

RAPORTARE ȘTIINȚIFICĂ

- Contract nr. 648PED/2021;
- Etapă nr. 1/2022;
- Cod proiect: PN-III-P2-2.1-PED-2021-1738 ;
- Titlu proiect: *Cercetări privind obținerea de sisteme pe bază de oleogeluri ca înlocuitori de grăsime în produse alimentare;*
- acronim: NovelFoodGel

Proiectul cu titlul: Cercetări privind obținerea de sisteme pe bază de oleogeluri ca înlocuitori de grăsime în produse alimentare, propune dezvoltarea de oleogeluri pe bază de polimeri naturali și introducerea acestora ca ingredient în produse alimentare ca înlocuitori de grăsimi saturate. Oleogelurile sunt definite ca sisteme de gel în care o fază uleioasă lichidă continuă este imobilizată într-o rețea de molecule auto-asamblate ale unui oleogelator sau o combinație de oleogelatori. Pot fi o alternativă viabilă la înlocuirea grăsimii solide oferindu-le un profil nutrițional mai sănătos. Produsele alimentare în care se vor introduce oleogelurile pentru substituirea grăsimii sunt: chifle (aluat dospit); brioșe (aluat fluid), biscuiți (aluat afănat chimic) și deserturi congelate pe bază de lapte de ovăz, lapte de mei și lapte de grâu spelt.

Uleiurile folosite ca înlocuitori pentru grăsimea solidă pentru produsele de panificație și pentru deserturile congelate sunt: ulei de măsline, ulei de semințe de struguri, ulei de nucă, ulei de floarea soarelui și ulei de cânepă. Desfășurarea proiectului și atingerea scopului se bazează pe parcurgerea mai multor activități structurate în trei etape.

Prima etapă a proiectului are în vedere obținerea și caracterizarea oleogelurilor folosind uleiuri vegetale și oleogelatori cu putere de gelificare diferită. În prima etapă s-au prevăzut următoarele obiective:

- **O1.** Obținerea oleogelurilor necesare produselor de panificație, patiserie și a deserturilor congelate;
- **O2.** Analiza caracteristicilor fizico-chimice, reologice și texturale ale oleogelurilor.

Activitatea 1- Obținerea oleogelurilor

Oleogelurile au fost obținute prin dizolvarea completă a cerii, a etilcelulozei și a β -sitosterolului în ulei sub agitare continuă până la dizolvarea completă a acestora. Oleogelurile obținute cu proteină din mază au fost obținute după o hidratare prealabilă a proteinei urmată de încorporarea uleiului în structură. Practic, uleiul a format o emulsie cu apa folosită la hidratarea proteinei de mază. Pentru a elimina excesul de apă din structură probele au fost uscate în etuvă la 65-70 °C până la masă constantă. Proteina este un structurant mai recent pentru obținerea

oleogelurilor iar datorită valorii lor nutritive și gradului ridicat de acceptare de către consumatori, proteinele prezintă un interes deosebit pentru prepararea oleogelurilor comestibile ca alternativă pentru grăsimile solide. În timp ce domeniul oleogelării proteinelor este încă destul de nou și tocmai începe să se desfășoare, s-a demonstrat că mai multe metode de preparare sunt potrivite pentru prepararea oleogelului proteic.

Pentru oleogeluri se vor folosi următoarele uleiuri vegetale: ulei de măsline, ulei din semințe de struguri, ulei de nucă, ulei de floarea soarelui și ulei din semințe de cânepă. Alegerea acestor sortimente de ulei s-a făcut pe criteriul disponibilității în magazine și la producători locali. Oleogelatorii folosiți au fost aleși în funcție de solubilitatea lor în uleiuri și în funcție de capacitatea de a forma geluri cu structură stabilă.

Metoda pentru obținerea oleogelurilor constă în dizolvarea directă a oleogelatorului în uleiul încălzit la temperaturi ce variază în intervalul 80-100°C, temperatura care variază în funcție de oleogelatorul folosit. După solubilizarea completă a oleogelatorului amestecul este răcit treptat până la temperatura de 40 °C -50 °C. Oleogelurile au fost turnate în tuburi brune de sticlă apoi depozitate în condiții de refrigerare la temperatura de 5°C. S-au folosit următorii oleogelatori:

Ceară de albine (BW); Ceară de carnauba (CW); Ceară de candelila (DW); Ceară de tărâțe de orez (RW); Etil celuloză (EC); β -sitosterol (S), Gumă Xanthan (XG) și Proteină de mazăre (PP).

Au fost obținute câte 5X8probe pentru fiecare sortiment de ulei, după următoarea schemă:



În total au fost obținute aproximativ 200 probe de oleogeluri.

Rezultate privind obținerea oleogelurilor

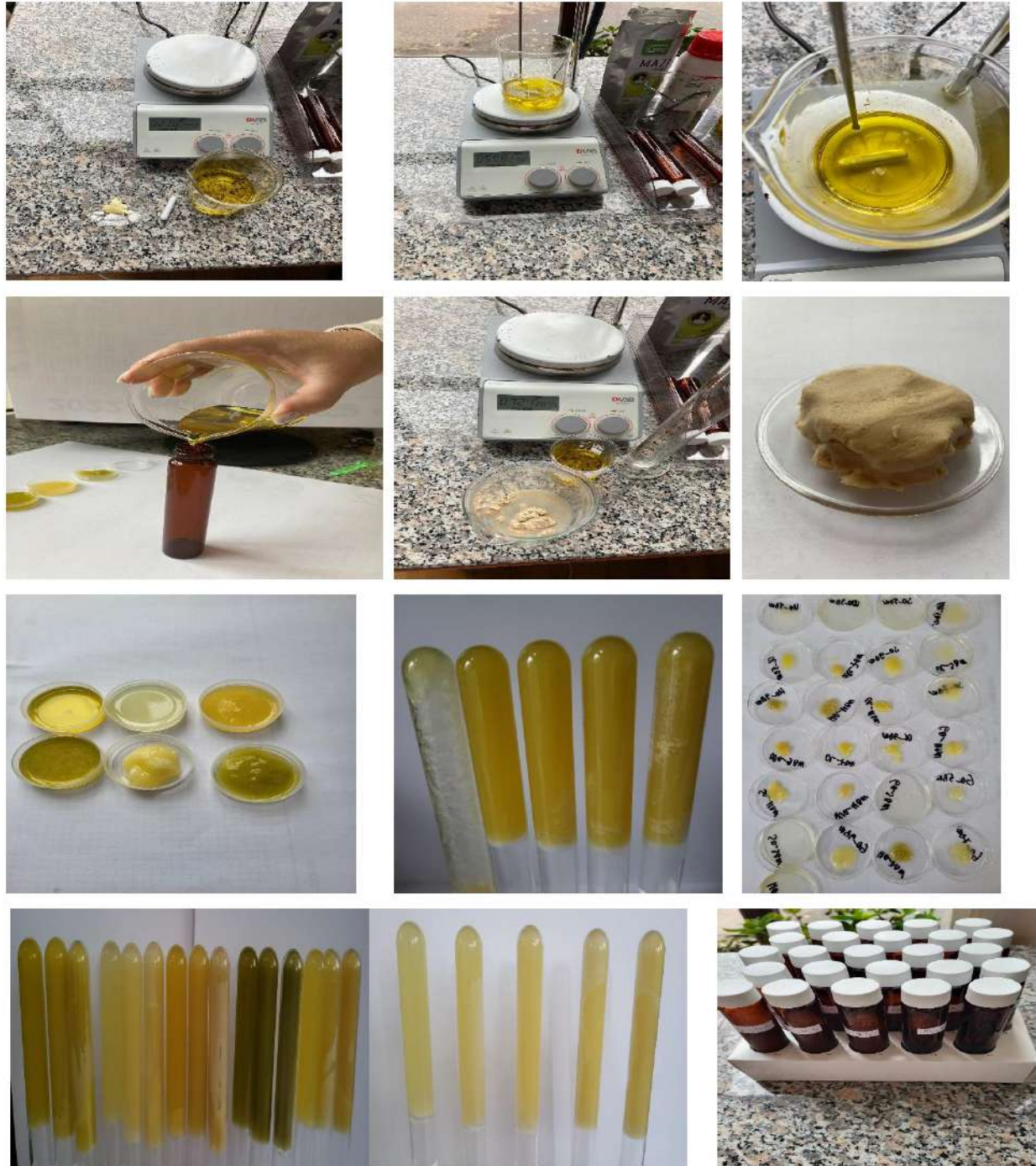


Figura 1. Activități de obținere a oleogelurilor în laborator

Oleogelurile formulate cu ceară prezintă caracteristici structurale diferite, în funcție de tipul de oleogelator folosit. Oleogelurile cu ceara în procent de 3% au condus la structuri moi, fără reținerea uleiului în structură. Oleogelurile care au fost obținute prin emulsionarea uleiului în proteina hidratată au avut stabilitate la adaos de 7-11%. Folosind ceara ca oleogelator s-au obținut oleogeluri cu structură păstoasă, moale, ușor deformabile și elastice.

Activitatea 2. Determinarea capacității de reținere a uleiului în structură (CBO)

Un indicator de calitate a oleogelului a fost acela de a determina capacitatea de reținere a uleiului în structură. Probele de oleogel au fost analizate în vederea capacității de reținere a

uleiului în structură după cinci zile de păstrare în condiții de refrigerare. Metoda de determinare s-a realizat prin centrifugarea unei probe de oleogel de aprox. 1g și determinarea gravimetrică a uleiului expulzat din structură. Rezultatul a fost exprimat procentual.

Formula de calcul:

$$\% \text{ CBO} = (A - B) / (C - B) \times 100 \quad (1)$$

în care: A—masa tubului și a probei după centrifugare și îndepărtarea fracției lichide [g];

B—masa tubului gol [g];

C- masa tubului și probei înainte de centrifugare [g].

Activitatea 3. Determinarea culorii oleogelurilor

Probele de oleogel au fost analizate din punct de vedere a variației de culoare. Pentru această determinare a fost folosit aparatul Minolta Chromo Meter CR-400 (Minolta, Tokyo, Japan). S-a exprimat culoarea ca trei valori: L * pentru luminozitate de la negru (0) la alb (100), a* de la verde (-) la roșu (+) și b * de la albastru (-) la galben (+).

Activitatea 4. Determinarea indicelui de peroxid

Determinarea stabilității oxidative a oleogelurilor a fost efectuată printr-un test de analiză chimică. Testul a fost efectuat pe probele de oleogel la cinci zile după obținerea lor. 1,00±0,001 g probă din fiecare oleogel au fost dizolvate cu soluție de acid acetic glacial (15 ml) și cloroform (10 ml), urmată de adăugarea de soluție saturată de iod de potasiu (1 ml). După ce a fost lăsat timp de 10 minute la întuneric a fost amestecat cu 30 mL de apă distilată și apoi titrat cu Na₂S₂O₃ 0,01 N incluzând soluție de amidon 1% ca indicator. Punctul final a fost determinat atunci când colorarea prin amidon a dispărut. În paralel, titrarea se efectuează pentru o probă martor. Valoarea indicelui de peroxid a fost calculată folosind următoarea formulă:

$$\text{IP}(\text{meqO}_2/\text{kg}) = ((V_1 - V_0) * M * 1000 * T) / m \quad (2)$$

Unde: V₁- mililitri de soluție de Na₂S₂O₃ necesari pentru titrarea probelor, [mL];

V₀- mililitri de soluție de Na₂S₂O₃ necesari pentru titrarea probei martor, [mL];

Activitatea 5. Determinarea prezenței acizilor grași trans din oleogeluri prin GS-MS

Separarea și cuantificarea acizilor grași s-a realizat prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometrie de masă (GC-MS), Shimadzu (GC-MS-QP 2010 Plus, Shimadzu, Kyoto, Japonia).

Derivatizarea acizilor grași s-a realizat prin următoarea procedură: 0,1 g probă (oleogel) s-a dizolvat în 0,4 ml de n-hexan și apoi s-a adăugat 0,4 ml de reactiv Boron Trifluoride –Methanol (BF₃:10-20%, lot Y6BGJ-PC). Amestecul a fost menținut timp de 5 minute pe o baie de apă la 60 °C, iar apoi a fost lăsat să se răcească la temperatura camerei. După ce amestecul s-a răcit, s-a adăugat 2 ml de soluție saturată de NaCl (35,7%) și s-a centrifugat timp de 3 minute la 2000 rpm.

Supernatantul a fost filtrat printr-un filtru de seringă având diametrul de 13 mm și dimensiunea porilor de 0,45 μm.

Temperatura inițială a cuptorului a fost de 100 °C, iar temperatura de injectare a fost de 220 °C. Debitul gazului purtător (heliu) prin coloana cromatografică a fost de 0,83 ml·min⁻¹, iar valoarea raportului de splitare a fost de 50. Volumul de injecție a fost de 2 μl și s-a utilizat o coloană cromatografică SUPELCOWAX 10 de 60 m × 0,25 mm i.d., 0,25 μm grosimea filmului (Supelco Inc. Bellefonte, PA, SUA), iar temperatura injectorului a fost setată la 220 °C. Separarea și detecția se realizează pe baza raportului m/z: 25 - 500 la o rată de 0,14 scanari·s⁻¹ cu un timp intermediar de 0,02 s între scanări. Identificarea acizilor grași a fost realizată prin compararea timpilor lor de retenție cu cei ai standardelor cunoscute (Food Industry FAME Mix, lot nr. 35077) și spectrele de masă rezultate cu cele din baza de date (NIST MSSearch 2.0). Compoziția acizilor grași a fost exprimată în μg·ml⁻¹ oleogel și ca procente (%) în compoziția acizilor grași.

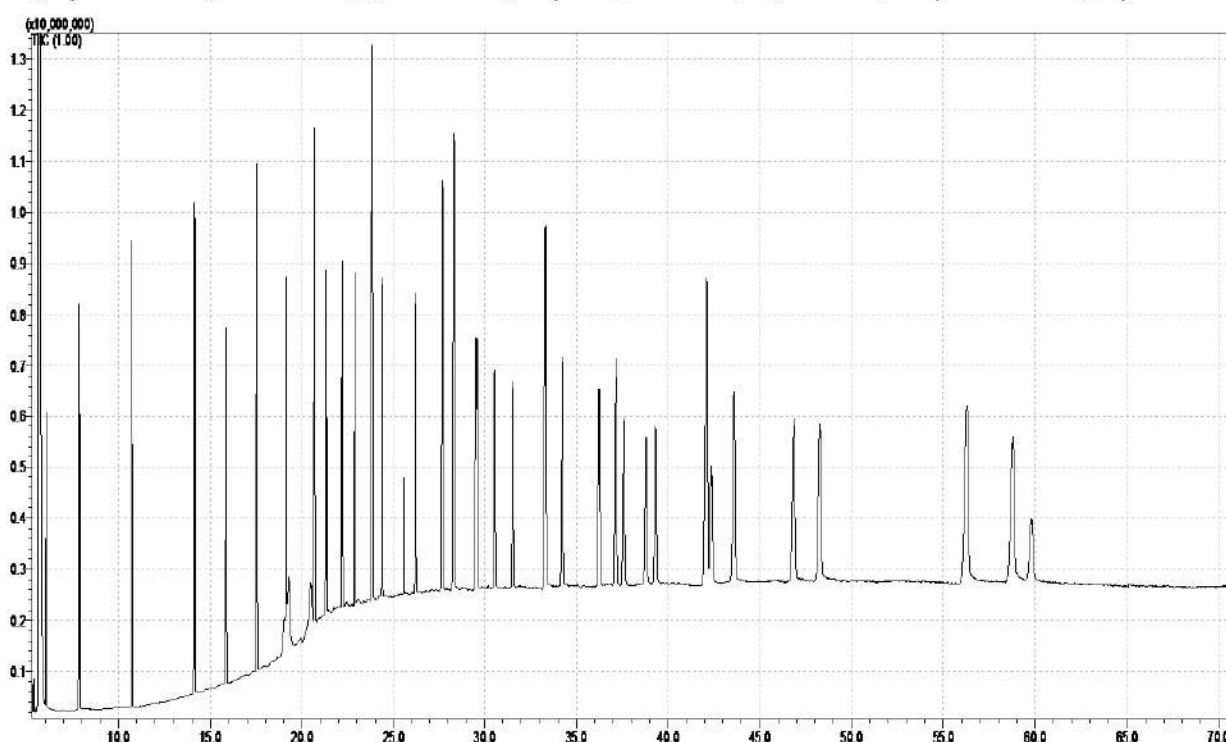


Figura 2. Cromatograma obținută prin GC-MS-QP 2010 Plus pentru mixul de 37 de acizi grași din standardul Food Industry FAME Mix

| Nr .crt. | Acizii grași din standardul Food Industry FAME Mix |
|----------|--|
| 1 | Methyl butyrate (C4:0) |
| 2 | Methyl caproate (C6:0) |
| 3 | Methyl caprylate (C8:0) |
| 4 | Methyl decanoate (C10:0) |
| 5 | Methyl undecanoate (C11:0) |
| 6 | Methyl dodecanoate (C12:0) |
| 7 | Methyl tridecanoate (C13:0) |
| 8 | Methyl myristate (C14:0) |
| 9 | Methyl myristoleate (C14:1 [cis-9]) |

| | |
|---------|--|
| 10 | Methyl pentadecanoate (C15:0) |
| 11 | Methyl pentadecenoate (C15:1 [cis-10]) |
| 12 | Methyl palmitate (C16:0) |
| 13 | Methyl palmitoleate (C16:1 [cis-9]) |
| 14 | Methyl heptadecanoate (C17:0) |
| 15 | Methyl heptadecenoate (C17:1 [cis-10]) |
| 16 | Methyl stearate (C18:0) |
| 17 + 18 | Methyl octadecenoate (C18:1 [trans-9]) + Methyl oleate (C18:1 [cis-9]) |
| 19 | Methyl linolelaidate (C18:2 [trans-9,12]) |
| 20 | Methyl linoleate (C18:2 [cis-9,12]) |
| 21 | Methyl arachidate (C20:0) |
| 22 | Methyl linolenate (C18:3 [cis-6,9,12]) |
| 23 | Methyl eicosenoate (C20:1 [cis-11]) |
| 24 | Methyl linolenate (C18:3 [cis-9,12,15]) |
| 25 | Methyl heneicosanoate (C21:0) |
| 26 | Methyl eicosadienoate (C20:2 [cis-11,14]) |
| 27 | Methyl behenate (C22:0 FAME) |
| 28 | Methyl eicosatrienoate (C20:3 [cis-8,11,14]) |
| 29 | Methyl erucate (C22:1 [cis-13]) |
| 30 | Methyl eicosatrienoate (C20:3 [cis-11,14,17]) |
| 31 | Methyl arachidonate (C20:4 [cis-5,8,11,14]) |
| 32 | Methyl tricosanoate (C23:0) |
| 33 | Methyl docosadienoate (C22:2 [cis-13,16]) |
| 34 | Methyl lignocerate (C24:0) |
| 35 | Methyl cis 5,8,11,14,17 eicosapentaenoate |
| 36 | Methyl nervonate (C24:1 [cis-15]) |
| 37 | Methyl Docosahexaenoate (cis-4,7,10,13,16,19) |

Activitatea 6. Determinarea activității apei în oleogeluri

Activitatea apei în oleogeluri va fi determinată cu ajutorul aparatului AquaLab Benchtop Precision Aw Analyzer. Apa liberă în produs poate constitui factor de depreciere a oleogelurilor în special atunci când sunt depozitate o perioadă mai îndelungată de timp. Aw trebuie să aibă valori cât mai reduse pentru intervalul 0.100 -1.000

Activitatea 7. Analiza proprietăților termice prin DSC

Influența compoziției oleogelurilor asupra comportamentului termic al acestora a fost studiată prin calorimetrie cu scanare diferențială (DSC). Pentru analiză s-a folosit un calorimetru DSC 25 (TA Instruments, Delaware, SUA) calibrat cu indiu (28,71 J/g) la 156,6 °C. O cantitate de ~4 mg din fiecare probă a fost cântărită și închisă ermetic într-un creuzet din aluminiu care a fost introdus în instrumentul de analiză împreună cu un creuzet gol utilizat ca referință. Probele au fost mai întâi echilibrate la 20 °C, iar apoi temperatura a fost variată în trei etape, după cum urmează: de la 20 °C la 90 °C, de la 90 °C la -60 °C și de la -60 °C la 100 °C; temperatura a fost apoi redusă la 20 °C. Viteza de încălzire a fost de 10 °C/min și s-a folosit azot ca gaz de purjare

la un debit de 20 ml/min.

Activitatea 8. Analiza structurii oleogelurilor prin FTIR

Structura fizico-chimică a probelor de oleogeluri obținute a fost analizată prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier cu un spectrometru Nicolet iS-20 (Thermo Scientific, Karlsruhe, Dieselstraße, Germania). Spectrul a fost înregistrat în domeniul de numere de undă 4000-650 cm^{-1} și o rezoluție de 4 cm^{-1} . Pentru vizualizarea și prelucrarea spectrelor s-a utilizat softul OMNIC.

Activitatea 9. Determinarea proprietățile reologice ale oleogelurilor

Caracteristicile reologice ale oleogelurilor obținute cu diferiți oleogelatori s-a determinat la Rheometru Haake MARS folosind geometria placa/placa cu diametrul rotorului de 40 mm și gap=0.9 mm. Oleogelurile au fost analizate din punct de vedere a vâscozității și au fost descrise proprietățile vâscoelastice la interval de temperatură variabilă (25-90 °C). Modulul elastic (G') exprimă măsura de energie stocată pe ciclu de deformare și indică proprietățile de tip solid, determinarea efectuându-se la temperatura de -24°C. Modul vâscos (G'') indică mărimea energiei pierdute pe ciclu de deformare și reflectă proprietățile asemănătoare materialelor de consistență ridicată. Modulele de stocare dinamică oscilativă (G') și pierderea (G'') ale oleogelurilor au fost măsurate în intervalul de frecvență 0,01–100 Hz.

Activitatea 10. Proprietățile texturale ale oleogelurilor

Pentru determinarea texturii aluatului s-a folosit texturometrul TVT 6700, Perten Sweden, cu un vârf cilindric de diametru de 25 mm, din oțel inoxidabil. S-au realizat 2 compresii la diferență de 10 secunde, pe o probă de oleogel de aproximativ 20 grame. Viteza testului s-a realizat cu 1 mm/s, iar distanța de pornire față de eșantion a fost de 25 mm. Ca rezultat pentru caracterizarea texturii oleogelurilor au fost calculate fermitatea, adezivitatea, elasticitatea și coezivitatea. Toate determinările au fost realizate la temperatura camerei, oleogelurile au fost scoase di frigider cu cel puțin 60 min. înainte de determinare.

Activitatea 11. Caracterizarea morfologică a oleogelurilor prin SEM

Oleogelurile au fost supuse analizei morfologice cu un microscop electronic cu scanare. Caracterizarea microstructurii oleogelurilor s-a realizat după o prealabilă uscare a acestora. Probele de oleogel au fost plasate în plăci Petri și liofilizate la temperatura de -80°C. Liofilizarea a avut ca scop eliminarea apei din structura oleogelurilor. Pentru imagistică s-a folosit un microscop electronic cu scanare TESCAN Vega II LMU, a cărui sursă de electroni – tubul catodic, generează electronii prin încălzirea directă a filamentului catodic de wolfram (distanță de lucru = 5 mm; tensiune de accelerație = 10 kV). Această tehnică permite caracterizarea grăsimilor și a cristalelor de lipide, distribuția, dimensiunea și forma acestora.

Activitate 12. Optimizarea oleogelurilor în funcție de caracteristicile de calitate

Rezultatele obținute au fost interpretate statistic folosind programele de statistică XLSTAT și MATLAB

Pentru activitățile propuse în etapa a IIa și a IIIa vor fi folosite oleogelurile care au prezentat structura specifică de gel sau emulsie, cu aspect omogen, cu cristale fine și uniform repartizate, nu au avut pierderi importante de ulei din structura și vor fi excluse oleogelurile ferme, saturate, cu structură densă, nisipoasă precum și cele moi, cu structură nestabilă.

Activitatea 13. Diseminarea rezultatelor

În această etapă au fost prevăzute activități de diseminare a rezultatelor prin participare la o conferință și publicarea unui articol.

REZULTATE OBȚINUTE

1. Obținerea oleogelurilor a fost descrisă în secțiunea de descriere a modului de lucru la obținerea oleogelurilor.

2. Determinarea capacității de reținere a uleiului în structură (CBO)

Oleogelurile cu ceară au prezentat o structură stabilă, cu structură semisolidă specifică de gel la adaosuri mai mari de 3%. S-a determinat că această concentrație este critică la unele tipuri de ulei vegetal. S-a determinat că modul de legare a cerii, a etilcelulozei și a sitosterolului sau a proteinelor sunt în corelație cu compoziția chimică a uleiurilor. Cea mai mare capacitate de legare a uleiului a fost obținută la adaosul de ceară de candelila iar cea mai mică capacitate de legare a uleiului s-a apreciat la sitosterol.

3. Determinarea culorii oleogelurilor

Rezultatele privind culoarea oleogelurilor este un criteriu de apreciere senzorială. Culoarea oleogelurilor s-a păstrat în funcție de culoarea uleiului folosit la formularea oleogelului. Au fost modificări de luminozitate ale oleogelurilor prin comparație cu a uleiurilor. Adaosul de oleogelator a condus la solidicarea grăsimii și implicit la obținerea unui produs cu aspect mat, datorat formării cristalelor de grăsime. Uleiurile vegetale imprimă culoare specifică oleogelurilor și transfer de pigmenți în produsele alimentare în care vor fi folosite. Oleogeluri clare și cu transparență ridicată au fost obținute la probele cu etil celuloza și sitosterol.

4. Determinarea indicelui de peroxid

Valoarea indicelui de peroxid se corelează cu oxidarea grăsimilor. Toate probele de oleogel au prezentat valori scăzute ale indicelui de peroxid având în vedere că această analiză s-a determinat după cinci zile de la obținere. Uleiurile vegetale au fost achiziționate din magazinele

alimentară și au fost în temen de valabilitate. Creșterea procentului de oleogelator a condus la o scădere a valorii indicelui de peroxid. Dacă la probele cu 3% valoarea indicelui este de 9,88 meqO₂/kg, probele cu 11% au prezentat valori de aproximativ 3,46 meqO₂/kg.

5. Determinarea prezenței acizilor grași trans din oleogeluri prin GS-MS

Determinarea acizilor grași din oleogeluri

Separarea și cuantificarea acizilor grași s-a realizat prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometrie de masă (GC-MS), Shimadzu (GC-MS-QP 2010 Plus, Shimadzu, Kyoto, Japonia).

Derivatizarea acizilor grași s-a realizat prin următoarea procedură: 0,1 g probă (oleogel) s-a dizolvat în 0,4 ml de n-hexan și apoi s-a adăugat 0,4 ml de reactiv Boron Trifluoride –Methanol (BF₃:10-20%, lot Y6BGJ-PC). Amestecul a fost menținut timp de 5 minute pe o baie de apă la 60 °C, iar apoi a fost lăsat să se răcească la temperatura camerei. După ce amestecul s-a răcit, s-a adăugat 2 ml de soluție saturată de NaCl (35,7%) și s-a centrifugat timp de 3 minute la 2000 rpm. Supernatantul a fost filtrat printr-un filtru de seringă având diametrul de 13 mm și dimensiunea porilor de 0,45 μm.

Temperatura inițială a cuptorului a fost de 100 °C, iar temperatura de injectare a fost de 220 °C. Debitul gazului purtător (heliu) prin coloana cromatografică a fost de 0,83 ml·min⁻¹, iar valoarea raportului de splitare a fost de 50. Volumul de injecție a fost de 2 μl și s-a utilizat o coloană cromatografică SUPELCOWAX 10 de 60 m × 0,25 mm i.d., 0,25 μm grosimea filmului (Supelco Inc. Bellefonte, PA, SUA), iar temperatura injectorului a fost setată la 220 °C. Separarea și detecția se realizează pe baza raportului m/z: 25 - 500 la o rată de 0,14 scanari·s⁻¹ cu un timp intermediar de 0,02 s între scanări. Identificarea acizilor grași a fost realizată prin compararea timpilor lor de retenție cu cei ai standardelor cunoscute (Food Industry FAME Mix, lot nr. 35077) și spectrele de masă rezultate cu cele din baza de date (NIST MSSearch 2.0). Compoziția acizilor grași a fost exprimată în μg·ml⁻¹ oleogel și ca procente (%) în compoziția acizilor grași.

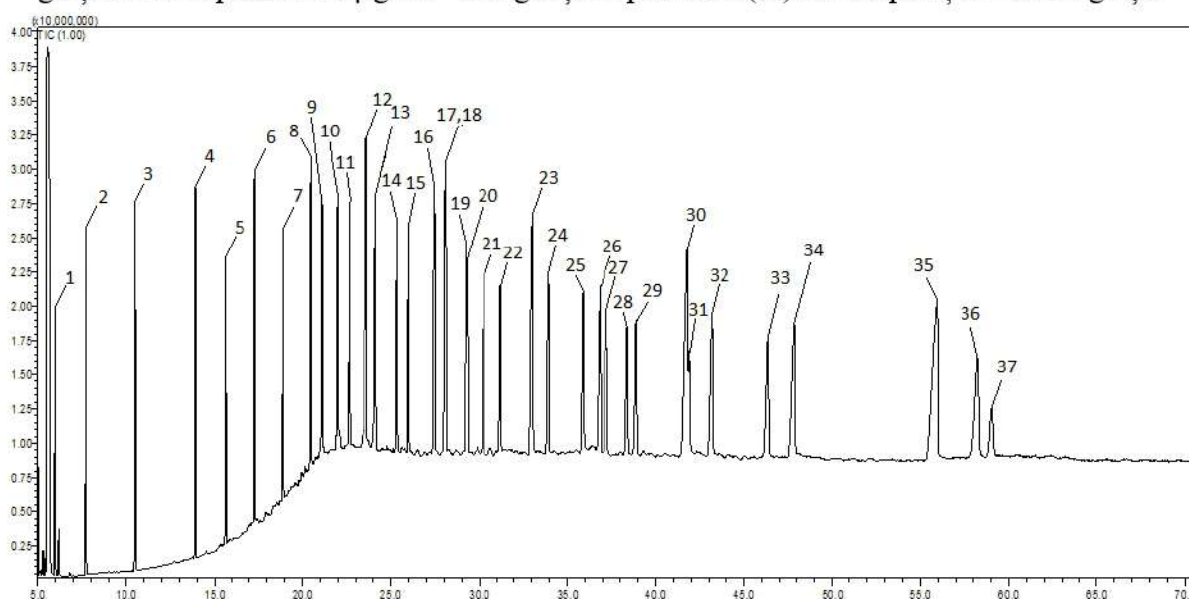


Figura 3. Cromatograma obținută prin GC-MS-QP 2010 Plus pentru mixul de 37 de acizi grași din standardul Food Industry FAME Mix

| Nr .crt. | Acizii grași din standardul Food Industry FAME Mix |
|----------|--|
| 1 | Acid butiric (C4:0) |
| 2 | Acid caproic (C6:0) |
| 3 | Acid caprilic (C8:0) |
| 4 | Acid decanoic (C10:0) |
| 5 | Acid undecanoic (C11:0) |
| 6 | Acid dodecanoic (C12:0) |
| 7 | Acid tridecanoic (C13:0) |
| 8 | Acidul miristic (C14:0) |
| 9 | Acid miristoleic (C14:1 [cis-9]) |
| 10 | Acid pentadecanoic (C15:0) |
| 11 | Acid pentadecenoic (C15:1 [cis-10]) |
| 12 | Acid palmitic (C16:0) |
| 13 | Acid palmitoleic (C16:1 [cis-9]) |
| 14 | Acid heptadecanoic (C17:0) |
| 15 | Acid heptadecenoic (C17:1 [cis-10]) |
| 16 | Acid stearic (C18:0) |
| 17 + 18 | Acid elaidic C18:1 [trans-9] + Acid oleic (C18:1[cis-9]) |
| 19 | Acid linolelaidic (C18:2 [trans-9,12]) |
| 20 | Acid linoleic (C18:2 [cis-9,12]) |
| 21 | Acid arahidic (C20:0) |
| 22 | Acid gamma-linolenic (C18:3 [cis-6,9,12]) |
| 23 | Acidul 11-eicosenoic (C20:1 [cis-11]) |
| 24 | Acid α -linolenic (C18:3 [cis-9,12,15]) |
| 25 | Acid heneicosilic (C21:0) |
| 26 | Acid eicosadienoic (C20:2 [cis-11,14]) |
| 27 | Acid behenic (C22:0 FAME) |
| 28 | Acid 8,11,14-eicosatrienoic (C20:3 [cis-8,11,14]) |
| 29 | Acid erucic (C22:1 [cis-13]) |
| 30 | Acid eicosatrienoic (C20:3 [cis-11,14,17]) |
| 31 | Acid arahidonic(C20:4 [cis-5,8,11,14]) |
| 32 | Acid tricosilic (C23:0) |
| 33 | Acid docosadienoic (C22:2 [cis-13,16]) |
| 34 | Acid lignoceric (C24:0) |
| 35 | Acid methyl ester eicosapentaenoic [cis 5,8,11,14,17] |
| 36 | Acid nervonic (C24:1 [cis-15]) |
| 37 | Acid docosahexaenoic [cis-4,7,10,13,16,19] |

Soluții standard pentru 37 acizi grași au fost analizate separat și rezultatele au fost folosite pentru a calcula conținutul de acizi grași pentru fiecare tip de oleogel, cu ajutorul ariei peak-urilor obținută în funcție de timpii de retenție.

Din rezultatele obținute se poate observa o scădere a conținutului de acizi grași odată cu creșterea concentrației de ceară utilizată. Astfel, pentru oleogelul obținut cu ulei de măsline și 3% ceară carnauba s-a obținut un conținut de 74,58 $\mu\text{g/ml}$ acid palmitic iar când concentrația de ceară a crescut la 5% concentrația acestui acid gras a scăzut la 35,96 $\mu\text{g/ml}$. Aceeași tendință a fost observată și în cazul celorlalți acizi grași identificați în oleogelurile obținute din ulei de măsline

și ulei carnauba, respectiv: acid stearic, acid elaidic C18:1(trans-9)+ acid oleic C18:1(cis-9), acid gamma-linolenic și acid docosadienoic C22:2 (cis-13,16).

Scăderea concentrației acizilor grași odată cu creșterea conținutului de ceară adăugată a fost observată și în cazul oleogelurilor obținute cu ulei de nucă, ulei de floarea-soarelui, ulei de semințe de struguri și ulei de semințe de cânepă, ceară de albine, ceară de candelilla, ceară de tărâțe de orez, etil-celuloză, sitosterol, gumă xantan și proteină de mazăre.

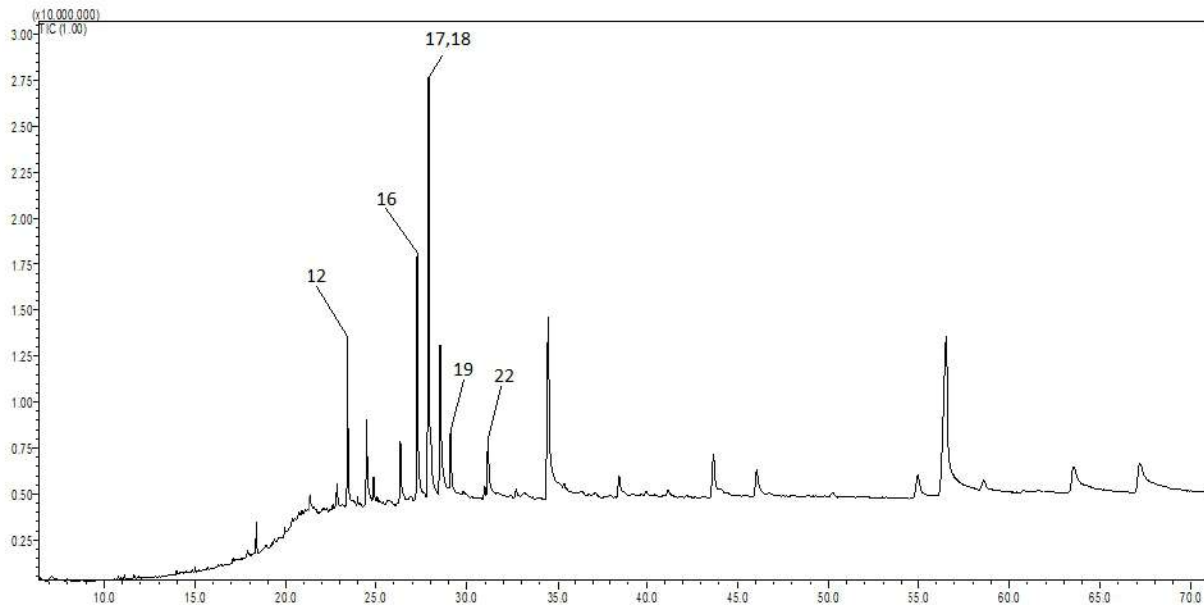


Figura 3. Cromatograma cu conținutul de acizi grași din oleogelul obținut din amestec de ulei de măsline și 3% ceară de albine

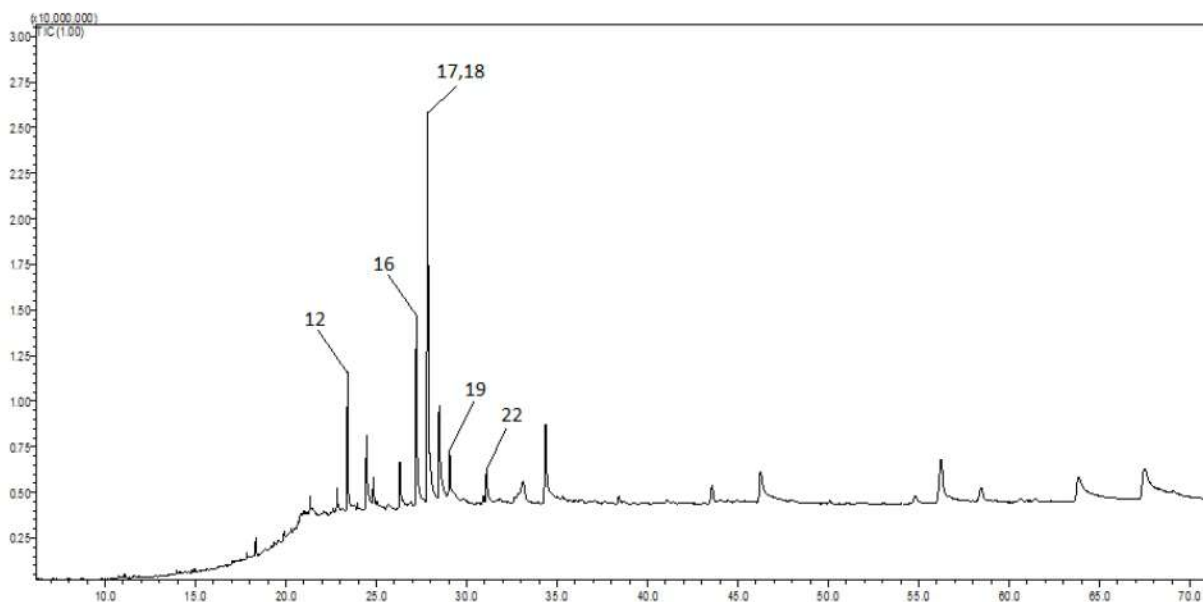


Figura 4. Cromatograma cu conținutul de acizi grași din oleogelul obținut din amestec de ulei de măsline și 11% ceară de albine

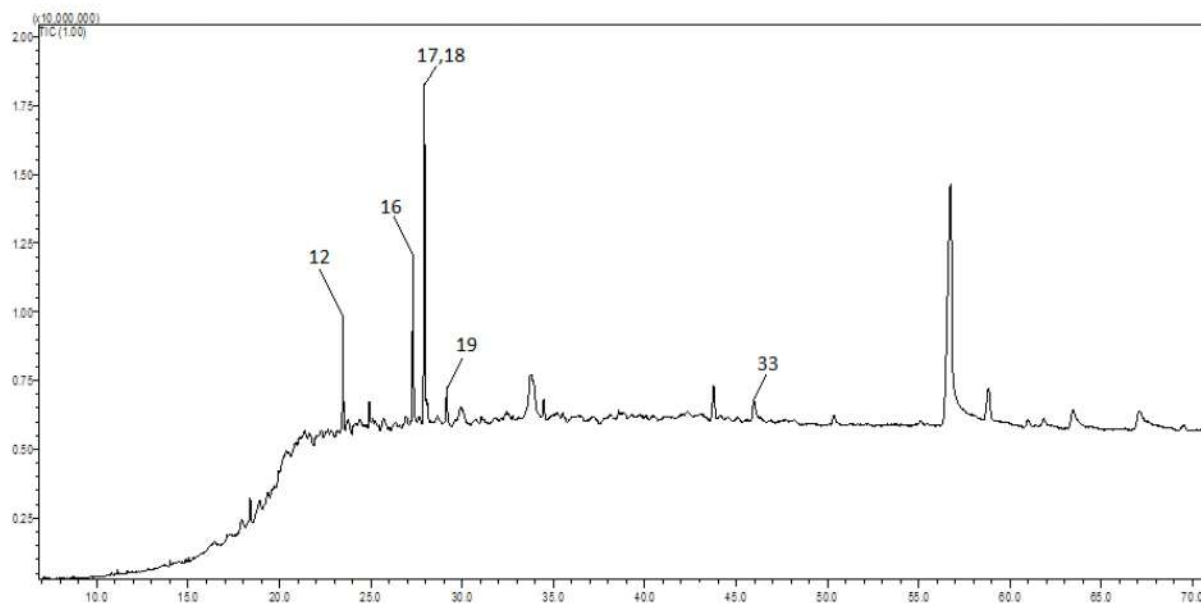


Figura 5. Cromatograma cu conținutul de acizi grași din oleogelul obținut din amestec de ulei de măsline și 3% ceară carnauba

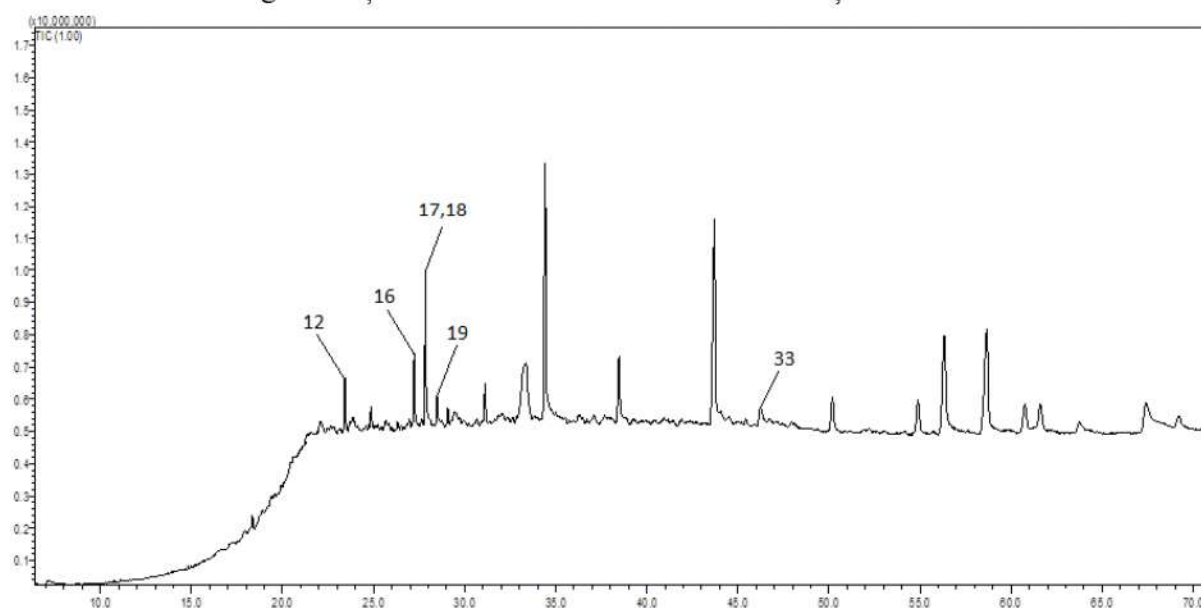


Figura 6. Cromatograma cu conținutul de acizi grași din oleogelul obținut din amestec de ulei de măsline și 11% ceară carnauba

6. Determinarea activității apei în oleogeluri

Rezultatele obținute la determinarea activității apei în produs au fost în corelație cu cercetările altor autori. Uleiul este un produs cu umiditate scăzută, apa liberă a prezentat valori cuprinse în intervalul 0.300-0.450. Oleogelurile formulate cu proteină la care inițial s-a impus o hidratare au prezenta valori cuprinse în intervalul 0.500-0.650. Deoarece tema cercetării nu are ca direcții stabilitatea oleogelurilor pentru o perioadă lungă de timp, nu au fost considerate valori ridicate ale activității apei iar posibilitatea de folosire a oleogelurilor în produse este garantată.

7. Analiza proprietăților termice prin DSC

Pentru analiza proprietăților termice ale oleogelurilor s-au avut în vedere modificările care apar în comportamentul termic al probelor între 20 °C și 90 °C, 90 °C și -60 °C și între -60 °C și 100 °C. Această ultimă regiune a dus la vizualizarea celor mai relevante modificări în structura probelor și este prezentată în figura 2. În domeniul negativ s-a identificat un peak proeminent la aproximativ -5 °C, care corespunde temperaturii de cristalizare. În domeniul pozitiv, oleogelurile au prezentat între 40 și 80 °C peakuri care corespund temperaturii de topire. În cazul în care s-a utilizat ceara alimentară ca oleogelator, se observă că temperatura de topire a crescut odată cu proporția de ceară adăugată; temperaturi de topire ridicate sunt atribuite conținutului de acizi grași saturați sau cu catenă lungă ai acestor oleogelatori.

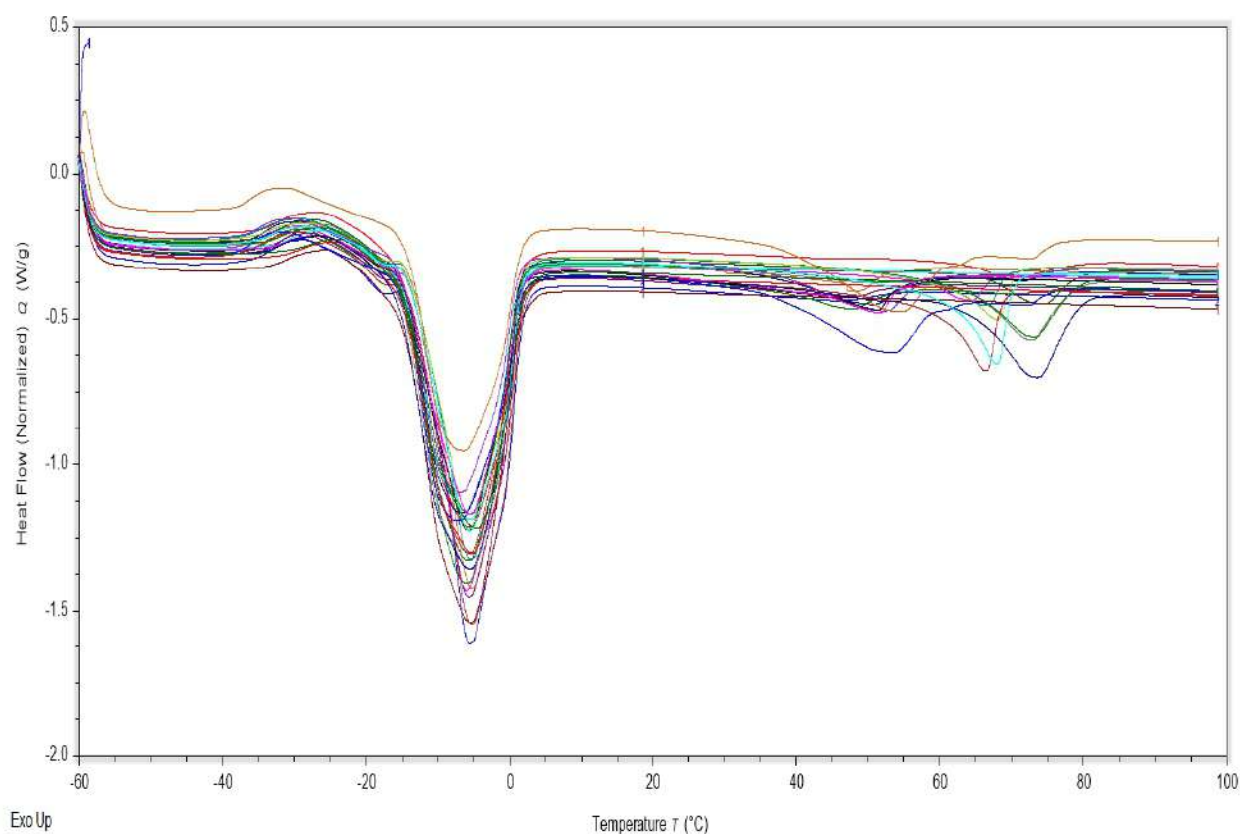


Figura 7. Termograme suprapuse ale probelor de oleogeluri obținute cu diferite tipuri de uleiuri și oleogelatori (temperatură restricționată la -60 – 100 °C)

8. Analiza structurii oleogelurilor prin FTIR

Spectrele FTIR ale oleogelurilor obținute cu diferite tipuri de uleiuri (ulei de măsline, ulei de struguri, ulei de nucă, ulei de semințe de cânepă și ulei de floarea soarelui) sunt prezentate în figura 3. Domeniul de numere de undă cuprins în analiză conține informații privind vibrațiile moleculare specifice compoziției chimice a probelor, care sunt utile pentru a obține o perspectivă asupra modului în care oleogelatorul se combină cu uleiul pentru a forma matricea de oleogel.

Cele mai mari peak-uri au fost observate pentru toate probele la 2921 cm^{-1} and 2852 cm^{-1} și au fost atribuite vibrațiilor simetrice și asimetrice de întindere ale grupării CH_2 , fiind caracteristice oleogelatorilor. Un alt peak proeminent a fost înregistrat la aproximativ 1743 cm^{-1} și a fost corelat cu vibrații de întindere ale $\text{C}=\text{O}$ care rezultă din combinația între ulei și oleogelator; în cazul acestui peak de absorbție s-a observat o reducere a intensității determinată de creșterea proporției de oleogelator, reducere care a fost semnificativă în cazul oleogelurilor obținute cu ulei de măsline și ulei de semințe de cânepă.

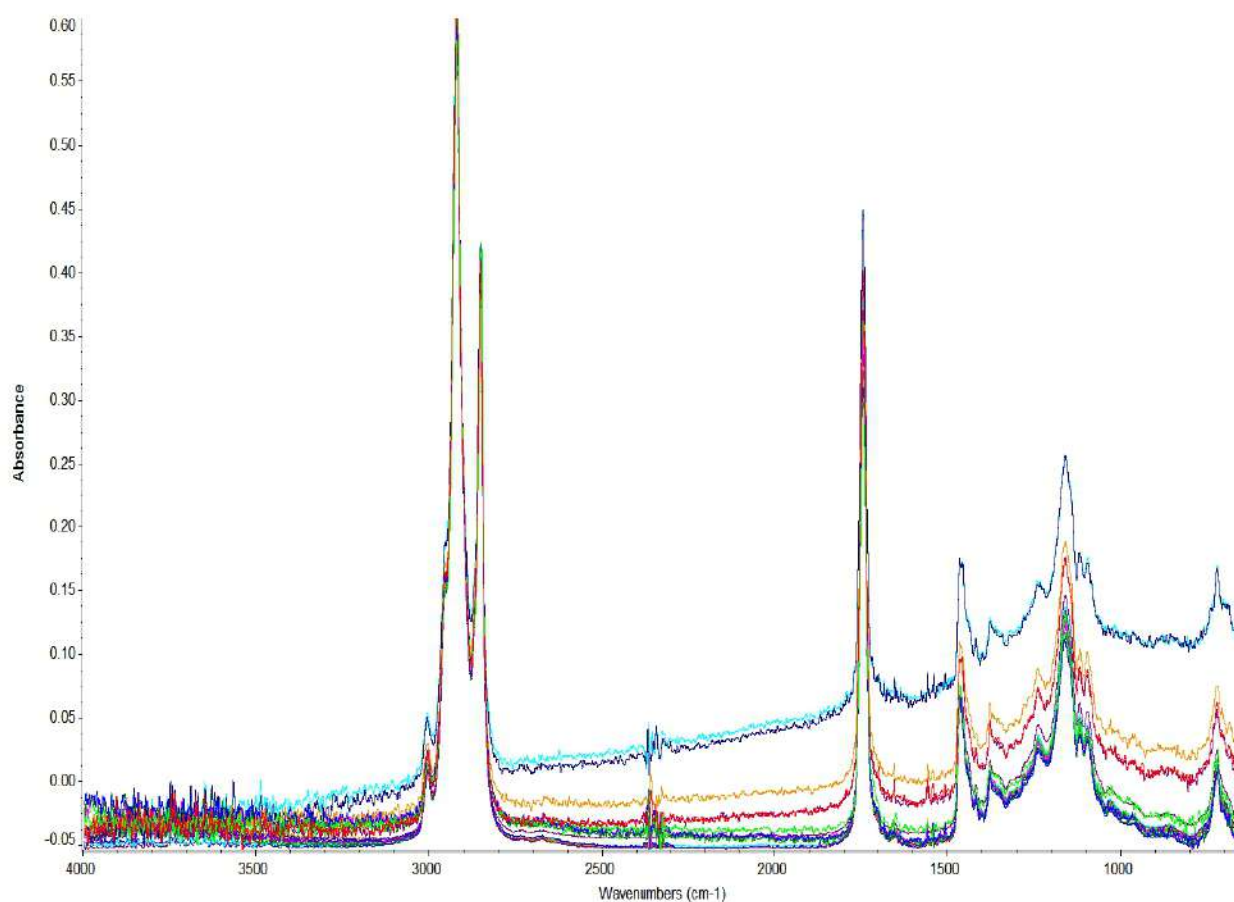


Figura 8. Spectrele FTIR ale probelor de oleogeluri

9. Determinarea proprietățile reologice ale oleogelurilor

Majoritatea probele au prezentat modulul de stocare dominant peste modulul de pierdere și ambele au crescut ușor în intervalul de frecvență, ceea ce a reprezentat un comportament semisolid cu toleranță bună la deformare. A fost efectuat un test de baleiaj de frecvență pentru a măsura modulul de stocare (G' , reprezentând proprietatea elastică) și modulul de pierdere (G'' , ilustrând proprietatea vâscoasă) ale oleogelurilor.

La compararea proprietăților vâscoelastice ale probelor cu ceară și a celor cu proteină probele de oleogel cu ceară, etilceluloză și sitosterol s-au dovedit a avea valori mari pentru modulul elastic. Aceste rezultate au arătat efectul sinergic al cerii și al polimerilor asupra caracteristicilor reologice

ale oleogelurilor.

10. Determinarea proprietăților texturale ale oleogelurilor

Au fost determinate proprietățile texturale pentru oleogelurile preparate cu ceară și oleogeluri obținute cu polimeri și proteine. Oleogelurile preparate cu proteine au prezentat cea mai scăzută fermitate, în comparație cu oleogeluri obținute cu polimeri și a celor obținute cu ceară în procent de 11%. Elasticitate oleogelurilor obținute cu etil celuloză a fost cea mai ridicată. Adezivitatea probelor cu ceara au prezentat cele mai ridicate valori. În plus, oleogeluri cu 3% ceară și cele cu sitosterol au prezentat cea mai scăzută valoare a fermității și elasticității.

11. Caracterizarea morfologică a oleogelurilor prin SEM

Analiza SEM a oleogelurilor pune în evidență gruparea și distribuția cristalelor de grăsime solidificată la nivel de microstructură. În funcție de oleogelatorul folosit, microstructura formațiunilor a fost diferită. Mai mult, au fost vizualizate formațiuni și aranjări ale microcristalelor în structuri diferite și în corelație cu uleiul folosit. Diferențele în structura rețelei și imaginea oleogelului proteic arată că agregatele au format o rețea de tip fractal în uleiul lichid. Structurile gelificate cu ceară și polimeri au prezentat formațiuni grupate în rețele fine sau granuloase. Particulele de ceară au fost distribuite omogen în unele oleogeluri iar alte formulări la care s-a folosit un alt sortiment de ulei au produs formațiuni neomogene. Tendința de formare a rețelei de ulei-oleogelator este atribuită echilibrului dintre particule-solvent și interacțiunilor dintre particule. De exemplu, ceara de albine se omogenizează și leagă în structură uleiul de măsline iar în combinație cu uleiul de nucă nu prezintă aceeași tendință. Faza uleioasă poate fi distinsă prin zone întunecate, în timp ce componentele solidificate pot fi văzute într-o formă luminoasă. Această rezultate sunt în concordanță cu rezultatele unor studii anterioare care au relevat că structurile cristaline ale oleogelurilor pot capta un volum mare de ulei unde cantități mari de cristale de ceară pot face oleogelurile mai puternice și dense.

12. Optimizarea oleogelurilor în funcție de caracteristicile de calitate

Rezultatele obținute au fost centralizate și interpretate statistic folosind programele statistice Matlab și XLSTAT. Un model de sortare în funcție de caracteristicile oleogelurilor este prezentat în figura 4.

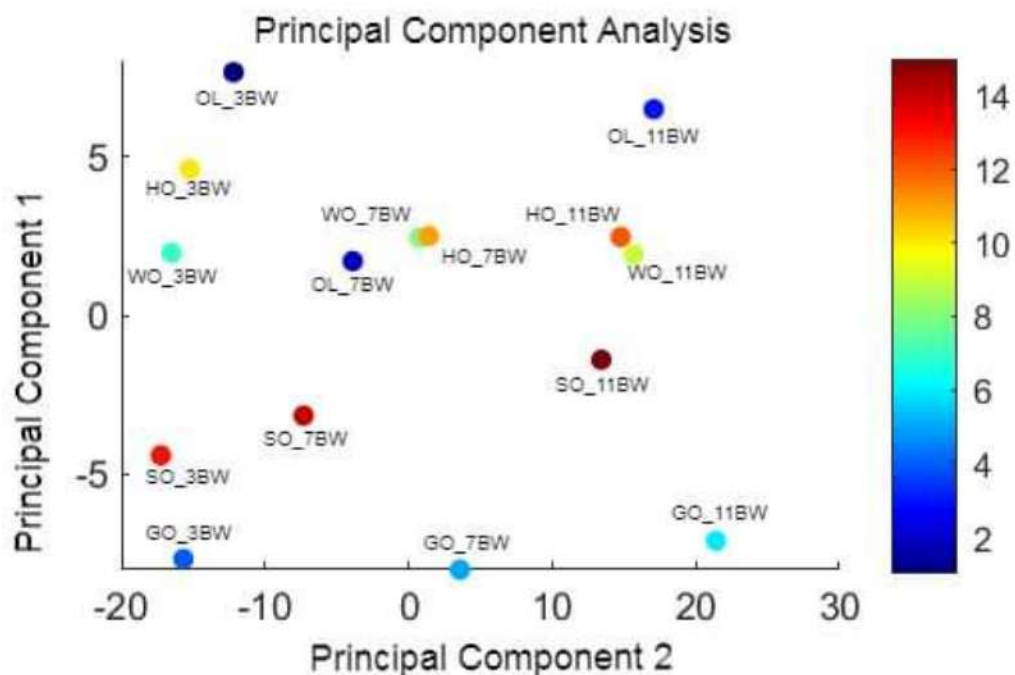


Figura 9. Graficul analizei componentelor principale

CONCLUZII

Obiectivele specifice ale etapei I de derulare a proiectului au fost realizate.

Rezultatele cercetării au fost diseminate prin articole cotate ISI și participarea la manifestări științifice internaționale și publicate în volumele manifestărilor științifice

- 1 Articol ISI publicat: Ana Leahu, Cristina Ghinea and Sorina Ropciuc. 2022. Reological, Textural, and Sensorial Characterization of Walnut Butter. *Appl. Sci.* **2022**, 12(21), 10976; <https://doi.org/10.3390/app122110976>
- 1 Articol în evaluare Manuscript ID: foods-2090540: Sorina Ropciuc, Florina Dranca, Mircea Adrian Oroian, Ana Leahu, Georgiana Gabriela Codina, Ancuta Elena Prisacaru, 2022. Characterization of oleogels obtained with beeswax and different vegetable oils.
- Participare la conferința internațională: EUROPEAN BIOTECHNOLOGY CONGRESS, 5-7 October 2022, Prague
Sorina Ropciuc, Ancuta Elena Prisacaru, Mircea Oroian, Georgiana Gabriela Codina, Ana Leahu. Titlul lucrării: Oleogels: an alternative to solid fats when making buns from yeasted dough.
- Lucrare prezentată în cadrul conferinței "The 10 th International Conference for Students" STUDENT IN BUCOVINA
Autori: Otilia FORTUNA, Loredana HUȚUȚUI, Sorina ROPCIUC Titlul lucrării: RESEARCH ON METHODS OF STRUCTURING OILS INTO EDIBLE OLEOGELS

Rezumat

Uleiurile și grăsimile sunt utilizate pe scară largă în formulările alimentare pentru a îmbunătăți unele caracteristici nutriționale și de calitate ale produselor alimentare. Oleogelul este obținut prin adăugarea unui agent structurant cunoscut sub numele de gelator, care are un rol în crearea unei rețele tridimensionale. Grăsimile solide produse din uleiuri prin procese de hidrogenizare, interesterificare și fracționare sunt utilizate pe scară largă în diferite produse alimentare pentru aceste scopuri. În ultimii ani, conștientizarea consumatorilor cu privire la relația dintre dietă și sănătate a crescut, ceea ce poate provoca îngrijorare cu privire la grăsimile solide, inclusiv produsele, în ceea ce privește conținutul ridicat de acizi grași saturați și acizi grași trans. Proteinele din cauza naturii lor hidrofile nu pot forma o rețea în uleiul hidrofob, astfel încât utilizarea lor este limitată la prepararea oleogelurilor.

Rezultatele obținute în acest studiu au confirmat capacitatea oleogelatorilor de a structura uleiul de măsline, uleiul de struguri, uleiul de nucă, uleiul de semințe de cânepă și uleiul de floarea soarelui într-un oleogel stabil.

Pentru a analiza efectul oleogelatorilor au fost folosite diferite tehnici și metode de analiză pentru a le caracteriza. Cea mai mare capacitate de legare a uleiului a fost obținută la adaosul de ceară de candelila iar cea mai mică capacitate de legare a uleiului s-a apreciat la sitosterol. Conținutului de acizi grași odată cu creșterea concentrației de ceară utilizată. Astfel, pentru oleogelul obținut cu ulei de măsline și 3% ceară carnauba s-a obținut un conținut de 74,58 $\mu\text{g/ml}$ acid palmitic iar când concentrația de ceară a crescut la 5% concentrația acestui acid gras a scăzut la 35,96 $\mu\text{g/ml}$. Aceeași tendință a fost observată și în cazul celorlalți acizi grași identificați în oleogelurile obținute din ulei de măsline și ulei carnauba, respectiv: acid stearic, acid elaidic C18:1(trans-9)+ acid oleic C18:1(cis-9), acid gamma-linolenic și acid docosadienoic C22:2 (cis-13,16). Culoarea oleogelurilor s-a păstrat în funcție de culoarea uleiului folosit la formularea oleogelului. Au fost modificări de luminozitate ale oleogelurilor prin comparație cu a uleiurilor. Adaosul de oleogelator a condus la solidificarea grăsimii și implicit la obținerea unui produs cu aspect mat, datorat formării cristalelor de grăsime. Parametrii reologici au arătat, de asemenea, dependență de cantitatea de oleogelator. Atât G' cât și G'' au crescut pe măsură ce procentul de agent de structurare a fost crescut. De asemenea, parametrii texturali, care sunt un factor important de calitate în descrierea caracteristicilor oleogelurilor au crescut semnificativ cu concentrația de oleogelator. Oleogelurile cu doze de 11% au prezentat cele mai puternice proprietăți texturale.

Director de proiect
(Ropciuc Sorina)

