Juglans Regia L*) during storage. In: *Ukrainian Food Journal*, Volume 6, Issue 1 2017, – pp.20. ISSN: 2304-974X.
46. POPOVICI, C., BOAGHI, E., DESEATNICOVA, O., MACARI, A. Effect of solvent on solid-liquid extraction of phenolic compounds from walnut (*Juglans regia L.*) membrane septum. In: *Technical - Scientific Conference of Students and Doctoral Students*, December 08-10, Chisinau, 2011, Part II, – pp.23-26. ISBN: 978-9975-45-208-3.
47. BOAGHI, E. *Modificările biochimice și tehnologice ale nucilor pe parcursul prelucrării și păstrării*: tz. dr. în tehnică. Chișinău, 2017.
48. IVANOVA, R., TATAROV, P. Polyphenolic content and antioxidant capacity of extracts from pellicle of walnut kernels. In: *The 2<sup>nd</sup> International Symposium Secondary Metabolites, Chemistry, Biology, Biotechnology*, Abstract Book, Moscow, 2014, – pp. 104. ISSN: 2148-6905
49. SCRIPCARI, I., MACARI, A. *Utilizarea miezului de nuci la fabricarea salamurilor crud-afumate*. In: *Technical - Scientific Conference of Collaborators, Doctoral Students and Students*, November 15-23, Chisinau, 2013. Part II, – pp. 25-28. ISBN: 978-9975-45-312-7.
50. GROSU, C., CAPCANARI, T., POPOVICI, C., DESEATNICOVA, O. Optimizarea rețetelor și tehnologiei de fabricare a desertului din prune cu nuci în sirop. In: *Conferința telmico-științifică a colaboratorilor, doctoranzilor și studenților*. Vol. II. UTM. Chișinău, 08-10 decembrie, 2011. – pp. 92-93. ISBN: 978-9975-45-208-3.
51. GROSU, C., TATAROV, P., DESEATNICOVA, O., REȘITCA, V. Procedeu de obținere a halvalei din miez de nucă (*Juglans regia L*). Brevet de invenție, nr. 896. Data publicării hotărârii de acordare a brevetului 2015.04.30, BOPI nr. 4/2015.
52. GRUMEZA, I., SCRIPCARI, I., GUDIM, A, COEV, Gh., MACARI, A. Aplicarea miezului de nuci degresat la producerea semifabricatelor tocate. In: *Technical - Scientific Conference of Collaborators, Doctoral Students and Students*, November 26-28, Chisinau, 2015. Part II, – pp.74-77. ISBN: 978-9975-45-442-1.
53. POPOVICI, C., CAPCANARI, T., BOAGHI, E., DESEATNICOVA, O., REȘITCA, V. Effect of nitrogen treatment on quality of cold pressed walnut oil. In: *Proceedings of International conference “Modern technologies in the food industry – 2012”*. Technical University of Moldova, 1-3 November 2012, Volume II. – pp. 78-83. ISBN: 978-9975-80-646-6
54. SANDULACHI, E., IVANCIUC, A., ROLINSCHI, N. Aprecierea indicatorilor fizico-chimici ai uleiului din miez de nucă produs în Republica Moldova. In: *Technical - Scientific Conference of Students and Doctoral Students*, December 08-10, Chisinau, 2011, Part II, – pp.111-114. ISBN: 978-9975-45-208-3.
55. SANDULACHI, E., KULCIȚKAIA, N., BOAGHI, E. Impactul luminii asupra indicelui fotocolorimetric și a spectrelor uleiului de nuci. In: *Technical - Scientific Conference of Collaborators, Doctoral Students and Students*, November 26-28, Chisinau, 2015. Part II, – pp.62-65. ISBN: 978-9975-45-442-1.
56. SANDULACHI, E., REȘITCA, V., BOAGHI, E., KULCIȚKAIA, N. Impactul temperaturii asupra stabilității uleiului de nucă. In: *Materialele Simpozionului Științific Internațional*



- "Horticultura modernă - realizări și perspective"*. Universitatea Agrară de Stat din Moldova, septembrie 2015, Chișinău, Moldova, – pp. 219-224. ISBN: 978-9975-64-269-9
57. SANDULACHI, E., ROLINSCHI, N., IVANCIUC, A. Evaluarea indicelui de refracție al uleiului din miez de nucă fabricat în Republica Moldova. In: *Technical - Scientific Conference of Students and Doctoral Students*, December 08-10, Chisinau, 2011, Part II, – pp. 115-118. ISBN: 978-9975-45-208-3.
  58. SANDULACHI, E., TATAROV, P. Study quality of walnut oil *Juglans regia* L. In: *Proceedings of International Conference „Modern Technologies in the Food Industry – 2012”*, Chisinau, 2012. V.2, – pp. 273-278. ISBN: 978-9975-80-646-6
  59. SANDULACHI, E., TATAROV, P. Photometric color index of walnut oil. In: *Proceedings of International Conference „Modern Technologies in the Food Industry – 2014”*, Chișinău, 2014, – pp. 281-286. ISSN: 978-9975-80-840-8.
  60. GROSU, C. Proteinele miezului și șrotului de nucă (*Juglans regia* L.). In: *Meridian ingineresc*, Chișinău, 2015 (1), – pp. 79-81. ISSN: 1683-853X.
  61. GROSU, C., BOAGHI, E., DESEATNICOVA, O., REȘITCA, V. Profilul calitativ al aminoacizilor miezului și șrotului de nuci. In: *Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*. Vol. II. UTM. Chișinău. 15-17 noiembrie. 2012, – pp. 57-58. ISBN: 978-9975-45-251-9.
  62. GROSU, C., BOAGHI, E., DESEATNICOVA, O., REȘITCA, V., RUBȚOV, S. Microbiological analysis of walnut oil cake. In: *Papers of the International Symposium EuroAliment – 2013*. Dunarea de Jos University, 3-5 October 2013, Galați, Romania, – pp. 146. ISSN: 1843-5114
  63. GROSU, C., BOAGHI, E., PALADI, D., DESEATNICOVA, O., REȘITCA, V. Prospects of using walnut oil cake in food industry. In: *Proceedings of International conference „Modern technologies in the food industry – 2012”*. Technical University of Moldova, 1 - 3 November 2012, Volume I. – pp. 362-365. ISBN: 978-9975-80- 645-9
  64. GROSU, C., BOAGHI, E., REȘITCA, V., DESEATNICOVA, O. Influence of drying process on walnut oil cake oxidative and microbiological stability. In: *The Annals of the 79th scientific conference of the young scientists, PhD and students “Scientific achievements of young scientists for solving problems of nutrition humanity in the XXI century”*, National University for Food Technologies, 15-16 April 2013. Kiev, Ukraine, – pp. 21.
  65. SANDULACHI, E. Șrotul de nuci și potențialul lui de utilizare la obținerea produselor funcționale. In: *Meridian Ingineresc* (3), 2017, – pp. 67-70. ISSN: 1683-853X
  66. GHENDOV-MOȘANU A., BANTEA-ZAGAREANU V., TATAROV P. Utilizarea făinii de șrot de nuci (*Juglans regia* L.) la fabricarea biscuiților de tip amaretti. In: *Meridian Ingineresc*, 2016 (3), – pp. 62-65. ISSN: 1683-853X
  67. GROSU, C. *Valorificarea șrotului de nuci și obținerea produselor de cofetărie: tz. dr. în tehnică*. Chișinău, 2016.
  68. GROSU, C. Halva din nuci (*Juglans regia* L.). In: *Meridian ingineresc*, 2014 (4), –pp. 61-63. ISSN: 1683-853X.

69. GROSU, C., BOAGHI, E. DESEATNICOV, O. Possibilities of walnut oil cake use in pasta supplementation. In: *Papers of the International Symposium EuroAliment – 2015*, Dunarea de Jos University, 24-26 September 2015, Galați, Romania. ISSN: 1843-5114
70. POPOVICI, C., BAERLE, A., TATAROV, P. Innovation strategies to walnut milk production. In: *Proceedings of International Conference Modern Technologies in the Food Industry*, Chisinau, 2016, – pp. 256. ISBN: 978-9975-87-138-9.
71. POPOVICI, C., TATAROV, P. Evolution of fatty acids and peroxydes content in walnut oil (*Juglans regia* L.) during storage. In: *Meridian Ingineresc*, Chisinau, 2014 (4), – pp.46-50. ISSN: 1683-853X
72. BOAGHI, E., POPOVICI, C., DESEATNICOVA, O. Can we use the walnut (*Juglans regia* L.) oil for the production of mayonnaise? In: *The Annals of the 78 scientific conference of the young scientists, PhD and students “Scientific achievements of young scientists for solving problems of nutrition humanity in the XXI century”*, National University for Food Technologies, 2012. Kiev, Ukraine, – pp. 293.
73. MIELE, N.A. et al. Effect of meal accompaniments on the acceptability of a walnut oil-enriched mayonnaise with and without a health claim. In: *J. Food Quality and Preference*, vol.21, 2010, – pp. 470-477. ISSN: 0950-3293
74. POPOVICI, C. Evaluation of antioxidant profile of cold pressed walnut oil (*Juglans regia* L.). In: *Technical - Scientific Conference of Collaborators, Doctoral Students and Students, dedicated to the 50th Anniversary of T.U.M.*, October 20-21, Chisinau, 2014. Part II, – pp.56-59. ISBN: 978-9975-45-382-0.
75. **RADU, O.**, DIMOVA, O., POPOVICI, C., BAERLE, A. Carotene stability in the oil composition based on walnut oil (*Juglans regia* L.). In: *International scientific conference of young scientist and students*, April 5-6, Kiev, 2017, – pp. 393.
76. BAERLE, A., POPOVICI, C., **RADU, O.**, TATAROV, P. Effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of cold pressed walnut oil. In: *Journal of Food and Packaging Science, Technique and Technologies*, Year V, №9, Plovdiv, 2016, – pp. 19-25. ISSN: 1314-7773
77. **RADU O.** The study of walnut oil (*Juglans regia* L.) oxidative stabilization by saturated fatty acids. In: *Conference of Modern Technologies in the Food Industry*, October 18-20, Chisinau, 2018, – pp.272-275. ISBN: 978-9975-87-428-1
78. **RADU O.**, BAERLE A., TATAROV P., POPOVICI C. Aggregative stability of model emulsions containing walnut oil (*Juglans regia* L.). In: *Conference of Modern Technologies in the Food Industry*, October 18-20, Chisinau, 2018, – pp. 230-231. ISBN: 978-9975-87-428-1
79. POPOVICI C., BAERLE A., **RADU O.**, TATAROV P. Radical Scavenging Capacity of Walnut Oil: Effect of some Antioxidants on Storage Period. In: *International scientific conference of young scientist and students*, April 13-14, Kyiv, NUFT, 2016, Part I – pp. 339.
80. **RADU O.**, BAERLE A., ROȘCA I. Particularitățile spectrale ale uleiurilor vegetale fortificate cu substanțe biologice active naturale. In: *Technical - Scientific Conference of*

*Collaborators, Doctoral Students and Students, dedicated to the 50th Anniversary of T.U.M.,* October 20-21, Chisinau 2014. Part II, – pp.73-76. ISBN: 978-9975-45-382-0

81. Legea culturilor nucifere: nr. 658 din 29 octombrie 1999. In: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*. 1999, nr. 153-155, art. 749.
82. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova cu privire la măsurile pentru susținerea dezvoltării culturilor nucifere: nr.189 din 05 martie 2001. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*. 2001, nr. 27-28, art. 219.
83. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova cu privire la plantarea fâșiilor de nuci de-a lungul drumurilor publice: nr.1300 din 13 noiembrie 2006. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*. 2006, nr. 181-183, art. 1398.
84. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova cu privire la aprobarea Reglementării tehnice „Fructe de culturi nucifere. Cerințe de calitate și comercializare”: nr.174 din 02 martie 2009. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*. 2009, nr. 55-56, art. 241.
85. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova cu privire la crearea Consiliului național pentru coordonarea activităților de promovare a culturilor nucifere: nr.974 din 01 septembrie 2006. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*. 2006, nr. 138-141, art. 1054.
86. MOODLEY, R. et al. Elemental composition and chemical characteristics of five edible nuts. In: *J Environ Sci. Health B.*, 42(5), 2007, – pp. 585-591. ISSN: 1093-4529
87. TATAROV, P. Physicochemical changes of walnut oil (*Juglans Regia L.*).
88. TAHA, N.A., AL-WADAAN, M.A. *Utility and importance of walnut, Juglans regia Linn: A review*. African Journal of Microbiology Research Vol. 5(32), 2011, – pp. 5796-5805. ISSN: 1996-0808.
89. ATHAR, M., NASIR, S.M. *Taxonomic perspective of plant species yielding vegetable oils used in cosmetics and skin care products*. African Journal of Biotechnology Vol. 4 (1), 2005, – pp. 36-44. ISSN: 1684–5315.
90. JENAC, A. et al. Caracteristica CO<sub>2</sub> - extractului din fărâmituri de miez de nucă. In: *Akados*, nr.4, Chișinău, 2013, – pp. 82-87. ISSN: 1857-0461
91. ENIG, M.G. *Know your Fats*. Maryland, USA: Bethesda Press, 2005, – 249 p.
92. MAHAN, L.K, ESCOTT-STUMP, S. *Food, Nutrition & Diet Therapy*. 10th ed. Philadelphia, PA: W.B. Saunders, Co., 2000, – 1194 p.
93. TATAROV, P., SANDULACHI, E. *Chimia produselor alimentare, Ciclul de prelegeri, Partea II*. Chișinău: „Tehnica-UTM”, 2008, – 129 p.
94. CAPCANARI, T. *Tehnologii de obținere a emulsiilor alimentare din amestec de uleiuri de floarea-soarelui și semințe de struguri*: tz. dr. în tehnică. Chișinău, 2012.
95. UZUNOVA, G., PERIFANOVA-NEMSKA, M., STOJANOVA, M., GANDEV, St. Chemical composition of walnut oil from fruits on different years old branches. In: *Bulg. J. Agric. Sci.*, 21, 2015, – pp. 494–497. ISSN: 1310-0351
96. MOIGRADEAN D., POIANA M., ALDA L., GOGOASA I. Quantitative identification of fatty acids from walnut and coconut oils using GC-MS method. In: *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 2013, 19 (4), – pp. 459-463. ISSN: 2068-9551

97. BEARE-ROGERS, J.L., DIEFFENBACHER, A., HOLM, J. V. Lexicon of lipid nutrition. (IUPAC Technical Report.) In: *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 73, No. 4, 2001, – pp. 685–744. ISSN: 0033-4545
98. BIBUS, D., LANDS, B. Balancing proportions of competing omega-3 and omega-6 highly unsaturated fatty acids (HUFA) in tissue lipids. In: *Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, Vol.99, 2015, – pp. 19-23. ISSN: 0952-3278
99. ANDERSON, B, Ma, D.W. Are all n-3 polyunsaturated fatty acids created equal? In: *Lipids in Health and Disease*, 8 (33), 2009. [quoted 13.06.2018] Available: <https://doi.org/10.1186/1476-511X-8-33>
100. DOROBANȚU, P. Analize chimice ale unor uleiuri comerciale tip amestec și importanța lor în alimentație. În: *Agronomie*, Vol. 51. Iași, 2010, – pp. 391-396. ISSN: 0249-5627
101. DRAGAN, V. *Compoziția chimică a uleiurilor și grasimilor*. Timișoara: Banatul, 2011.
102. BANU C. *Procesarea materiilor prime alimentare și pierderile de substanțe biologice active*. Chișinău: Tehnica-UTM, 2003. – 152 p. ISBN: 9975-63-192-4
103. MUSTEAȚĂ, Gr., ZGARDAN, D. *Biochimie*. Chișinău: MS LOGO, 2016. – 360 p. ISBN: 978-9975-4275-7-9
104. POPOVICI, C. *Metode moderne de analiză a uleiurilor vegetale. Îndrumar metodic*. Chișinău: Tehnica-UTM, 2016, – 59 p. ISBN: 978-9975-45-460-5
105. ДОРОНИН, А. и др. *Функциональные пищевые продукты. Введение в технологию*. Москва: ДеЛи принт, 2009, – 288 с. ISBN: 978-5- 94343-178-4
106. CARTOFEANU, Ș., MUSTAȚĂ, G., TATAROV, P. *Bioantioxidanții în materie primă vegetală și aprecierea metodelor de stabilizare a lor în produse*. Chișinău: Tehnica-UTM, 1996.
107. CIOBANU, D. *Chimia produselor alimentare*. Chișinău: Tehnica-Info, 2002. – 357 p. ISBN: 9975-63-155-X
108. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova pentru aprobarea Regulamentului sanitar privind aditivii alimentari: nr. 229 din 29.03.2013. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*. 2013, nr. 69-74, art 283.
109. КОВАЛЕВА, О. *Салатное масло*. RU 2316221 C2, 2008.
110. CREWS, C., HOUGH, P., GODWARD, J. Study of the main constituents of some authentic walnut oils. In: *J. Agric. Food Chem.* 53, 2005, – pp. 4853-4860. ISSN: 0021-8561
111. DESEATNICOV, O., STURZA, R., POPOVICI, C., SUHODOL, N., CAPCANARI, T. *Maioneză*. Brevet de invenție. 317 MD: A23L 1/24. Cererea depusă 10.09.2010, BOPI nr. 1/2011.
112. GHENDOV-MOȘANU, A. Utilizarea coloranților naturali în industria alimentară. In: *Meridian ingineresc*, nr. 3. 2017, – pp. 26-35. ISSN: 1683-853X
113. *Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации*. Методические рекомендации: МР 2.3.1.2432-08. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009, – 36 с. ISBN: 978-5-7508-0825-0

114. MERCADANTE, A.Z. et al. *Carotenoids handbook*. Boston: Birkhäuser Verlag, 2004. ISBN: 978-3-0348-7836-4
115. PAIVA, S.A, RUSSELL, R.M. Beta-carotene and other carotenoids as antioxidants. In: *J Am Coll Nutr*, 1999, – pp. 426-433. ISSN: 1541-1087
116. PÉREZ-GÁLVEZ, A., VIERA, I., ROCA, M. Carotenoids and Chlorophylls as Antioxidants. In: *Antioxidants* [online]. 2020, 9(6), 505 [citat 30.06.2020]. ISSN: 2076-3921. Disponibil: DOI: 10.3390/antiox9060505
117. TRABER, M.G., STEVENS, J.F. Vitamins C and E: Beneficial effects from a mechanistic perspective. In: *Free Radical Biology and Medicine*. Volume 51, Issue 5, 2011, – pp. 1000-1013. ISSN: 0891-5849
118. ПРОХОРОВА, Л.Т., АЮКОВА, Т.П., ДОВГАЛЮК, И.В., ЛИСИЦЫНА, И.А. Влияние некоторых добавок на показатели окисленности подсолнечного масла. В: *Вестник всероссийского научно-исследовательского института жиров*. Санкт-Петербург, 2016, – pp. 13-18. ISSN: 2303-9124.
119. *Health Canada: Chemical Substance - Ascorbyl palmitate*. ©2016. [citat 05.11.2018] Disponibil: [www.hc-sc.gc.ca](http://www.hc-sc.gc.ca)
120. CODEX-STAN 19 – 1981. *Codex standard for edible fats and oils not covered by individual standards*. Amendment, 2013.
121. CHANDAN, K. SAVITA, K., SASHWATI, R. Tocotrienols: Vitamin E beyond tocopherols. In: *Life Sciences*. Volume 78, Issue 18, 2006, – pp. 2088-2098. ISSN: 0024-3205
122. МАКАРОВА, В.Г., ЯКУШЕВА, Е.Н., ШУМСКИЙ, В.В. Дозозависимое влияние альфа-токоферола ацетата на показатели перекисного окисления липидов в эксперименте. В: *Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова*, 2007. ISSN: 0204-3475
123. KAMAL-ELDIN A. Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. In: *Eur J. Lipid Sci Technol*, 108, 2006, – pp. 1051-1061. ISSN: 1438-7697
124. SHERWIN, E.R. Antioxidants for Vegetable Oils. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* v. 53. № 6, 2007, – pp. 430-436. ISSN: 0003-021X
125. BELITZ, H.D., GROSCH, W., SCHIEBERLE, P. *Food Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 2009, – 1070 p. ISBN: 978-3-540-69934-7
126. HĂDĂRUGĂ, D.I. *Aditivi alimentari. Note de curs*, Electronic Release, 2011. [citat 16.11.2018] Disponibil: <http://www.chem.utt.ro>
127. ГОСТ 31647-2012. *Масло пальмовое рафинированное дезодорированное для пищевой промышленности. Технические условия*. Дата введения: 2013-07-01. Опубл.: Москва, Стандартинформ, 2013, – 20 p.
128. ZAMAN, W., ISSARA, U., FEBRIANTO, N. Fatty acid composition, rheological properties and crystal formation of rambutan fat and cocoa butter. In: *International Food Research Journal*, 2014, – pp.1019-1023. ISSN: 2231-7546

129. СТЕПАНОВА, Л. *Справочник технолога молочного производства. Технология и рецептуры. Том 2: Масло коровье и комбинированное.* СПб.: ГИОРД, 2003. – 336 с. ISBN: 5-901065-19-0.
130. HASLER, C.M. *Regulation of functional foods and nutraceuticals: a global perspective.* Pub: Wiley-Blackwell; 1st edition, 2005, – 432 p. ISBN: 978-0-813-81177-2
131. BAGCHI, D. *Nutraceutical and Functional Food Regulations in the United States and Around the World.* Pub: Academic Press, 2014, – 592 p. ISBN: 978-0-124-05870-5
132. SMITH, J., CHARTER, E. *Functional Food Product Development.* Pub: Blackwell Publishing Ltd, 2010, – 528 p. ISBN: 978-1-405-17876-1
133. SHI, J. *Functional food ingredients and nutraceuticals: processing technologies.* Pub: CRC Press, 2<sup>nd</sup> edition, 2015, – 679 p. ISBN: 978-1-482-24064-1
134. WILDMAN, R. *Handbook of nutraceuticals and functional foods.* Pub: CRC Press, 2<sup>nd</sup> edition, 2006, – 560 p. ISBN: 978-0-849-36409-9
135. SHI, J., MAZZA, G., MAGUER, M. *Functional foods: biochemical and processing aspects.* Pub: CRC Press, Vol.2, 2002, – 428 p. ISBN: 978-1-566-76902-0
136. SHETTY, K., PALIYATH, G., POMETTO, A.L., LEVIN, R.E. *Functional foods and biotechnology.* Pub: CRC Press, 2019, – 670 p. ISBN: 978-0-367-39029-7
137. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova cu privire la aprobarea Reglementării tehnice: „Uleiuri vegetale comestibile”: nr.434 din 27 mai 2010. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, 2010, nr. 87-90, art. 510.
138. GUNSTONE, F. *Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses.* Pub: Wiley-Blackwell, 2<sup>nd</sup> edition, Oxford, 2011, – 376 p. ISBN: 978-1-444-33991-8
139. САВЕЛЬБЕВ, И. *Разработка и исследование технологии функционального сливочно-растительного спреда с использованием эмульгаторов комплексных свойств.* Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Кемерово, 2010.
140. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova cu privire la aprobarea Reglementării tehnice: „Produse pe bază de grăsimi vegetale”: nr. 16 din 19 ianuarie 2009. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, 2009, nr. 16-18, art 51.
141. ЛОСЕВА, А. *Разработка и исследование технологии сливочно-растительного спреда с антиоксидантными свойствами.* Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Кемерово, 2006.
142. МАМОНТОВ, А. *Разработка молочно-жировых композиций для спредов из устойчивого к окислению в процессе транспортировки сырья.* Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Улан-Удэ, 2016.
143. ELMALEN, D. *Olive oil butter.* US 6113971 A, 2000.
144. ГРИГОРЬЕВА, В.Н., ЛИСИЦЫН, А.Н. Смеси растительных масел - биологически полноценные продукты. В: *Масложировая промышленность*, 2005, – pp. 9-10. ISSN: 0025-4649
145. BLAUDEL, F., MURPHY, M., BYRNE, C. *Spread.* US 5536523 A, 1996.

146. NIELSEN, M., OLSEN, P., ROKKEDAHL, K., THORNING, P. *A butter-like dairy spread and method for production*. EP 1688044 B1, 2012.
147. LANE, R., WILES, R. *Process for preparing a butter-like spread*. Dairy Crest Limited, EP 0106620 B2, 2002.
148. SEGOVIA G., BELLO A., MONZÓ M., BOIX C., SANCHIS D.LLOBELL, CASTELLÓ O. *Emulsified spread based on olive oil and/or other vegetable oils and method for preparing it*. WO 2010076318 A1, 2010.
149. TADROS, T.F. *Colloids in agrochemicals: colloids and interface science. Volume 5*. Pub: Wiley-VCH, Weinheim, 2009, – 284 p. ISBN: 978-3-527-31465-2
150. STURZA, R., CURCHI, D. Contributions to the oil-in-water food emulsions researches. In: *Annals of West University of Timisoara, Serie Chemistry* 12 (1), 2003. ISSN: 1841-3307
151. TADROS, T.F. *Self-Organized Surfactant Structures*. Pub: Wiley-VCH, Weinheim, 2010, – 259 p. ISBN: 978-3-527-31990-9
152. PLATIKANOV, D., EKSEROVA, D.R. *Highlights in colloid science*. Pub: Wiley-VCH, 2008, – 328 p. ISBN: 978-3-527-32037-0
153. GOODWIN, J. *Colloids and interfaces with surfactants and polymers: an introduction*. 2<sup>nd</sup> edition. Pub: John Wiley and Sons, Chichester, 2004, – 285 p. ISBN: 978-0-470-84143-5
154. COSGROVE, T. *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*. Pub: Wiley-Blackwell, 2010, –394 p. ISBN: 978-1-444-32020-6
155. CHANAMAI, R. Creaming stability of flocculated monodisperse oil-in-water emulsions. In: *J. Colloid Int. Sci*, 225, 2000, – pp. 214-218. ISSN: 1095-7103
156. CHANTRAPORNCHAI, W., CLYDESDALE, F., MCCLEMENTS, D.J. Influence of flocculation on optical properties of emulsions. In: *J. Food Sci.* 66, 2001, – pp. 464-469. ISSN: 0022-1147
157. KIOKIAS, S., DIMAKOU, C., OREOPPOULOU, V. Effect of heat treatment and droplet size on the oxidative stability of whey protein emulsions. In: *Food Chemistry*, 105, 2007, – pp. 94-100. ISSN: 0308-8146
158. SORENSEN, A.D.M., BARON, C.P., LET, M.B. Homogenization conditions affect the oxidative stability of fish oil enriched milk emulsions: Oxidation linked to changes in protein composition at the oil-water interface. In: *J.Agric. Food Chem*, 55 (5), 2007. – pp.1781-1789. ISSN: 0021-8561
159. GRIFFITHS, A.D, TAWFIK, DS. Miniaturising the laboratory in emulsion droplets. In: *Trends in Biotechnol.* 30 (10), 2006, – pp.1-8. ISSN: 0167-7799
160. FLAVIA, M. M. *Cercetări privind modificările organoleptice și fizico-chimice în timpul depozitării grăsimilor de origine animală*. Rezumat al tezei de doctorat. Cluj-Napoca, 2010.
161. JIAO, J., RHODES, D., BURGESS D. Multiple emulsion stability: pressure balance and interfacial film strength. In: *J Colloid Interface Sci.* 2002, – pp. 444-450. ISSN: 1095-7103
162. KIYOTAKA SATO, GREEN N.L., ROUSSEAU D. *Crystallization of Lipids: Fundamentals and Applications in Food, Cosmetics, and Pharmaceuticals*. Pub: Wiley Blackwell, 2018, – 493 p. ISBN:978-1-118-59392-9

163. **RADU O.**, MIJA N. Tehnici de determinare a lecitinei din gălbenuș de ouă, utilizarea tehnologică a lecitinei. In: *Technical - Scientific Conference of Collaborators, Doctoral Students and Students*, November 15-23, Chisinau 2013. Part II, – pp. 61-64. ISBN: 978-9975-45-312-7.
164. VARELIS, P., MELTON, L., SHAHIDI, F. *Encyclopedia of Food Chemistry*. Pub: Elsevier, 2019, – 2194 p. ISBN: 978-0128-14-026-0
165. RIVAS, J., SCHNEIDER, Y., ROHM, H. Effect of emulsifier type on physicochemical properties of water in oil emulsions for confectionery applications. In: *International Journal of Food Science & Technology*, 51, 4, 2016, – pp. 1026-1033. ISSN:1365-2621
166. *Порошковые лецитины в производстве спредов*. © 2013 Спецификации для пищевых добавок и рецептуры. [цитата от 02.03.2018] Доступно: <http://specin.ru/lecitin/136.htm>
167. ГОСТ 32874-2014: *Орехи грецкие. Технические условия*. Дата введения: 2016-01-01. Опубл.: Москва, Стандартинформ, 2015.
168. ГОСТ 16833-2014: *Ядро ореха грецкого. Технические условия*. Дата введения: 2016-01-01. Опубл.: Москва, Стандартинформ, 2019.
169. Codex Alimentarius. *Codex standard for named vegetable oils*. CX-STAN 210 – 1999. FAO and WHO, 2001, Vol.8, – p.11-25.
170. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova cu privire la aprobarea Cerințelor de calitate pentru lapte și produsele lactate: nr. 158 din 07.03.2019. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, 2019, nr. 111-118, art. 218.
171. ГОСТ 31451-2013. *Сливки питьевые. Технические условия*. Дата введения: 2014-07-01. Опубл.: Москва, Стандартинформ, 2014.
172. ГОСТ 32261-2013. *Масло сливочное. Технические условия*. Дата введения: 2015-07-01. Опубл.: Москва, Стандартинформ, 2015.
173. ГОСТ 31450-2013. *Молоко питьевое. Технические условия*. Дата введения 2014-07-01. Опубл.: Москва, Стандартинформ, 2014.
174. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova cu privire la aprobarea Cerințelor de calitate și comercializare pentru fructe și legume proaspete: nr. 929 din 31.12.2009. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, 2010, nr. 5-7, art. 26.
175. ГОСТ Р 51782-2001. *Морковь столовая свежая, реализуемая в розничной торговой сети*. Технические условия. Дата введения: 2002-07-01. Опубл.: Москва, ИПК Издательство стандартов, 2001.
176. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova cu privire la aprobarea Reglementării tehnice „Cafea. Extracte de cafea și de cicoare. Ceaiuri și produse de ceai”: nr. 206 din 11.03.2009. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, 2009, nr. 57-58, art. 256.
177. ГОСТ 1939-90. Чай зеленый байховый фасованный. Технические условия. Дата введения: 1991-04-30. Опубл.: Москва, Стандартинформ, 2009.
178. ГОСТ 18848-73. *Масла растительные. Показатели качества*. Термины и определения. Дата введения: 1974-06-30. Опубл.: Москва, Стандартинформ, 2005, – pp.5.



179. CODEX STAN 86-1981. Standard for Cocoa Butter. Amendment, 2017, – pp. 2.
180. ГОСТ Р 55517-2013. *Добавки пищевые. Антиокислители пищевых продуктов. Термины и определения. Дата введения: 2014-04-01. Оpubл.: Москва, Стандартинформ, 2014.*
181. ГОСТ 7580-91 *Кислота олеиновая техническая. Технические условия. Дата введения: 1992-01-01. Оpubл.: Москва, Издательство стандартов, 1992, – pp. 8.*
182. ГОСТ 2874-82: *Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством*
183. ГОСТ Р 51483-99. *Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме. Дата введения: 2001-01-01. Оpubл.: Москва, Стандартинформ, 2008.*
184. SEPPANEN-LAAKSO, T., LAAKSO, I., HILTUNEN, R. Analysis of fatty acids by gas chromatography, and its relevance to research on health and nutrition. In: *Analytica Chimica Acta*, Volume 465, Issues 1–2, 2002, – pp. 39-62. ISSN: 0003-2670
185. ГОСТ 33441-2015. *Масла растительные. Определение показателей качества и безопасности методом спектроскопии в ближней инфракрасной области. Дата введения: 2017-01-01. Оpubл.: Москва, Стандартинформ, 2017.*
186. ПРЕЧ Э., БЮЛЬМАНН Ф., АФФОЛЬТЕР К. *Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Москва: Мир, 2006, – 439 с. ISBN: 978-5947-74-572-0*
187. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova cu privire la aprobarea Metodologiei de analiză și evaluare calitativă a laptelui și a produselor lactate: nr. 1459 din 30.12.2016. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, 2017, nr. 50-59, art. 115.
188. ГОСТ Р 52179-2003 *Маргарины, жиры для кулинарии, кондитерской, хлебопекарной и молочной промышленности. Правила приемки и методы контроля (с поправками). Дата введения: 2005-01-01. Оpubл.: Москва, Стандартинформ, 2010.*
189. ГОСТ 3626-73. *Молоко и молочные продукты. Методы определения влаги и сухого вещества. Дата введения: 1974-07-01. Оpubл.: Москва, Стандартинформ, 2009.*
190. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. *Method Cd 3d-63. Acid Value of Fats and Oils.* Champaign: AOCS Press, 2017. ISBN: 978-1630-67-060-3
191. ГОСТ 3624-92. *Молоко и молочные продукты. Титриметрические методы определения кислотности. Дата введения: 1994-01-01. Оpubл.: Москва, Стандартинформ, 2004.*
192. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. *Method Cd 8-53. Peroxid value.* Champaign: AOCS Press, 2003. ISBN: 978-0935-31-597-4
193. ГОСТ 26593-85. *Масла растительные. Метод измерения перекисного числа. Дата введения: 1986-01-01. Оpubл.: Москва, Стандартинформ, 2001, – pp. 5.*

194. Official Methods and Recommended Practicles of the American Oil Chemists' Society. *Method Cd 18-90. p-Anisidine Value*. Champaign: AOCS Press, 2004. ISBN: ISBN: 978-1-630670-60-3
195. ГОСТ 31756-2012 (ISO 6885:2006). *Жиры и масла животные и растительные. Определение анизидинового числа*. Дата введения: 2013-07-01. Оpubл.: Москва, Стандартинформ, 2013.
196. SM EN ISO 6886:2016. *Grăsimi și uleiuri de origine animală și vegetală. Determinarea stabilității la oxidare (încercare de oxidare accelerată)*. Data intrării în vigoare: 22.08.2016
197. GAURAV, S., WENCHENG, W., EDUL, N.D. The CIEDE2000 Color-Difference Formula: Implementation Notes, Supplementary Test Data, and Mathematical Observations. In: *COLOR research and application*, 2004, – pp. 21-30. ISSN:1520-6378
198. SM ISO 4831:2010. *Microbiologia alimentelor și furajelor. Metoda orizontală pentru detectarea și enumerarea bacteriilor coliforme. Tehnica numărului cel mai probabil*. Data intrării în vigoare: 12.07.2010.
199. ГОСТ 30518-97. *Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества бактерий группы кишечных палочек (колиформных бактерий)*. Дата введения 1994-01-01. Оpubл.: Москва, Стандартинформ, 2002.
200. SM EN ISO 4833-1:2014 *Microbiologia lanțului alimentar. Metoda orizontală pentru enumerarea microorganismelor. Partea 1: Tehnica de numărare a coloniilor la 30°C prin metoda turnării în plăci*. Data intrării în vigoare: 01.07.2014.
201. ГОСТ 30705-2000. *Продукты молочные для детского питания. Метод определения общего количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов*. Дата введения 2002-02-01. Оpubл.: Москва, Стандартинформ, 2008.
202. ГОСТ 10444.12-2013. *Микробиология пищевых продуктов и кормов для животных. Методы выявления и подсчета количества дрожжей и плесневых грибов*. Дата введения 2015-07-01. Оpubл.: Москва, Стандартинформ, 2014.
203. BOX, G., HUNTER, J.S., HUNTER, W.G. *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery*. Wiley-Interscience; 2nd edition, 2005. ISBN-13: 978-0471718130
204. DHOOT, AS, NAHA, A, PRIYA, J, XALXO, N. Phase diagrams for three component mixtures in pharmaceuticals and its applications. In: *J Young Pharm.*, 10 (2), 2018. – pp.132-137. ISSN: 0975-1505
205. КОРНЕЕВ, В.В., ГАРЕЕВ, А.Ф., ВАСЮТИН, С.В. *Базы данных. Интеллектуальная обработка информации*. М.: Нолидж, 2000. – 352 с. ISBN: 5-89251-089-1
206. LABUCKAS, D., MAESTRI, D., LAMARQUE, A. Effect of different oil extraction methods on proximate composition and protein characteristics of walnut (*Juglans regia L.*) flour. In: *J. of Food Science & Technology*, 59, 1, 2014, – pp. 794-799. ISSN: 2472-6419
207. RADU, O. The statistical analysis of walnuts lot quality. In: *Technical - Scientific Conference of Collaborators, Doctoral Students and Students*, March 26-29, 2019. Chisinau, 2019, Part I, – pp. 511-512. ISBN: 978-9975-45-587-9.

208. COATES, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*, 2006, – pp. 1-23. ISBN: 978-0471-97-670-7
209. РАДУ, О., РОШКА, И. Оценка подлинности и качества масла грецкого ореха методом инфракрасной спектроскопии. In: *International scientific conference of young scientist and students*, April 28-29, Mogilev, 2016, – pp.238-239. ISBN: 978-985-6985-60-0
210. САНДУ, М. *Определение каротиноидов и хлорофилла в натуральном мыле с растительными добавками*. Дипломная работа. Томск, 2017.
211. ПИСАРЕВ, Д. И., НОВИКОВ, О. О., РОМАНОВА, Т. А. Разработка экспресс-метода определения каротиноидов в сырье растительного происхождения. В: *Научные ведомости БелГУ, серия Медицина, Фармация, № 22 (93)*, 2010, – pp. 119-122. ISSN: 2075-4728
212. POPOVICI, V., RADU, O., HUBENIA, V., COVALIOV, E., CAPCANARI, T., POPOVICI, C. Physico-chemical and sensory properties of functional confectionery products with Rosa Canina powder. In: *Ukrainian Food Journal*, Volume 8, Issue 4, 2019, – pp.815-827. ISSN: 2313–5891 (online) // ISSN: 2304–974X (print)
213. RADU, O. Peculiarities of walnut oil state in some food emulsions. In: *Journal of Engineering Science*. VOL. XXVII, no. 1, 2020, – pp. 69 - 74. pISSN: 2587-3474
214. ТРИНЕЕВА, О. В. Методы анализа витамина Е. В: *Вестник ВГУ, серия: химия. Биология. Фармация*, 2013, – pp. 212-224. ISSN: 1609-0675
215. МАЛИНКИНА, О. Н., ПРОВОЗИНА, А. А., ШИПОВСКАЯ, А. Б. Оценка химического взаимодействия гидрохлорида хитозана с аскорбиновой кислотой методами ИК- и ЯМР- спектроскопии. В: *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*, Т. 14, вып. 3, 2014, – pp. 20-24. ISSN: 1816-9775
216. НЕЧАЕВ А.П., ТРАУБЕНБЕРГ С.Е., КОЧЕТКОВА А.А. *Пищевая химия*. СПб: Гиорд, 2007, – 640 с. ISBN: 5-98879-011-9.
217. РАДУ, О. Формирование перекисных соединений в масле грецкого ореха (*Juglans Regia L.*) в присутствии октилгаллата и воды. In: *International scientific and practical internet-conference «Biotechnology: experience, traditions and innovations»*, December 14-15, Kiev, 2016, – pp. 177-181.
218. *Oxidation stability of oils and fats – Rancimat method*. Metrohm, Application Bulletin 204/2e. © Metrohm AG 2010 – 2019 [citat 03.05.2018]. Disponibil: <https://www.metrohm.com/en>
219. KANICKY, J.R., SHAN, D.O. Effect of degree, type, and position of unsaturation on the pKa of long-chain fatty acids. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, – pp.201-207. ISSN: 1095-7103
220. ТЕРЕЩУК, Л.В., МАМОНТОВ, А.С., КРАЕВА К.В., СУББОТИНА, М.А. Оптимизация состава жировых композиций для спредов. В: *Техника и технология пищевых производств*, № 4. 2014, – pp. 63-71. ISSN: 2074-9414

221. LESHUKOV, K., KLIMOV, K., KUPRINA, O. Technology for butter enriched by polyunsaturated fatty acids. In: *Russian Journal of Agricultural and Socio-Economic Sciences*, No. 3 (3), 2012 – pp. 33-37. ISSN: 2226-1184
222. СКУРИХИН И.М. *Химический состав российских пищевых продуктов. Справочник.* М.: ДеЛи принт, 2002, – 359 с. ISBN: 5-94343-028-8
223. ГОСТ Р 52100-2003. *Спреды и смеси топленые. Общие технические условия.* Дата введения: 2004-07-01. Опубл.: Москва, Стандартинформ, 2008. – 23 р.
224. ТЕРЕЩУК, Л.В., МАМОНТОВ, А.С., СТАРОВОЙТОВА, К.В. Продукты фракционирования пальмового масла в производстве спредов. В: *Техника и технология пищевых производств*, № 3. 2014, – pp. 79-83. ISSN: 2074-9414
225. ВЫШЕМИРСКИЙ, Ф.А. *Масло из коровьего молока и комбинированное.* СПб: ГИОРД, 2004. – 720 с. ISBN: 5-901065-57-3
226. ВЫШЕМИРСКИЙ, Ф.А. Физическая структура и консистенция сливочного масла. В: *Сыростроение и маслоделие.* М.: АНО "Молочная промышленность", 2013, – pp. 53-56. ISSN: 2073-4018
227. **RADU, O.** Lecithin impact on the texture of emulsions based on walnut oil. In: *International scientific d practical internet-conference «Biotechnology: experience, traditions and innovations»*, Nov. 15, Kiev: NUFT, 2018, – pp. 73.
228. **RADU, O.,** POPESCU, L., TATAROV P., BAERLE, A. Procedeu de obținere a amestecului de grăsimi tartinabile pe bază de smântână dulce. Brevet de invenție, nr. 1281. Data publicării hotărârii de acordare a brevetului 2018.09.30. BOPI nr. 9/2018
229. ДОГАРЕВА, Н.Г. *Продукты из молочного сырья: учебное пособие. Ч.2.* Оренбург: ОГУ, 2008. – 130 с. ISBN: 978-5-7410-0718-1
230. WILLIAMS, C., BUTTRISS, J. *Improving the Fat Content of Foods.* Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2006, – 560 p. ISBN: 9781855739659
231. ARELLANO, M., NORTON, I.T., SMITH, P. *Specialty oils and fats food nutrition.* Woodhead Publishing, 2015, – 384 p. ISBN: 978-1-78242-376-8
232. BIRDI, K.S. *Surface and Colloid Chemistry: Principles and Applications.* Pub: CRC Press, 2009. ISBN: 9781420095036
233. **RADU, O.,** POPESCU, L., TATAROV P., BAERLE, A. Factors that determine the shelf life of a butter-like spread based on walnut oil. In: *Journal of Engineering Science.* Vol. XXVI, no. 3, 2019, – pp. 119 - 124. pISSN: 2587-3474

# **ANEXE**

## Schema tehnologică de obținere a extractelor uleioase de antioxidanți naturali

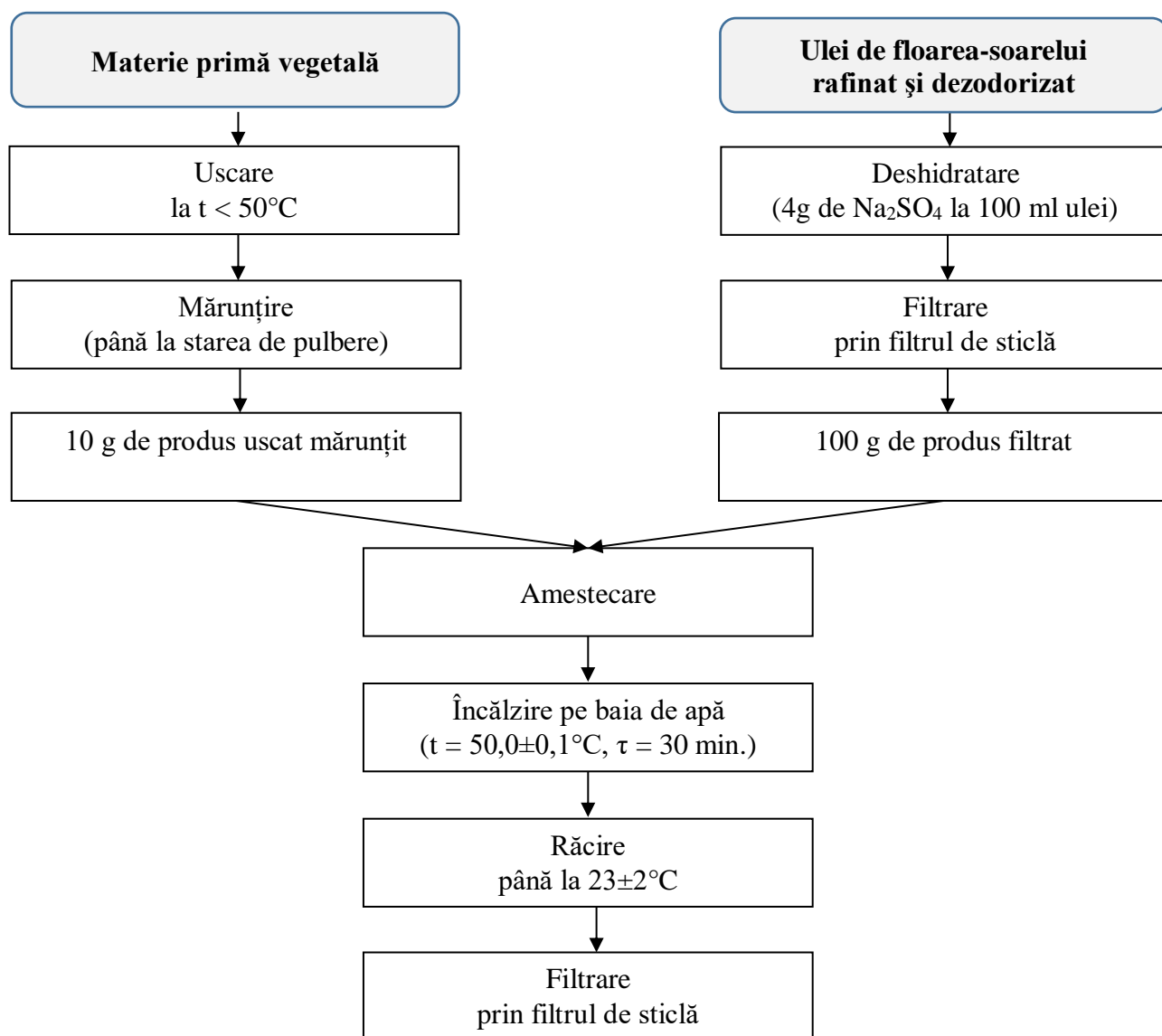


Fig.A.1.1. Schema tehnologică de obținere a extractelor uleioase de carotenoide și clorofile din diferite materii prime vegetale

Spectrele IR ale antioxidantilor sintetici

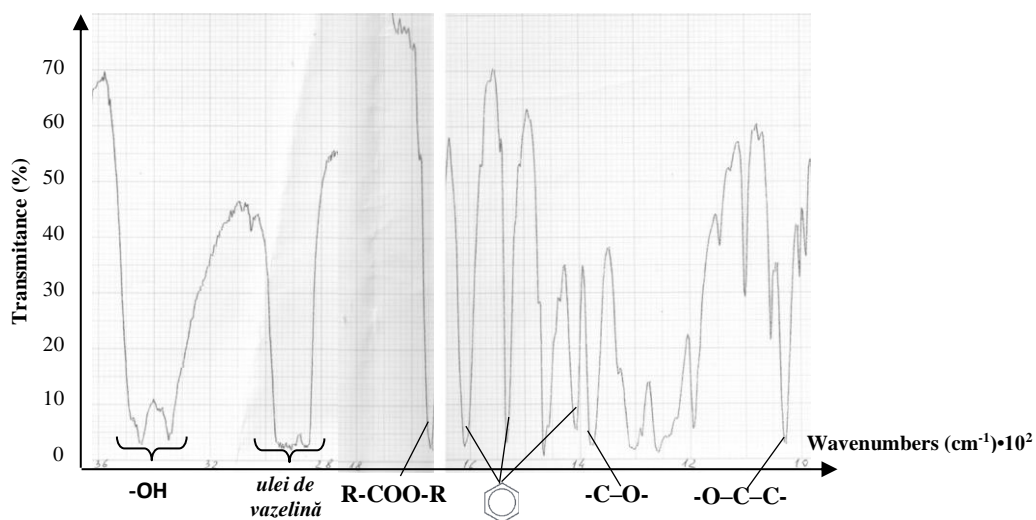


Fig. A.2.1. Fragmentele spectrului IR al galatului de octil

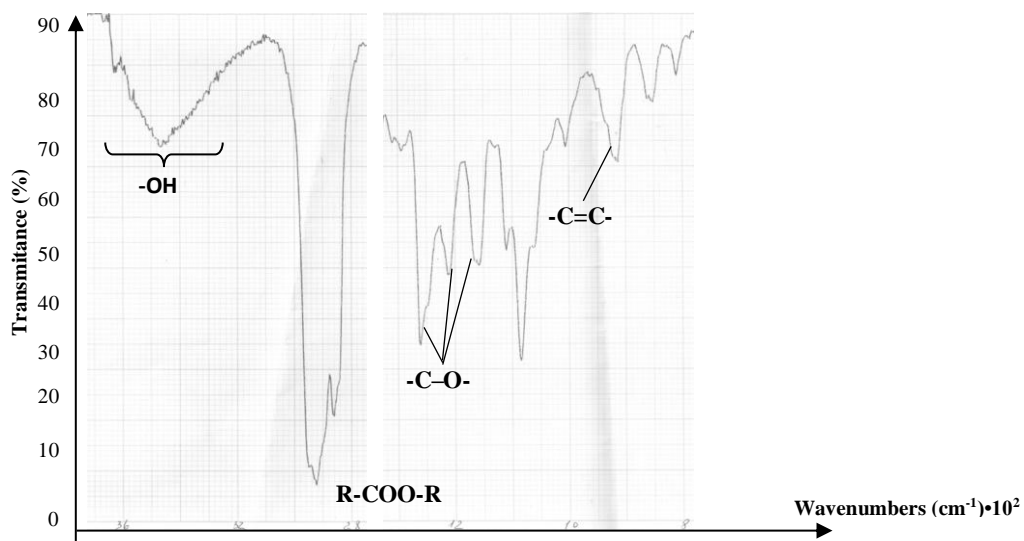


Fig. A.2.2. Fragmentele spectrului IR al DL- $\alpha$ -tocoferol

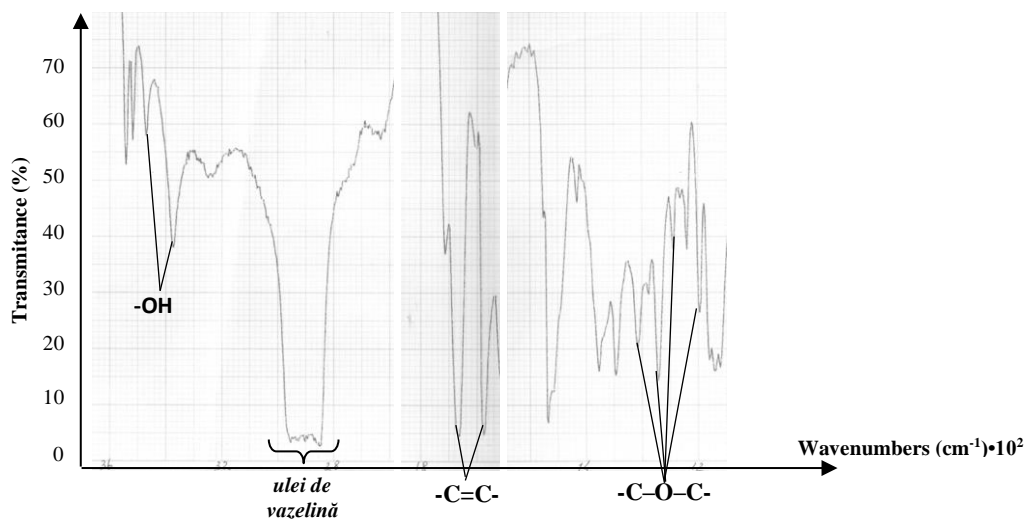


Fig. A.2.3. Fragmentele spectrului IR al palmitatului de acid ascorbic

### Calculul lungimii medii a lanțului carboxilic de acizi grași nesaturați

Au fost calculate lungimile medii ale lanțului carboxilic ( $L_{lc}$ ) al acizilor grași nesaturați (luând în considerare procentul de acid gras din totalul acizilor grași saturați), care intră în compozițiile de ulei de palmier [127] și unt de cacao [128]:

$$L_{lc} = \frac{\sum L_{lc,i} \times \omega_i}{100 \%},$$

unde:  $L_{lc,i}$  – numărul (proporțional cu lungimea) atomilor de carbon în lanțul acidului gras saturat;

$\omega_i$  – partea de masă a acidului.

$$\begin{aligned} L_{lc} \text{ (ulei de palmier)} &= (\% \text{ acid lauric} * 12 + \% \text{ acid miristic} * 14 + \% \text{ acid palmitic} * 16 + + \\ &\quad \% \text{ acid stearic} * 18 + \% \text{ acid arahic} * 20) / 100 = 0,06 + 0,35 + 13,83 + 1,72 + 0,20 = \\ &= 16,16 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_{lc} \text{ (unt de cacao)} &= (\% \text{ acid caprilic} * 8 + \% \text{ acid undecanoic} * 11 + \% \text{ acid lauric} * 12 + \\ &\quad + \% \text{ acid palmitic} * 16 + \% \text{ acid stearic} * 18) / 100 = 0,14 + 0,26 + 3,27 + 6,23 + 5,36 = \\ &= 15,25 \end{aligned}$$



### Calculul rețetelor spread-urilor amestecului de emulsii cu un conținut înalt de grăsime

S-a planificat calculul rețetei a 1000 kg de spread de 72,5% grăsime pe bază de unt și ulei de nucă cu raport diferit între lipidele vegetale și lactate:

- 1) lipide vegetale : lactate = 50 : 50 ( $S_{50}$ )
- 2) lipide vegetale : lactate = 40 : 60 ( $S_{60}$ )
- 3) lipide vegetale : lactate = 30 : 70 ( $S_{70}$ )
- 4) lipide vegetale : lactate = 20 : 80 ( $S_{80}$ )

Cantitatea de lipide vegetale (compoziția de ulei de nucă cu acid stearic în proporții de 85:15 [77], 99,6% grăsime [110]) în amestec a fost determinată conform formulei [129]:

$$m_{lv} = \frac{m_{an} \times G_{an} \times k_{lv}}{G_{lv}},$$

unde:  $m_{lv}$  – cantitatea de lipide vegetale în amestecul normalizat, kg;

$G_{lv}$  – conținutul de grăsime în lipidele vegetale, %;

$k_{lv}$  – partea de masă a lipidelor vegetale în amestecul normalizat;

$m_{an}$  – cantitatea amestecului normalizat, kg;

$G_{an}$  – conținutul de grăsime în amestecul normalizat, %.

$$1) m_{lv}(S_{50}) = \frac{1000 \times 72,5 \times 0,5}{99,6} = 364,0 \text{ (kg)} - \text{din care } 309,4 \text{ kg este ulei de nucă (85\%)}$$

$$2) m_{lv}(S_{60}) = \frac{1000 \times 72,5 \times 0,4}{99,6} = 291,2 \text{ (kg)} - \text{din care } 247,5 \text{ kg este ulei de nucă (85\%)}$$

$$3) m_{lv}(S_{70}) = \frac{1000 \times 72,5 \times 0,3}{99,6} = 218,4 \text{ (kg)} - \text{din care } 185,6 \text{ kg este ulei de nucă (85\%)}$$

$$4) m_{lv}(S_{80}) = \frac{1000 \times 72,5 \times 0,2}{99,6} = 145,6 \text{ (kg)} - \text{din care } 123,7 \text{ kg este ulei de nucă (85\%)}$$

Cantitatea untului (72,5% grăsime și 2,5% substanțe uscate degresate [172]) în amestec a fost determinată, luând în vedere caracteristicile fazei apoase a spread-ului (lapte degresat de 0,05% grăsime și 8,6% substanțe uscate degresate [173]), și anume [129]:

$$m_{gl} = \frac{m_{an}(G_{an} \times k_{gl} \times SUD_l - G_l \times SUD_{an})}{G_{gl} \times SUD_l - G_l \times SUD_{gl}},$$

unde:  $m_{gl}$  – cantitatea de grăsimi lactate în amestecul normalizat, kg;

$G_{gl}$  – conținutul de grăsime a grăsimii lactate, %;

$SUD_l$  – conținutul de substanțe uscate degresate în lapte, %;

$G_l$  – conținutul de grăsime în lapte, %

$SUD_{gl}$  – conținutul de substanțe uscate degresate al grăsimii lactate, %;

$m_{an}$  – cantitatea amestecului normalizat, kg;

$G_{an}$  – conținutul de grăsime în amestecul normalizat, %;

$k_{gl}$  – partea de masă a grăsimilor lactate în amestecul normalizat;

$SUD_{an}$  – conținutul de substanțe uscate degresate al amestecului normalizat, %.

$$1) m_{gl}(S_{50}) = \frac{1000(72,5 \times 0,5 \times 8,6 - 0,05 \times 2,5)}{72,5 \times 8,6 - 0,05 \times 2,5} = 500,0 \text{ (kg)}$$

$$2) m_{gl}(S_{60}) = \frac{1000(72,5 \times 0,6 \times 8,6 - 0,05 \times 2,5)}{72,5 \times 8,6 - 0,05 \times 2,5} = 600,0 \text{ (kg)}$$

$$2) m_{gl}(S_{70}) = \frac{1000(72,5 \times 0,7 \times 8,6 - 0,05 \times 2,5)}{72,5 \times 8,6 - 0,05 \times 2,5} = 700,0 \text{ (kg)}$$

$$2) m_{gl}(S_{70}) = \frac{1000(72,5 \times 0,8 \times 8,6 - 0,05 \times 2,5)}{72,5 \times 8,6 - 0,05 \times 2,5} = 800,0 \text{ (kg)}$$

Cantitatea necesară de lapte degresat a fost determinată prin diferența dintre totalul amestecului normalizat și alte componente ale spread-ului:

$$m_l = m_{an} - m_{lv} - m_{gl},$$

unde:  $m_l$  – cantitatea de lapte în amestecul normalizat, kg;

$m_{an}$  – cantitatea amestecului normalizat, kg;

$m_{lv}$  – cantitatea de lipide vegetale în amestecul normalizat, kg;

$m_{gl}$  – cantitatea de grăsimi lactate în amestecul normalizat, kg;

$$1) m_l(S_{50}) = 1000,0 - 364,0 - 500,0 = 136,0 \text{ (kg)}$$

$$2) m_l(S_{60}) = 1000,0 - 291,2 - 600,0 = 108,8 \text{ (kg)}$$

$$3) m_l(S_{70}) = 1000,0 - 218,4 - 700,0 = 81,6 \text{ (kg)}$$

$$4) m_l(S_{80}) = 1000,0 - 145,6 - 800,0 = 54,4 \text{ (kg)}$$

Cantitatea produsului net din amestecul normalizat (1000 kg) a fost determinată prin formula [129]:

$$m_{net} = \frac{m_{an} \times (G_{an} - G_l) \times (100 - 1,2)}{(G_s - G_l) \times 100},$$

unde:  $m_{net}$  – cantitatea produsului net din amestecul normalizat, kg;

$m_{an}$  – cantitatea amestecului normalizat, kg;

$G_{an}$  – conținutul de grăsime în amestecul normalizat, %;

$G_l$  – conținutul de grăsime în lapte, %.

$G_s$  – conținutul de grăsime în spread, %;

1,2 – pierderile de producere, %.

$$m_{net}(\text{spread}) = \frac{1000 \times (72,5 - 0,05) \times (100 - 1,2)}{(72,5 - 0,05) \times 100} = 988 \text{ (kg)}$$

**Calculul rețetelor spread-urilor pe baza amestecului de emulsii  
cu un conținut de grăsime de până la 40%**

S-a planificat calculul rețetei a 1000 kg de spread de 72,5% grăsime pe bază de smântână dulce (35% grăsime) și ulei de nucă cu raport diferit între lipidele vegetale și lactate:

- 1) lipide vegetale : lactate = 30 : 70 (S<sub>30</sub>)
- 2) lipide vegetale : lactate = 20 : 80 (S<sub>20</sub>)

Datorită faptului că la obținerea spread-ului pe bază de smântână dulce pierderile amestecului normalizat constituie mai mult de 50%, în prealabil a fost stabilită cantitatea necesară de acest amestec pentru a obține 1000 kg de spread [129]:

$$m_{an} = \frac{1000 \times (G_s - G_l) \times 100}{(G_{an} - G_l) \times (100 - 1,2)}$$

unde:  $m_{an}$  – cantitatea amestecului normalizat, kg;  
 $G_{an}$  – conținutul de grăsime în amestecul normalizat, %;  
 $G_l$  – conținutul de grăsime în lapte, %.  
 $G_s$  – conținutul de grăsime în spread, %;  
 1,2 – pierderile de producere, %.

$$m_{an} = \frac{1000 \times (72,5 - 0,05) \times 100}{(35 - 0,05) \times (100 - 1,2)} = 2098 \text{ (kg)}$$

Cantitatea de ulei de nucă cu 99,6% grăsime [110] a fost determinată prin formula [129]:

$$m_{lv} = \frac{m_{an} \times G_{an} \times k_{lv}}{G_{lv}}$$

unde:  $m_{lv}$  – cantitatea de lipide vegetale în amestecul normalizat, kg;  
 $G_{lv}$  – conținutul de grăsime în lipidele vegetale, %;  
 $k_{lv}$  – partea de masă a lipidelor vegetale în amestecul normalizat;  
 $m_{an}$  – cantitatea amestecului normalizat, kg;  
 $G_{an}$  – conținutul de grăsime în amestecul normalizat, %.

$$1) m_{lv} (S_{30}) = \frac{2098 \times 35 \times 0,3}{99,6} = 221,2 \text{ (kg)}$$

$$2) m_{lv} (S_{20}) = \frac{2098 \times 35 \times 0,2}{99,6} = 147,5 \text{ (kg)}$$

Cantitatea de lapte degresat (0,05% grăsime) a fost determinată prin formula [129]:

$$m_l = \frac{m_{lv} \times (G_{lv} - G_{gl})}{G_{gl} - G_l},$$

unde:  $m_l$  – cantitatea de lapte, kg;

$G_{lv}$  – conținutul de grăsime în lipidele vegetale, %;

$G_{gl}$  – conținutul de grăsime a grăsimii lactate, %;

$G_l$  – conținutul de grăsime în lapte, %.

$$1) m_l(S_{30}) = \frac{221,2 \times (99,6 - 35)}{35 - 0,05} = 414,8 \text{ (kg)}$$

$$2) m_l(S_{20}) = \frac{147,5 \times (99,6 - 35)}{35 - 0,05} = 276,5 \text{ (kg)}$$

Cantitatea necesară de smântână dulce a fost determinată prin diferența dintre totalul amestecului normalizat și alte componente ale spread-ului:

$$m_{gl} = m_{an} - m_{lv} - m_l,$$

unde:  $m_{gl}$  – cantitatea de grăsimi lactate în amestecul normalizat, kg;

$m_{an}$  – cantitatea amestecului normalizat, kg;

$m_{lv}$  – cantitatea de lipide vegetale în amestecul normalizat, kg;

$m_l$  – cantitatea de lapte în amestecul normalizat, kg;

$$1) m_{gl}(S_{30}) = 2098,0 - 221,2 - 414,8 = 1462,0 \text{ (kg)}$$

$$2) m_{gl}(S_{30}) = 2098,0 - 147,5 - 276,5 = 1674,0 \text{ (kg)}$$

## Raportul de încercare a proprietăților senzoriale ale spread-urilor

## Raportul de încercare

Produsul analizat	<u>Spread pe baza de smântână dulce și 20 % de ulei de nucă</u>
Întreprinderea producătoare	<u>Universitatea Tehnică a Moldovei (mostra experimentală)</u>
Data fabricației/expirării	<u>26.06.2018 / 05.07.2018</u>
Numărul de cod al probei	<u>482</u>
Metoda de testare utilizată	<u>Analiza organoleptică cu ajutorul scării de punctaj</u> <u>(SM ISO 22935)</u>

Nr. cr.	Numele evaluatorului	Punctaj individual $P_i$			
		Aspect (la suprafața și în secțiune)	Consistență (la $12\pm 2^\circ\text{C}$ )	Miros	Gust
1	Macari Artur (conducător)	5	4	4	4
2	Tatarov Pavel	5	5	4	5
3	Chirsanova Aurica	4	5	5	5
4	Ciumac Jorj	4	5	5	5
5	Baerle Alexei	4	5	5	5
6	Popescu Liliana	5	5	5	5
7	Popovici Cristina	5	5	5	5
Punctaj mediu pe proprietate $P_{mp}^*$		4,6	4,9	4,7	4,9
Descrierea caracterului abaterii senzoriale**		–	–	–	–
Punctaj mediu pe produs $P_{mpr}$		4,8			

\*Punctajul mediu al echipei pe proprietate se reprezintă cu zecimi.

\*\*Se aplică doar în cazul în care punctajul mediu pe echipa este mai mic sau egal cu 3,6 puncte pentru proprietatea senzorială.


Data 28.06.2018 Semnătura conducătorului echipei de evaluatori  Macari A.

Fig.A.6.1. Raportul de încercare pentru spread-ul pe bază de smântână dulce și 20% ulei de nucă

### Raportul de încercare

Produsul analizat Spread pe baza de smântână dulce și 30 % de ulei de nucă

Întreprinderea producătoare Universitatea Tehnică a Moldovei (mostra experimentală)

Data fabricației/expirării 26.06.2018 / 05.07.2018

Numărul de cod al probei 356

Metoda de testare utilizată Analiza organoleptică cu ajutorul scării de punctaj  
(SM ISO 22935)

Nr. cr.	Numele evaluatorului	Punctaj individual $P_i$			
		Aspect (la suprafața și în secțiune)	Consistență (la $12 \pm 2^\circ\text{C}$ )	Miros	Gust
1	Macari Artur (conducător)	5	4	3	3
2	Tatarov Pavel	5	4	4	5
3	Chirsanova Aurica	4	4	4	4
4	Ciumac Jorj	4	4	5	5
5	Baerle Alexei	4	4	5	5
6	Popescu Liliana	5	4	5	4
7	Popovici Cristina	5	4	5	5
Punctaj mediu pe proprietate $P_{mp}^*$		4,6	4,0	4,4	4,4
Descrierea caracterului abaterii senzoriale**		—	—	—	—
Punctaj mediu pe produs $P_{mpr}$		4,4			

\*Punctajul mediu al echipei pe proprietate se reprezintă cu zecimi.

\*\*Se aplică doar în cazul în care punctajul mediu pe echipa este mai mic sau egal cu 3,6 puncte pentru proprietatea senzorială.

Data 28.06.2018 Semnătura conducătorului echipei de evaluatori  Macari A.

Fig.A.6.2. Raportul de încercare pentru spread-ul pe bază de smântână dulce și 30% ulei de nucă

### Raportul de încercare

Produsul analizat Spread „Deosebit”

Întreprinderea producătoare S.A. JLC S.A.D.

Data fabricației/expirării 12.06.2018 / 17.07.2018


Numărul de cod al probei 197

Metoda de testare utilizată Analiza organoleptică cu ajutorul scării de punctaj  
(SM ISO 22935)

Nr. cr.	Numele evaluatorului	Punctaj individual P <sub>i</sub>			
		Aspect (la suprafața și în secțiune)	Consistență (la 12±2°C)	Miros	Gust
1	Macari Artur (conducător)	5	5	5	5
2	Tatarov Pavel	5	5	4	4
3	Chirsanova Aurica	5	5	5	5
4	Ciumac Jorj	5	5	5	5
5	Baerle Alexei	4	5	4	3
6	Popescu Liliana	5	5	5	5
7	Popovici Cristina	5	5	5	4
Punctaj mediu pe proprietate P <sub>mp</sub> *		4,9	5,0	4,7	4,4
Descrierea caracterului abaterii senzoriale**		–	–	–	–
Punctaj mediu pe produs P <sub>mpr</sub>		4,8			

\*Punctajul mediu al echipei pe proprietate se reprezintă cu zecimi.

\*\*Se aplică doar în cazul în care punctajul mediu pe echipa este mai mic sau egal cu 3,6 puncte pentru proprietatea senzorială.

Data 28.06.2018 Semnătura conducătorului echipei de evaluatori  Macari A.

**Fig.A.6.3.** Raportul de încercare pentru spread-ul industrial „Deosebit”

## Brevet de invenție a spread-ului elaborat în cadrul tezei



REPUBLICA MOLDOVA

Agenția de Stat pentru  
Proprietatea Intelectuală

**BREVET**  
DE INVENȚIE  
DE SCURTĂ DURATĂ

Nr. **1281**

Eliberat în temeiul Legii nr. 50/2008 privind protecția invențiilor

**Titlul: Procedeu de obținere a amestecului de grăsimi  
tartinabile pe bază de smântână dulce**

**Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD**

Data depozit: 2017.12.08  
Durata brevetului : 6 ani

Descrierea invenției, revendicările și desenele constituie parte  
integrantă a prezentului brevet de invenție de scurtă durată



**Director General**



CHIȘINĂU



## **DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII**

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

Radu Oxana \_\_\_\_\_

Data \_\_\_\_\_



## Curriculum vitae



### Informații personale

Nume / Prenume	<b>Radu Oxana</b>
Adresă(e)	str.Milescu-Spătaru, nr. 9, ap. 118., mun. Chișinău
Telefon(oane)	Mobil: (+373) 069066864
E-mail(uri)	oxana.radu@sa.utm.md
Naționalitate(-tăți)	Moldoveancă
Data nașterii	19 martie 1991
Sex	feminin
Permis de conducere	categoria B, 2009

### Studii și formare

Perioada	2016 – 2019
Programul	Studii de doctorat, ciclul III, specialitatea Tehnologiei biologice și chimice în industria alimentară
Numele și tipul instituției de învățământ	Școala doctorală Știința Alimentelor, Facultatea Tehnologiei Alimentelor, Universitatea Tehnică a Moldovei, mun. Chișinău, Republica Moldova
Perioada	2014-2016
Calificarea / diploma obținută	Diploma de master, titlu de master în Tehnologie de fabricare și prelucrare, specialitatea Managementul Restaurantelor și Serviciilor de Catering
Numele și tipul instituției de învățământ	Facultatea Tehnologiei Alimentelor, Universitatea Tehnică a Moldovei, mun. Chișinău, Republica Moldova
Perioada	2010- 2014
Calificarea / diploma obținută	Diploma de licență, titlul de Inginer licențiat, specialitatea Tehnologie și Managementul Alimentației Publice
Numele și tipul instituției de învățământ	Facultatea Tehnologiei Alimentelor, Universitatea Tehnică a Moldovei, mun. Chișinău, Republica Moldova
Perioada	2008 - 2010;
Calificarea / diploma obținută	diplomă de absolvire a claselor IX – XII;
Numele și tipul instituției de învățământ	liceul Nicolae Milescu-Spătaru, mun. Chișinău, Republica Moldova

## Experiență profesională

Perioada	Septembrie 2019 – prezent
Funcția sau postul ocupat	lector universitar
Numele și adresa angajatorului	Departamentul Alimentație și Nutriție din cadrul FTA, UTM, str. Studenților, 9/9, sectorul Râșcani, mun. Chișinău, Republica Moldova
Tipul activității/sectorul de activitate	titularul cursurilor „Managementul calității produselor alimentare” și „Gastronomia moleculară”
Perioada	Septembrie 2014 – 2018
Funcția sau postul ocupat	Inginer, secretarul Comisiei Examenului de licență
Numele și adresa angajatorului	Departamentul Transporturi din cadrul FIMIT, UTM, str. Studenților, 9/8, sectorul Râșcani, mun. Chișinău, Republica Moldova
Tipul activității/sectorul de activitate	manipularea actelor de evidență a studenților și cadrelor didactice ale Departamentului Transporturi
Perioada	Septembrie 2014 – 2016
Funcția sau postul ocupat	profesoară
Numele și adresa angajatorului	Colegiul Național de Comerț al ASEM, catedra Comerț, Merceologie, Tehnologie, mun. Chișinău, Republica Moldova
Tipul activității/sectorul de activitate	predarea disciplinelor în domeniul alimentației publice: <ul style="list-style-type: none"><li>- „Proiectarea unităților de alimentație publică”;</li><li>- „Alimentația și tehnica servirii clienților”;</li><li>- „Tehnici de calcul și de evidență în unitățile de alimentație publică”;</li><li>- „Gestiunea unităților de alimentație publică”.</li></ul>
<b>Aptitudini și competențe personale</b>	
<i>Limba maternă</i>	română, rusă
<i>Limba străină</i>	English: C1 înțelegere/ vorbire/ scriere (certificatul de absolvire a programului de studii organizate de Centrul Universitar de Formare Continuă din cadrul Universității Tehnice a Moldovei)
Competențe și abilități sociale	Analiză și deducere, comunicare, organizare a lucrului și a personalului, lucru în echipă, perseverență, responsabilitate.
Competențe și aptitudini tehnice	Operare PC: MS Office (Word, Excel, Powerpoint, Picture Manager, etc.), Corel Draw, Navigare pe Internet; instalarea software (inclusiv Windows). Abilități de lucru în laboratoarele științifice privind cercetarea proprietăților fizico-chimice, microbiologice, funcționale ale produselor alimentare.
Aptitudini și competențe artistice	Diploma roșie la școala muzicală „Orfei” la disciplina piano
Domenii de interes științific	Știința alimentelor. Securitatea alimentară. Prelucrarea și procesarea produselor alimentare.

## Proiecte / burse / premii

- 2020 Proiectul de stat 20.80009.5107.09 „Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară”
- 2019 Proiectul pentru Tinerii cercetători, fondat de Agenția Națională pentru Cercetare și Dezvoltare  
Denumirea proiectului: 06/26.10.18A „Produse funcționale obținute prin valorificarea agenților naturali de textură și carotenoide”
- 2018 – 2019 Proiect științific internațional privind bursa internațională de la Federația Mondială a Savanților (National Scholarship Programme of the World Federation of Scientists), Geneva, Elveția  
Denumirea proiectului: „Uleiul de nucă (Juglans regia L.) în compoziții nutritive rezistente la oxidare”
- 2018 Conform Hotărârii Guvernului nr. 172 din 26.02.2018 a fost acordată bursa „Anton Ablov” (în chimie) pe anul 2018 – bursa nominală (pe domenii) pentru studenții-doctoranzi
- 2014 – 2019 Proiect științific național, Republica Moldova  
Denumirea proiectului: „Elaborări metodologice și tehnice pentru modernizarea tehnologiei de procesare a nucilor (Juglans regia L.) cu utilizarea componentelor biologice active în produse alimentare funcționale” – „NUCALIM-PROBIO”
- 2015 Premiul și diplomă pentru participarea în expoziție științifică „Exelență în Creație Inginerească,” Universitatea Tehnică a Moldovei
- 2013 Bursă de Merit acordată pentru 50 cei mai buni studenți din Republica Moldova în anul 2013
- 2012 – 2013 Premiul „Cel mai bun student al universității”, Universitatea Tehnică a Moldovei, mun. Chișinău, Republica Moldova

## Activități publice

- 2019.11.20-23 Expoziția Internațională Specializată INFO INVENT – 2019 (ediția a XVI-a), Chișinău, R.Moldova (medalia de bronz de la INFO INVENT și medalia de aur acordată de CNpSA-UPB from Bucharest).
- 2019.03.22 Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT – 2019 (ediția a XVII-a), Cluj-Napoca, România (medalia de eagint)
- 2018-2019 Toastmasters International Club (vizitator)
- 2018.05.19 Expoziția Europeană a Creativității și Inovării „EURO INVENT-2018” din Iași, România (Diplomă de excelență)
- 2018.03.02 participarea la emisiunea „Între DA și NU” la EcoFM
- 2018.02.22 interviu pentru Mesagerul Universitar de la UTM privind câștigarea bursei Federației Mondiale a Savanților

## Diseminarea rezultatelor științifice

Brevet de invenție

Numărul: 1281, BOPI nr. 9/2018

Titlul: "Procedeu de obținere a amestecului de grăsimi tartinabile pe bază de smântână dulce"

Reviste științifice

**RADU, O.** Peculiarities of walnut oil state in some food emulsions. In: *Journal of Engineering Science*. VOL. XXVII, no. 1, 2020, pp. 69 - 74. pISSN 2587-3474

**RADU, O., POPESCU, L., TATAROV P., BAERLE, A.** Factors that determine the shelf life of a butter-like spread based on walnut oil. In: *Journal of Engineering Science*. Vol. XXVI, no. 3, 2019, pp. 119 - 124. ISSN 2587-3474

**POPOVICI, V., RADU, O., HUBENIA, V., COVALIOV, E., CAPCANARI, T., POPOVICI, C.** Physico-chemical and sensory properties of functional confectionery products with Rosa Canina powder. In: *Ukrainian Food Journal*, Volume 8, Issue 4, 2019, pp. 815-827. ISSN 2313-5891 (Online) ISSN 2304-974X,

**BAERLE, A., POPOVICI, C., RADU, O., TATAROV, P.** Effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of cold pressed walnut oil. In: *Journal of Food and Packaging Science, Technique and Technologies*. Year V, №9, Plovdiv, 2016, pp. 19-25. ISSN 1314-7773

Conferințe internaționale

**CAPCANARI T., POPOVICI C., RADU O., DESEATNICOV O.** Potential Functional Properties of Curcubita Moschata and Curcubita Maxima. In: *International scientific conference of young scientist and students*, April 11-12, Kyiv, 2019, pp. 10

**CAPCANARI T., POPOVICI C., RADU O., BOAGHI E., POPOVICI V.** PFONATEC Project Design and Interfaces. In: *International scientific conference of young scientist and students*, April 11-12, Kyiv, 2019, pp. 11

**RADU O.** The study of walnut oil (*Juglans regia L.*) oxidative stabilization by saturated fatty acids. In: *Proceedings of International Conference 'Modern Technologies in the Food Industry'*, October 18-20, Chisinau, 2018, pp. 272-275. ISBN 978-9975-87-428-1

**RADU O., BAERLE A., TATAROV P., POPOVICI C.** Aggregative stability of model emulsions containing walnut oil (*Juglans regia L.*). In: *Proceedings of International Conference 'Modern Technologies in the Food Industry'*, October 18-20, Chisinau, 2018, pp. 230-231. ISBN 978-9975-87-428-1

**RADU O.** Lecithin impact on the texture of emulsions based on walnut oil. In: *International scientific and practical internet-conference „Biotechnology: experience, traditions and innovations”*, Nov. 15, Kyiv: NUFT, 2018, pp. 73

**RADU O., DIMOVA O., POPOVICI C., BAERLE A.** Carotene stability in the oil composition based on walnut oil (*Juglans r. L.*) In: *International scientific conference of young scientist and students*, April 5-6, Kyiv, 2017, pp. 393

**RADU O.** Formirovanie perekisnyh soedinenij v masle greckogo orekha (*Juglans Regia L.*) v prisutstvii oktilgallata i vody. {The formation of peroxide compounds in walnut oil (*Juglans Regia L.*) in the presence of octyl gallate and water} In: *International scientific and practical internet-conference „Biotechnology: experience, traditions and innovations”*, December 14-15, Kyiv, 2016, pp. 177-181

**RADU O., ROȘCA I.** Ocenka podlinnosti i kachestva masla greckogo orekha metodom infrakrasnoj spektroskopii. {The evaluation of the authenticity and quality of walnut oil by infrared spectroscopy} In: *International scientific conference of young scientist and students*, April 28-29, Mogilev, 2016, pp. 238-239. ISBN 978-985-6985-60-0

Conferințe internaționale

POPOVICI C., BAERLE A., **RADU O.**, TATAROV P. Radical Scavenging Capacity of Walnut Oil: Effect of some Antioxidants on Storage Period. In: *International scientific conference of young scientist and students*, April 13-14, Kyiv, NUFT, Part I, 2016, pp. 339.

**RADU O.**, FUIOR A., CAPCANARI T. The study of biological and nutritional potential of walnut oil. In: *International scientific conference of young scientist and students*, April 15-16, Kyiv 2013. Part II, pp. 472-473. ISBN 978-9975-45-065-2

SANDULACHI E., RADU O., FUIOR A. Estimation of apical necrosis in *Juglans regia L.* walnuts harvested in Moldova. In: *Proceedings of International Conference 'Modern Technologies in the Food Industry'*, November 1-3, Part II, Chisinau, 2012, pp. 295-300. ISBN 978-9975-80-646-6

Conferințe naționale

**RADU O.**, BAERLE A., ROȘCA I. Particularitățile spectrale ale uleiurilor vegetale fortificate cu substanțe biologice active naturale. {Spectral particularities of vegetable oils fortified with natural biologically active substances} In: *Technical - Scientific Conference of Collaborators, Doctoral Students and Students, dedicated to the 50th Anniversary of T.U.M.*, October 20-21, Part II, Chisinau 2014, pp. 73-76. ISBN 978-9975-45-382-0

**RADU O.**, MIJA N. Tehnici de determinare a lecitinei din gălbenuș de ouă, utilizarea tehnologică a lecitinei. {Techniques for the determination of egg yolk lecithin, the technological use of lecithin} In: *Technical - Scientific Conference of Collaborators, Doctoral Students and Students*, November 15-23, Part II, Chisinau, 2013, pp. 61-64. ISBN 978-9975-45-312-7

FUIOR A., SANDULACHI E., **RADU O.** Incidența microbiană a nucilor *Juglans Regia L.* {The microbial incidence of *Juglans Regia L.* walnuts} In: *Technical - Scientific Conference of Students and Doctoral Students*, November 15-17, Part II, Chisinau, 2012, pp. 67-68. ISBN 978-9975-45-251-9

**RADU O.**, CAPCANARI T. Uleiul din seminte de struguri – produs de perspectiva in fabricarea alimentelor functionale. {Grape seed oil – a perspective product in the production of functional foods} In: *Technical - Scientific Conference of Students and Doctoral Students*, November 15-17, Part II, Chisinau, 2012, pp. 99-102. ISBN 978-9975-45-251-9

**RADU O.**, SANDULACHI E., FUIOR A. Microorganisme izolate din nucile (*Juglans Regia L.*) recoltate de pe sol. {Microorganisms isolated from nuts (*Juglans Regia L.*) harvested from the ground} In: *Technical - Scientific Conference of Students and Doctoral Students*, November 15-17, Part II, Chisinau, 2012, pp. 69-70. ISBN 978-9975-45-251-9

**RADU O.**, FUIOR A. Polyphenols as powerful natural antioxidants. In: *Technical-Scientific Conference of Students and Doctoral Students*, December 08-10, Part II, Chisinau, 2011, pp. 128-132. ISBN 978-9975-45-208-3

**RADU O.**, CAPCANARI T., SUBOTIN I. Alimentele modificate genetic: o problemă sau o salvare? {Genetically Modified Foods: a problem or a rescue?} In: *Technical - Scientific Conference of Students and Doctoral Students*, November 17-19, Part II, Chisinau, 2010, pp. 104-108. ISBN 978-9975-45-159-8

**RADU O.**, SUBOTIN I. Alimentele modificate genetic – prezentul și viitorul în Republica Moldova. {Genetically Modified Foods – present and future in the Republic of Moldova} In: *Republican Scientific Conference of young researchers*, November 25, XI Edition, Chisinau, 2010, pp. 66-68. ISBN 978-9975-71-022-0