

Carmen Liliana BĂDĂRĂU

**ADITIVI ALIMENTARI ȘI
INGREDIENTE ÎN INDUSTRIA
ALIMENTARĂ – ASPECTE
TEORETICE ȘI LUCRĂRI DE
LABORATOR**

 EDITURA
UNIVERSITĂȚII
TRANSILVANIA DIN BRAȘOV

2015

Lucrarea “Aditivi alimentari și ingrediente în industria alimentară-aspecte teoretice și lucrări de laborator” își propune să fie un sprijin util pentru specialiștii din industria alimentară (nutriționiști, specialiști în siguranța alimentelor și protecția consumatorilor, cadre didactice și studenți de la facultățile de profil) încercând să le ofere cititorilor informații științifice privind aditivii alimentari. Totodată, lucrarea constituie și un ghid de informare privind unii aditivi de sinteză ascunși în matricea unor alimente sofisticate comercializate pe scară largă, substanțe cu potențial nociv, compuși care complică uneori problematica riscurilor din domeniul alimentar.

Unii înlocuitori pentru aditivii de sinteză (conservanți naturali în special), performanțele lor, speranțele legate de acești înlocuitori ai substanțelor artificiale și sintetice din hrana noastră, aspecte privind substituirea aditivilor de sinteză cu unii compuși obținuți din resurse ecologice, constituie un alt subiect tratat în această lucrare.

În domeniul aditivilor alimentari, asistăm la o avalanșă de descoperiri științifice, care uneori se împletesc armonios cu vechi tradiții și practici culinare sedimentate în timp, iar alteori se contrazic într-o polemică aprigă..... Iată de ce, în lucrarea de față am încercat să prezentăm o scurtă “pledoarie” care să contribuie la “judecarea” acestui subiect sensibil. Sper că informațiile din aceasta carte-manual vor fi utile și pentru verdictul final în acest “proces”...

Autoarea

CUPRINS

Capitol	Titlul	Pagina
I	Aditivi alimentari, auxiliari tehnologici și ingrediente. Aspecte generale	1
	1.1. Aditivi alimentari. Generalități	1
	1.1.1. Rolul aditivilor alimentari	2
	1.1.2. Codificare. Clasificare	2
	1.1.3. Indicatori de siguranță pentru aditivii alimentari (definitorii în alegerea, aprobarea și utilizarea aditivilor)	7
	1.1.3.1. Consumul zilnic admis (ADI) și doza maximă admisă teoretică ingerată zilnic (TMDI)	7
	1.1.3.2. Dozele de încorporare a aditivilor în produsele alimentare	8
	1.1.3.3. Abrevieri pentru principalii indicatori de siguranță, privind aditivii alimentari	9
	1.1.4. Alegerea aditivilor alimentari (aprecierea riscurilor, organizații implicate)	10
	1.1.5. Legislația și normele privind aditivii alimentari în România și Uniunea Europeană. Aspecte generale	13
	1.2. Auxiliari tehnologici (exemple)	18
	1.3. Ingrediente pentru industria alimentară (exemple)	18
II	Coloranți alimentari	21
	2.1. Aspecte generale	21
	2.2. Justificarea utilizării coloranților alimentari	23
	2.3. Cerințele obligatorii pentru un colorant	23
	2.4. Clasificarea coloranților alimentari	24
	2.5. Exemple de coloranți	24
	2.5.1. Coloranți naturali	24
	2.5.2. Coloranți sintetici	33
III	Substanțe antiseptice (de conservare) și stabilizatoare	40

Capitol	Titlul	Pagina
	3.1. Generalități	40
	3.2. Factorii care influențează activitatea conservanților	40
	3.3. Rolul conservanților	41
	3.4. Exemple agenți de conservare	42
	3.4.1. Agenți de conservare organici (exemple)	42
	1. Acidul sorbic (E200) și sărurile sale: sorbatul de sodiu (E 201), de potasiu (E202) și de calciu (E203)	42
	2. Acidul benzoic (E210), sărurile (E211-E213) și esterii săi (E214 - E219)	43
	3. Acidul acetic (E260) și sărurile sale: acetatul de potasiu (E261), de sodiu (E262), de calciu (E263) și de amoniu (E264)	45
	4. Acidul lactic (E270)	45
	5. Acidul propionic (E280) și sărurile sale: propionatul de sodiu (E281), de calciu (E282) și de potasiu (E283)	46
	6. Alți aditivi de conservare organici	46
	3.4.2. Agenți de conservare anorganici (exemple)	47
	1. Dioxidul de sulf (E220) și compușii cu sulf (E221 – E228)	47
	2. Azotații și azotiții de sodiu și de potasiu (E249 – E252)	51
	3. Acidul boric (E284) și sarea sa tetraboratul de sodiu (borax, E285)	51
	4. Anhidrida carbonică (E290)	51
IV	Antioxidanți	58
	4.1. Oxidarea lipidelor	58
	4.1.1. Mecanismul biochimic de oxidare a lipidelor	58
	4.1.2. Degradarea termică a lipidelor	62
	4.2. Antioxidanți. Clasificare, mod de acțiune, criterii de alegere a aditivului adecvat produsului alimentar	63
	4.3. Exemple de antioxidanți	67
	4.3.1. Antioxidanți primari	67

Capitol	Titlul	Pagina
	4.3.2. Agenți reducători	71
	4.3.3. Antioxidanți tip „Metal scavenger”	72
	4.3.4. Antioxidanți tip „Oxygen scavenger”	75
	4.3.5. Antioxidanți cu acțiune sinergică	76
V	Emulgatori	77
	5.1. Emulsiile. Aspecte generale	77
	5.2. Emulgatori – structura, mod acțiune, alegere, clasificare	81
	5.3. Proprietățile principale ale emulgatorilor	84
	5.4. Emulgatori – reprezentanți	88
	5.5. Alte proprietăți ale emulgatorilor	93
	5.6. Produse alimentare pentru obținerea cărora sunt necesari emulgatorii	95
VI	Agenți cu acțiune de chelare, tamponare, stabilizare, întărire, creștere, hidratare	101
	6.1. Citrații	101
	6.2. Tartrații	102
	6. 3. Acetatul de calciu	102
	6.4. Clorura de calciu	102
	6. 5. Polifosfații (E 450 – E 452)	103
	6.6. Acidul etilen-diamino-tetra-acetic (EDTA) și sărurile sale (E 385)	103
	6.7. Lactații de: sodiu, potasiu, calciu, amoniu și magneziu	104
VII	Hidrocoloizi. Amidonul și derivații. Extracte proteice	106
	7.1. Amidonul și derivații	106
	7.2. Derivate proteice utilizate în industria alimentară	110
	7. 2.1. Derivate proteice de origine vegetală	110
	7. 2.2. Derivate proteice de origine animală	113
	7.2.3. Hidrolizate proteice	116
VIII	Acizi	117
IX	Substanțe pentru tratamentul de suprafață al produselor alimentare, pentru albire, limpezire și stabilizare	120
X	Îndulcitori	129

Capitol	Titlul	Pagina
	10.1. Îndulcitori naturali nenutritivi (cu putere calorică mică)	129
	10. 2. Îndulcitori naturali nutritivi. Ingrediente	130
	10.3. Îndulcitori sintetici. Aditivi	135
XI	Substanțe pentru realizarea culorii cărnii sărate	139
	11.1. Substanțe formatoare de spumă, de stabilizare spumei, de control a spumării și substanțe antispumante	142
	11.2. Substanțe de spumare neproteice	142
	11.3. Substanțe de spumare proteice	143
	11.4. Proteine vegetale și animale, modificate	145
XII	Imitații de grăsimi și fibre alimentare	147
	12.1. Imitații de grăsimi	147
	12. 1.1. Imitații de grăsimi pe bază de proteine	147
	12.1.2. Imitații de grăsimi pe bază de carbohidrați	147
	12.1.3. Imitații pe bază de grăsimi	148
	12.2. Fibre alimentare	149
	12.2.1. Fibre din cereale	151
	12.2. 2. Fibre din fructe	151
	12.2.3. Fibre din legume	152
XIII	Substanțe pentru maturizarea făinii de grâu și condiționarea aluatului	154
	13.1. Maturizarea făinii de grâu	154
	13.2. Condiționarea aluatului	156
	13.3. Substanțe de afânare	157
XIV	Alternative pentru aditivii de sinteză	159
	14.1. Conservanți naturali. Antioxidanți prezenți în alimente	159
	14.2. Enzime cu rol de antioxidanți-conservanți	165
	14.3. Conservanți cu acțiune antimicrobiană- alternative pentru E-uri	169
	14.3.1. Producții reacției Maillard	169
	14.3.2. Conservanți antiseptici naturali	170
	14.3.2.1. Fitoalexine	171
	14.3.2.2. Acizi organici din surse naturale	172
	14.3. 2.3. Compuși fenolici	173

Capitol	Titlul	Pagina
	14.3. 2.4. Uleiuri esențiale și componentele lor	173
	14.3.2.5. Bacteriocine	176
	14.4. Ingrediente cu rol de conservant	180
	14.4.1. Sarea (clorura de sodiu)	180
	14.4. 2. Fumul-conservant natural	183
XV	LUCRĂRI DE LABORATOR (identificări, dozări, proprietăți aditivi)	188
	15.1. Lucrarea nr.1. (Coloranți): <i>Diferențierea coloranților din produsele alimentare (a celor naturali de cei sintetici)</i>	188
	15.2. Lucrarea nr.2. (Coloranți): <i>Determinarea 5-oximetilfurfurolului în produsele alimentare tratate termic</i>	192
	15.3. Lucrarea nr.3. (Coloranți): <i>Procesul de caramelizare. Influența unor adaosuri de caramelizare</i>	195
	15.4. Lucrarea nr.4. (Antioxidanți): <i>Identificarea unor antioxidanți sintetici (aditivi-substanțe de conservare a grăsimilor)</i>	197
	15.5. Lucrarea nr.5. (Antioxidanți): <i>Determinarea capacității antioxidante - vitamina C (acidul L ascorbic, E300)</i>	200
	15.6. Lucrarea nr.6. (Substanțe de conservare): <i>Identificarea dioxidului de sulf și a derivaților</i>	205
	15.7. Lucrarea nr.7. (Substanțe de conservare, de fixare a culorii) <i>Determinarea azotaților și azotiților</i>	208
	15.8. Lucrarea nr.8. (Substanțe de conservare): <i>Determinarea acidului formic (bactericid)</i>	213
	15.9. Lucrarea nr. 9. (Substanțe de conservare): <i>Determinarea acidului boric și a derivaților</i>	215
	15.10. Lucrarea nr.10. (Conservanți, antiseptici): <i>Identificarea aditivilor difenol și ortodifenol-utilizați în tratamente de suprafață</i>	217
	15.11. Lucrarea nr.11. (Hidrocoloizi): <i>Determinarea gradului de esterificare a substanțelor pectice</i>	221
	15.12. Lucrarea nr.12. (Potențiatori de gust): <i>Identificarea glutamatului de sodiu în preparate deshidratate</i>	225
	15.13. Lucrarea nr.13. (Aromatizanți): <i>Odoranți, arome, condimente. Analiza calitativă și cantitativă</i>	229

Capitol	Titlul	Pagina
	15.14. Lucrarea nr.14. (Îndulcitori): <i>Determinarea substanțelor ameliorante îndulcitoare</i>	244
	15.16. Prelucrarea statistică a datelor experimentale	247
	BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	249
	Anexe	251

I. ADITIVI ALIMENTARI, AUXILIARI TEHNOLOGICI ȘI INGREDIENTE. ASPECTE GENERALE

1. 1. Aditivi alimentari. Generalități

Aditivii alimentari fac parte din clasa substanțelor de interes biologic.

În conformitate cu **Ordinul Ministerului Sănătății nr. 975/1999**, "**aditivii alimentari** sunt substanțe care se folosesc la prepararea unor produse alimentare, în scopul ameliorării calității acestora, sau pentru a permite aplicarea unor tehnologii avansate de prelucrare".

Codex Alimentarius **FAO-WHO**, definește aditivii alimentari ca "orice substanță care nu este consumată ca aliment în sine și nu este folosită ca ingredient, constituent al unui aliment, care are sau nu valoare nutritivă și care se adaugă intenționat, cu un scop tehnologic (incluzând modificări organoleptice) în timpul producerii, procesării, preparării, tratării, împachetării, ambalării, transportului și stocării unui aliment, devenind un component, sau afectând într-un fel caracteristicile alimentelor la care se adaugă".

Potrivit normelor merceologiei, aditivii alimentari sunt "... substanțe adăugate în produsele alimentare cu scopul de a le modifica sau crea anumite proprietăți, a facilita anumite operații de prelucrare și a asigura o anumită stabilitate în timp."¹

Potrivit altei definiții, aditivii alimentari "... sunt substanțe care se adaugă în cantități mici în produs în timpul prelucrării tehnologice, condiționării, conservării, ambalării, a transportului sau păstrării, în scopul îmbunătățirii caracteristicilor de calitate, creșterii stabilității și măririi valorii nutritive."²

Articolul 73 din **Norma igienico-sanitară din 16 decembrie 1998 pentru alimente**³ prevede că "**aditivii alimentari sunt substanțe care se folosesc la prepararea unor produse alimentare, în scopul ameliorării calității acestora, sau pentru a permite aplicarea unor tehnologii avansate de prelucrare**".

¹ Procopie R.(2001) "Bazele merceologiei", Editura ASE, București

² Diaconescu I.(1998) "Merceologie alimentară", Editura Eficient, București

³ Norma igienico-sanitară din 16 decembrie 1998 pentru alimente, publicată în Monitorul Oficial, Partea I nr. 268 din 11 iunie 1999

Fie că sunt naturali sau obținuți prin sinteză, utilizarea aditivilor în industria alimentară trebuie să respecte legislația în vigoare (și implicit standardele de calitate, care stabilesc condițiile și dozele permise conform normelor de siguranță).

1.1.1. Rolul aditivilor alimentari

-permit **conservarea** pe mai mult timp a produselor alimentare, cu menținerea calității și a siguranței lor;

- păstrează sau chiar îmbunătățesc gustul produselor;

- mențin consistența, aroma, culoarea;

- asigură controlul acidității sau alcalinității lor;

-contribuie la producerea unor alimente destinate grupurilor de consumatori cu necesități nutriționale speciale;

-ajută la fabricarea, prelucrarea, prepararea, tratamentul, ambalarea, transportul sau depozitarea alimentelor, condiția fiind ca aditivul să nu fie folosit pentru a masca utilizarea unor materii prime necorespunzătoare, sau a metodelor și tehnologiilor ce încalcă bunele practici în timpul derulării acestor activități.

În absența calităților induse de aditivii alimentari, comerțul cu majoritatea produselor alimentare uzuale ar scădea drastic, cum sunt: produsele de patiserie și cofetărie, bomboanele, mezelurile, gemurile și marmeladele, băuturile răcoritoare și multe alte preparate culinare.

1.1.2. Codificare. Clasificare

Pentru informarea corectă a consumatorilor și pentru reglementarea precisă a utilității aditivilor alimentari, Uniunea Europeană a decis din anul 1979, ca fiecare aditiv autorizat să fie semnalat pe etichete sau pe ambalaje printr-un anumit cod. Astfel, aditivii alimentari incluși în lista UE sunt codificați cu litera "E" (de la Europa), urmată de un număr alocat special fiecăruia dintre aceștia, alcătuit din 3 sau 4 cifre. Acest mod de simbolizare (CEE) sprijină consumatorii în recunoașterea aditivilor din alimente, indiferent de limba în care este redactată eticheta, garantând astfel că aceștia fac parte din lista celor autorizați. Această codificare alocată fiecărui aditiv alimentar, reprezintă un mijloc de identificare a acestui ingredient și indică faptul că a fost:

- **testat** pe animale și **s-a dovedit sigur** pentru consum,

- **înregistrat** la forurile de specialitate ca un aditiv permis.

Codificarea se face de către EFSA (European Food Safety Authority) și este acordată unui aditiv, numai după ce s-a decis că acesta poate fi folosit în alimente în condiții de siguranță deplină. Sistemul de numerotare a fost adoptat pentru uzul internațional de către Comisia Codex Alimentarius, care a dezvoltat și Sistemul Internațional de Numerotare (acesta folosește aceleași numere ca și codificarea cu E-uri dar fără litera E).⁴ Clasificarea Codex Alimentarius în cazul aditivilor, coincide cu clasificarea CEE. Numărul total de aditivi acreditați conform normelor CEE este de 301, iar lista aditivilor admiși în România conform **Ordinului Ministerului Sănătății nr. 975/16 decembrie 1998 privind aprobarea Normelor igienico-sanitare pentru alimente**, este de 201. În țara noastră, codificarea aditivilor coincide cu clasificarea Comisiei Economice Europene (CEE).

Potrivit art. 77 din **Norma igienico-sanitară din 16 decembrie 1998 pentru alimente**⁵, aditivii alimentari sunt clasificați în următoarele grupe:

- a. **CONSERVANȚI** – substanțe care prelungesc perioada de păstrare a alimentelor, prin protejarea lor împotriva alterării produselor de microorganisme;
- b. **ANTIOXIDANȚI** – substanțe care prelungesc perioada de păstrare a alimentelor, prin protejarea împotriva oxidării (de exemplu: râncezirea, schimbarea culorii);
- c. **acidifianți** – substanțe care cresc aciditatea alimentelor, imprimându-le un gust acru;
- d. **substanțe-tampon** – se folosesc la reglarea și la menținerea pH-ului specific alimentului;
- e. **antispumanti** – se folosesc pentru reducerea și prevenirea spumei;
- f. **emulsificatori** – substanțe care fac posibilă formarea și menținerea unui amestec omogen între două sau mai multe faze nemiscibile;

⁴ David Jukes, "Food additives in the European Union", The School of Food Biosciences, The University of Reading, UK, www.fst.rdg.uk/foodlaw/additive.htm

⁵ Norma igienico-sanitară din 16 decembrie 1998 pentru alimente, publicată în Monitorul Oficial, Partea I nr. 268 din 11 iunie 1999

- g. agenți de gelificare** – substanțe care permit și care ajută la formarea gelurilor;
- h. secheștranți** – substanțe care formează complexe cu ioni metalici;
- i. stabilizatori** – substanțe care fac posibilă menținerea proprietăților fizico-chimice ale alimentelor, menținând omogenizarea dispersiilor, culoarea etc.;
- j. substanțe de îngroșare** – substanțe care au capacitatea de a mări vâscozitatea produselor alimentare;
- k. îndulcitori** – substanțe (altele decât zahărul) care se utilizează pentru a da gust dulce alimentelor;
- l. coloranți naturali și coloranți de sinteză**;
- m. agenți de afânare** – substanțe care contribuie la creșterea volumului alimentelor, fără a modifica valoarea energetică;
- n. antiaglomeranți**;
- o. potențiatori de aromă** – mențin și amplifică aroma specifică alimentului;
- p. substanțe-suport** – facilitează transportul și utilizarea aditivilor, fără a modifica proprietățile pe care se bazează utilizarea lor;
- q. enzime** – folosite în industria alimentară;
- r. aromatizanți** – se împart în trei categorii: 1) substanțe arome naturale - se obțin prin procese fizice enzimatică sau microbiologice, din materii prime de origine vegetală sau animală; 2) substanțe identice naturale - sunt identice din punct de vedere al compoziției cu aromele naturale, componentele fiind obținute prin sinteză; 3) substanțe artificiale - se obțin prin sinteză, având structura și compoziția diferite de cele naturale.

Lista completă a aditivilor alimentari conform **Directivei 79/111/CCE** utilizată pe plan **european**, cuprinde **lista aditivilor grupați pe următoarele categorii**.⁶

- a) **CONSERVANȚI**
- b) **antioxidanți**
- c) **emulsifianți (emulgatori)**
- d) **agenți de îngroșare**

⁶ Pamfilie R., Procopie R., Dima D.(2001), “Mărfurile alimentare în comerțul internațional”, Editura Economică, București

- e) gelifianti
- f) stabilizanti
- g) relevatori de gust
- h) acidifianti
- i) corectori de aciditate
- j) antiaglomeranti
- k) amidon modificat
- l) edulcoranti artificiali
- m) afdanatori chimici
- n) agenti de incapsulare
- o) saruri de topire
- p) agenti pentru tratamentul fainii

În listele internaționale (ca și în cea națională), aditivii sunt clasificați în 25 de categorii și numerotați specific:⁷

- | | |
|-----------------------------------|---|
| a) coloranți | E100-E182 |
| b) CONSERVANȚI | E200-E297 |
| c) ANTIOXIDANȚI | E300-E390 |
| d) emulgatori | E400-E496 / E1000-E1001 |
| e) saruri de topire | E400-E496 |
| f) agenți de îngroșare | E400-E496 |
| g) agenți de gelifiere | E400-E496 |
| h) stabilizatori | E400-E496 |
| i) agenți de gust | E600-E640 |
| j) acidifianti | E300-E390 |
| k) corectori aciditate și pH | E300-E390 |
| l) agenți antiaglomeranți | E500-E580 |
| m) amidon modificat | ...E1400-E1450 |
| n) edulcoranți (îndulcitori) | E900-E999 |
| o) substanțe de afdanare | E400-E496 |
| p) antispumanți | E500-E580 |
| q) agenți de suprafață și albire | E900-E999 / E1500-1520 |
| r) agenți de tratare a fainii | E500-E580 / E900-E999 |
| s) agenți de întărire-afermisanți | E500-E580 |
| t) umectanți | E1200-E1202 / E1400-E1450 / E1500-E1520 |
| u) secheștranți | E400-E496 |
| v) enzime | E1100-E1105 |

⁷ Procopie R.(2001) "Bazele merceologiei", Editura ASE, București

w) agenți de umplutură E900-E999

x) gaze propulsoare E900-E999

y) alte categorii

Referitor la același subiect, Institutul Educației din Hong Kong împarte aditivii în:⁸

a) **coloranți** - majoritatea codurilor E încep cu cifra 1;

b) **CONSERVANȚI** - majoritatea codurilor E încep cu cifra 2;

c) **Aromatizanți** - nenumerați;

d) **ANTIOXIDANȚI** E300-E321;

e) **emulsificatori și stabilizatori** E322 și câteva numere între E400-E495;

f) **acizi, baze și soluții tampon** - majoritatea codurilor E încep cu cifra 5;

g) **îndulcitori** - majoritatea codurilor E încep cu 4 sau cu 6.

Aditivii mai pot fi clasificați în funcție de scopul urmărit și de efectul asupra produsului în:⁹

a) **aditivi organoleptizanți** (coloranți, decoloranți, amelioranți de culoare, aromatizanți și potențiatori de arome, amelioranți de gust, edulcoranți, gelifianți, acidulanți);

b) **conservanți** (antioxidanți, neutralizanți, antiseptice, antibiotice);

c) **aditivi nutriționali** (aminoacizi, proteine, săruri minerale, vitamine).;aceștia se mai numesc și tonifianți, fiind de fapt substanțe din categoria nutrienților, care se adaugă în produsele alimentare în scopul creșterii valorii lor nutritive.

Legislația în vigoare din România, precizează lista aditivilor admiși spre a fi utilizați în industria alimentară, cu menționarea alimentelor în care pot fi folosiți și a dozei maxime admise. Alimentele care **conțin cei mai mulți aditivi sunt:**¹⁰

- guma de mestecat,

⁸ <http://crucial.ied.edu.hk/foodchem/addnutri.html>, The Crucial Website, Hong Kong Institute of Education

⁹ Banu C., Butu N., Lungu C., Alexe P., Rășmeriță D., Vizireanu C.(2000) “Aditivi și ingrediente pentru industria alimentară”, Editura Tehnică, București

¹⁰ Banu C. și colaboratorii.(2010) “Aplicații ale aditivilor și ingredientelor în industria alimentară”, Editura ASAB, București

- băuturile de tip Cola și Pepsi, băuturile light,
- dressing-urile pentru salate,
- margarinele, unele preparate din carne (mezelurile),
- produsele tip Ketch-up, unele alimentele de post (pateuri vegetale),
- brânzeturile topite,
- prăjiturile (produsele de cofetărie), cremele desert, cremele pentru prăjituri, frișca simulată,
- hreanul (pasta la borcan), muștarul (pasta la borcan).

Soluția pentru a EVITA aceste alimente este în primul rând ABȚINEREA (dependentă de voință) și consumul de produse alimentare BIO (ecologice) de origine vegetală și animală.

1.1.3. Indicatori de siguranță pentru aditivii alimentari (definitorii în alegerea, aprobarea și utilizarea aditivilor)

1.1.3.1. Consumul zilnic admis (ADI) și doza teoretică maximă admisă ingerată zilnic (TMDI)

Consumul Zilnic Admis pentru un aditiv alimentar este stabilit pe baza unor testări îndelungate. Legislația în vigoare, stabilește cantitățile maxime admise pentru utilizarea unui aditiv într-un anumit produs alimentar, astfel încât acesta să nu dăuneze sănătății.

A nu se confunda consumul zilnic admis cu doza zilnică recomandată. Doza Zilnică Recomandată (DZR), reprezintă ghidul impus de Ministerul Sănătății în ceea ce privește consumul recomandat de vitamine și minerale, la care trebuie să se supună majoritatea producătorilor de suplimente alimentare. DZR oferă o sugestie asupra consumului zilnic de nutrienți, în scopul prevenirii deficiențelor nutriționale severe.

Consumul Zilnic Admis (Acceptance Daily Intake - ADI) (CZA), este cantitatea estimată dintr-un aditiv alimentar exprimată în raport cu greutatea corporală, care poate fi consumată zilnic, pe parcursul întregii vieți, fără riscuri pentru sănătate. Acest indice este exprimat în mg /kg corp/zi.

Consumul Zilnic Admis pentru fiecare aditiv alimentar este stabilit pe baza unor testări îndelungate, prin determinarea nivelului la care nu se observă nici un efect advers.

Pentru eliminarea completă a oricărui risc provenit din consumul conjugat al mai multor alimente care conțin același aditiv pe perioada aceleiași zile, Doza Maximă Admisă pentru un anumit tip de produs, se stabilește prin împărțirea Consumului Zilnic Admis la factorul de siguranță 100.

Factorul de siguranță este o precauție suplimentară, care ia de asemenea în calcul posibile diferențe de sensibilitate, la extrapolarea rezultatelor testelor de la animale la ființele umane, precum și sensibilitatea specifică unor categorii de consumatori.

Pentru confirmarea limitelor sigure de consum al aditivilor alimentari, Consumul Zilnic Admis este folosit peste tot în lume de către autoritățile de reglementare în domeniul sănătății și alimentației: Organizația Mondială a Sănătății, Comitetul Științific pentru Alimentație al Comisiei Europene, Autoritatea pentru Alimente și Medicamente a Statelor Unite. Consumul Zilnic Admis este supus unor revizuii periodice. Rezultatele testelor sunt validate de experți independenți.

Evaluarea ADI și TMDI

Testele de laborator efectuate pe animale, ajută la determinarea nivelului de conservant care nu are efecte toxice demonstrabile (NOAEL). Pentru a fi extrapolat la om, NOAEL se divide cu un factor de siguranță (FS) egal cu 100 și se obține ADI (Doza zilnică ingerată acceptabilă).

$$ADI = NOAEL / 100, \text{ mg/kilocorp}$$

Cu cât crește numărul de conservanți ingerăți, cu atât mai mult se reduce factorul de siguranță (FS). În SUA, anual, odată cu alimentele se ingerează 60-70 conservanți, care înseamnă 2,5-3kg. Produsele care conțin multe E-uri sunt margarinele, pateurile vegetale, sosurile, sucurile de fructe și băuturile răcoritoare, frișca simulată, unele mezeluri, ketchup-urile.

Doza teoretică maxim admisă ingerată zilnic (TMDI), reprezintă doza care este calculată prin înmulțirea mediei zilnice de aliment care este ingerat din fiecare grup, cu nivelul maxim de conservant folosit într-un produs alimentar, în conformitate cu legislația în vigoare. Aceste doze trebuie să fie mai mici decât ADI (mg/kilocorp) x Greutatea corporală a individului.

1.1.3.2. Dozele de încorporare a aditivilor în produsele alimentare

Nivelul maxim de utilizare a unui aditiv, reprezintă concentrația cea mai mare de aditiv care este efectiv funcțională într-un produs alimentar, sau într-o categorie de alimente și care, conform Codex Alimentarius Commission, este considerată ca sigură pentru om (consumator). Nivelul maxim de utilizare pentru aditivii folosiți în produsele alimentare, nu trebuie să depășească ADI (exprimat în mg/kilocorp), considerând ingerarea medie de alimente de către persoane standard (60kg bărbați și 50kg pentru femei).

La stabilirea dozelor de încorporare, ținând cont de Codex Standard 2/1995 revizuit 7/2006 se au în vedere următoarele specificații privind siguranța conservanților alimentari:

- cantitatea de conservant folosită trebuie să fie cât mai redusă posibil, astfel încât efectul dorit să fie îndeplinit;
- cantitatea de conservant ce devine component al alimentului ca rezultat al folosirii, trebuie să fie cât mai redusă posibil;
- conservanții trebuie să fie folosiți numai dacă fabricarea/păstrarea produsului este condiționată categoric de prezența acestor aditivi;
- încorporarea conservantului în produsul alimentar trebuie să se facă sub stricta supraveghere a personalului calificat în această direcție, astfel încât să se respecte cu strictețe doza admisă;
- pe eticheta produselor alimentare trebuie specificată și prezența conservanților utilizați;
- oricare conservant care nu este autorizat, este interzis a fi folosit, iar utilizarea lui se constituie ca o infracțiune, pedepsită prin amendă contravențională sau penală (amendă penală sau închisoare corecțională), deoarece conservantul respectiv poate pune în pericol sănătatea consumatorilor.

Codex Committee on Food Additives and Contaminants (Comitetul Codex pentru aditivi alimentari și contaminanți- CCFAC) stabilește dozele de încorporare pentru aditivii alimentari și elaborează **Standardul General pentru Aditivii Alimentari**.

1.1.3.3. Abrevieri pentru principalii indicatori de siguranță, privind aditivii alimentari

- **ADI** doza zilnică ingerată acceptabilă DZIA;
- **ADI temporar** (există date suficiente ca subst. să fie considerată SIGURĂ pt. o perioadă scurtă de timp, dar insuficientă pt. a o considera sigură pt. toată viața);
- **ADI nespecificată** (toxicitate foarte mică, nu prezintă riscuri);
- **EDI** doza zilnică estimată (doza zilnică ingerată la un consum mediu de alimente);
- **NOEL** nivelul care nu produce un efect advers observabil (concentrația cea mai mare care nu cauzează modificări nedorite);
- **TMDI** doza max. teoretică ingerată zilnic (calculată prin înmulțirea mediei zilnice de aliment ingerat cu nivelul maxim de aditiv folosit într-un produs alimentar);
- **DI DOZA DE ÎNCORPORARE** nivelul de aditiv necesar pentru atingerea efectului tehnologic dorit, la producția/procesarea unui produs alimentar.

1.1.4. Alegerea aditivilor alimentari (aprecierea riscurilor, organizații implicate)

Aprecierea riscurilor în cazul utilizării aditivilor alimentari

La utilizarea aditivilor, trebuie să se impună realizarea obligatorie a unei analize a riscurilor, analiză care cuprinde următoarele aspecte:

- evaluarea (aprecierea)
 - gestiunea
 - comunicarea
- } riscurilor

Etapele urmate în aprecierea riscurilor:

- identificarea și caracterizarea pericolelor unui conservant, sau a produsului alimentar în care a fost folosit acesta și care pot avea efecte adverse asupra populației (consumatorilor) (stabilirea ADI);
- estimarea expunerii consumatorilor la consumul de alimente care conțin conservanți alimentari.

Elementele care se iau în considerare la **evaluarea expunerii** la riscuri:

- Concentrația în conservant autorizat:

- conținut maxim autorizat;
- conținut maxim observat;
- conținut mediu la utilizarea reală;
- conținut real în legătură cu distribuția alimentului.

- Consumul alimentar:

- media populației;
- media consumurilor;
- consumatori puternici;
- maximum observat;
- maximum fiziologic.

- Caracterizarea riscului - doza zilnică admisibilă.

- Date observate la expunere: - toată viața; - un an; - o lună; - o săptămână; - o zi; - o masă.

- Alți factori: - greutatea corporală; - starea nutrițională; - statutul fiziologic; - vârsta; - predispoziția genetică.

Pentru a estima cantitatea și calitatea unor alimente consumate care conțin conservanți, datele sunt foarte diferite și de aceea, ar trebui să se țină cont de :

- bilanțul de produse alimentare stabilit la nivel național (producția internă, importuri, exporturi și modificările stocurilor);

- metodele de management al bugetului pentru cumpărături, care se referă la informațiile relative avute la dispoziție, sau consumul de alimente la nivel de familie, care poate fi estimat pornind de la nivelul valoric al vânzărilor;

- anchetele privind cumpărăturile efectuate de familie, anchete efectuate pe un număr mare și divers de familii, inclusiv pe perioade mari de timp;

- anchetele privind consumul de produse alimentare la domiciliu, care au în vedere cantitățile de alimente consumate în ansamblu de componenții familiei, fără a face distincție între un produs sau altul. Aceste anchete sunt cu atât mai precise, cu cât se are în vedere originea alimentelor și durata anchetei (câțiva ani).

Organismele implicate în aprobarea unui aditiv alimentar

Aprobarea unui aditiv nu este o simplă formalitate la cererea unui

procesator, ci un act de mare **responsabilitate**, care necesită analiza foarte atentă a unui **dosar** ce cuprinde date referitoare la:

- justificarea folosirii conservantului;
- specificații, date tehnice privind procesul de fabricație;
- metode de analiză;
- expunerea indivizilor umani (probabilă sau așteptată) la consumul de alimente ce conțin conservanți;
- reacții date de conservanți în produsele alimentare;
- teste de toxicitate (acestea fiind și cele mai importante în luarea deciziei).

Dosarul este analizat de către o comisie care activează în cadrul JECFA sau SCF și e formată din specialiști în domeniul sănătății, nutriției, igienei, toxicologiei:

- **JECFA** (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) din cadrul Comitetului Codex, care în final, elaborează un Standard Codex;

- **SCF** (Scientific Committee on Food) din cadrul UE, care înaintează documentația de evaluare Comisiei Europene, iar aceasta după examinare, o trimite spre aprobare Parlamentului European și Consiliului de Miniștri, care emit Directive EC.

Pentru alegerea corespunzătoare a aditivilor, trebuie avute în vedere următoarele:

- ADI (corelat invers proporțional cu efectul advers al aditivului);
- substanțele de însoțire ale aditivului (unele ar putea avea efect toxic);
- numărul de aditivi ingerati zilnic, care depinde de cantitatea și numărul de alimente aditivate care intră în dietă;
- cantitatea de aditivi ingerată zilnic, care este în funcție de doza admisă în alimentele care intră în dietă;
- segmentul de populație: este considerat cel din dieta populației urbane, pentru că în acesta intră mai multe alimente în care sunt încorporați aditivi, astfel încât doza zilnică de aditiv ingerat se însumează, ceea ce face ca marja de siguranță, respectiv factorul de siguranță (FS) de 100 să se diminueze chiar până la 0, caz în care, riscul toxic devine evident, deoarece NOEL a fost determinat pe animale de experiență, iar indivizii umani au o sensibilitate mai mare la orice substanță;

- vârsta indivizilor: copiii și bătrânii sunt mai sensibili la acțiunea adversă a unor aditivi, deoarece în primul caz, sistemul imunitar este mult mai redus și metabolizarea și excreția substanțelor cu caracter toxic este mai dificilă; persoanele în vârstă devin și ele mai vulnerabile, din cauza sistemului imunitar scăzut, a scăderii capacității antioxidante și datorită unei alimentații mai puțin diversificate (se consumă mai puțină fibră, datorită dereglărilor sistemului digestiv).

Aditivii alimentari **nu pot fi utilizați** în următoarele produse:

❖ **alimente neprocesate:**

- miere (conform Directivei 74/409/EEC);
- uleiuri și grăsimi de origine vegetală neemulsionate, unt;
- lapte pasteurizat și sterilizat (inclusiv sterilizat UHT);
- smântână (inclusiv lapte smântânit și semismântânit simplu);
- produse lactate fermentate nearomatizate;
- ape minerale naturale și apă de izvor conform Directivei 80/779/EEC;
- cafea (cu excepția cafelei instant) și extracte de cafea;
- ceai din frunze nearomatizate;
- zaharuri (conform Directivei 73/439/EEC);
- paste uscate;
- zer natural nearomatizat (cu excepția zerului sterilizat).

❖ **alimente pentru sugari și copii de vârstă mică**, care fac obiectul Directivei 89/398/EEC, inclusiv alimentele pentru copii de vârstă mică cu sănătate precară (în aceste alimente se folosesc doar anumiți conservanți).

1.1.5. Legislația și normele privind aditivii alimentari în România și Uniunea Europeană. Aspecte generale

În planul legislativ al domeniului alimentar, sunt de remarcat două repere istorice importante:¹¹

- anul 1945 - se constituie Organizația pentru Agricultură și Alimentație (FAO);

¹¹ Ciurea A.V., F.V.Edu, R.Edu.(2009) ”E-urile mică enciclopedie pe înțelesul tuturor” Editura Foton

- anul 1948 - se constituie Organizația Mondială a Sănătății (OMS).

FAO și OMS sunt organisme ale Organizației Națiunilor Unite.

Pentru a facilita comerțul cu produse alimentare, FAO și OMS își direcționează activitatea privind instituirea unor norme și reguli comune de fabricație.

Interesul tot mai acut cu privire la aditivii alimentari, îngrijorarea pentru faptul că ei erau folosiți fără a fi cunoscute foarte bine efectele lor asupra sănătății oamenilor, au condus la înființarea în anul 1955, în cadrul întrunirii comune a FAO și OMS, a Comisiei de Experți în Aditivi Alimentari. De atunci, această comisie se reunește la fiecare doi ani; unul din obiectivele principale vizate în cadrul acestor întâlniri, este stabilirea pe baza rezultatelor cercetărilor de laborator, a gradului de periculozitate și a regulilor de folosire a acestora.

Comisia Codex Alimentarius s-a constituit în anul 1963, din necesități strict economice. Acest organism de reglementare la nivel internațional elaborează standarde, ghiduri, recomandări, privind calitatea alimentelor, modul de etichetare și ambalare, normele de igienă, utilizarea aditivilor alimentari, conținutul de substanțe contaminante etc. Comisia are în componență mai multe comisii de experți, printre care și Comisia de Experți în aditivi Alimentari. În prezent, la ONU, 99% din populația globului este reprezentată în această comisie prin reprezentanții celor 174 țări membre, plus Uniunea Europeană.

Cetățenii UE se bucură de o protecție suplimentară, datorită înființării în ianuarie 2002 a Autorității Europene pentru Siguranța Alimentară (EFSA). Această autoritate este finanțată din bugetul UE, dar operează separat de Comisia europeană, de Parlamentul European și de orice guvern al țărilor membre. Activitatea sa se bazează pe colaborarea cu experți și oameni de știință din statele membre, cu ajutorul cărora efectuează studii independente privind toate aspectele siguranței alimentare, inclusiv cele referitoare la bunăstarea și sănătatea plantelor și animalelor. Pornind de la aceste studii, sunt emise directive, avertizări și recomandări către statele membre.

România a preluat directivele europene privind aditivii alimentari. Ca urmare, în industria alimentară din țara noastră, se folosesc aditivi alimentari la care se face referire în directivele europene specificate în tabelul I.1.

Directiva cadru 89/107/CEE, stabilește principiile generale privind utilizarea și autorizarea aditivilor alimentari, în timp ce trei directive specifice privind îndulcitorii (Directiva 94/35/CE), coloranții (Directiva 96/36/CE) și aditivii, alții decât coloranții și îndulcitorii (Directiva 95/2/CE), stabilesc normele conform cărora aditivii pot fi utilizați, în ce tip de alimente și condițiile de utilizare ale acestora. Acestui cadru legal, i se alătură trei directive ale Comisiei de stabilire a specificațiilor (criterii specifice de puritate), privind aditivii alimentari autorizați (Directivele 95/31/CE, 95/45/CE și 96/77/CE).

În conformitate cu Directiva cadru 89/107/CEE, Comitetul științific pentru alimentație umană (SCF), înlocuit la ora actuală de către Autoritatea europeană pentru siguranța alimentară (AESa), trebuie consultată înainte de adoptarea dispozițiilor susceptibile să dăuneze sănătății publice, cum ar fi întocmirea listelor de aditivi și a condițiilor privind utilizarea acestora. În consecință, aditivii alimentari au fost evaluați referitor la siguranța acestora de către SCF sau AESa, înainte de autorizarea acestora.

Directiva 89/107/CEE prevede totodată, ca aditivii alimentari să **fie observați în mod constant și reevaluați** atunci când este necesar, în funcție de schimbarea condițiilor de utilizare, sau a noilor informații științifice. În consecință, anumiți aditivi alimentari au fost reevaluați în ultimii ani, atunci când au fost solicitate noi informații științifice, sau când aceste informații au devenit disponibile pe alte căi.

Din data de 3 octombrie 2003, a intrat în vigoare Ordinul Ministrului Sănătății și Familiei nr. 438/18 iunie 2002 și al Ministrului Agriculturii, Alimentației și Pădurilor nr. 295/12 - iulie 2002, pentru aprobarea Normelor privind aditivii alimentari destinați utilizării în produsele alimentare pentru consum uman. Ordinul a fost publicat în Monitorul Oficial, partea I nr. 722 din 03.10.2002 și stabilește care sunt aditivii admiși, categoriile de alimente și cantitățile maxime în care pot fi utilizați, criteriile de puritate pe care aditivii trebuie să-i îndeplinească, metodele și procedeele prin care se evidențiază și cuantifică prezența lor în alimente.

Legislația comunitară privind aditivii alimentari, se bazează pe principiul conform căruia doar aditivii autorizați în mod explicit pot fi utilizați. Majoritatea aditivilor, nu pot fi folosiți decât în cantități limitate, în anumite produse alimentare. Dacă nu e prevăzută nici o limită cantitativă pentru folosirea unui aditiv alimentar, el trebuie să fie utilizat

după o bună practică de fabricație, adică doar atât cât este necesar, pentru a se realiza efectul tehnologic dorit.

Aditivii alimentari pot fi autorizați, numai dacă îndeplinesc următoarele condiții:

- există o necesitate tehnologică de a-i folosi,
- nu induc consumatorul în eroare,
- nu prezintă nici un risc pentru sănătatea consumatorului.

Înainte de a se acorda autorizația de folosire, siguranța aditivilor alimentari este evaluată de către Comitetul Științific al Alimentației Umane; acesta este un grup de experți care sfătuiesc Comisia Europeană cu privire la problemele care se referă la produsele alimentare. Utilizarea aditivilor alimentari poate fi autorizată, numai dacă producătorul demonstrează că folosirea acestora este strict necesară și numai astfel se pot obține produse cu anumite calități.

Toți aditivii alimentari autorizați trebuie să îndeplinească condițiile de puritate, care sunt expuse în detaliu în trei directive ale Comisiei Europene (tabelul I.2).

Tabelul I.1. Directive referitoare la aditivii alimentari autorizați și în țara noastră

Directive	Conținut/Prevederi
89/107/CEE a Consiliului din 21 decembrie 1988	Relatează despre apropierea legislațiilor statelor membre privind aditivii care pot fi utilizați în produsele alimentare, modificată de Directiva 94/34/CE
94/36/CE a Parlamentului European și a Consiliului din 30 iunie 1994	Relatează despre coloranți și utilizarea lor în produsele alimentare
94/35/CE a Parlamentului European și a Consiliului din 30 iunie 1994	Cuprinde normative privind îndulcitorii destinați pentru a fi folosiți în produsele alimentare, modificată de Directiva 96/83/CE

95/2/CE a Parlamentului European și a Consiliului din 20 februarie 1995	Cuprinde normative privind aditivii alimentari, alții decât coloranții și edulcoranții, modificată de Directivele 96/85/CE, 98/72/CE și 2001/5/CE
Decizia 97/292/CE	Privind menținerea legislațiilor naționale de interzicere a utilizării anumitor aditivi în fabricarea anumitor produse alimentare specifice
Decizia 2002/247/CE a Comisiei din 27 martie 2002	Suspendă introducerea pe piață și importarea produselor gelatinoase conținând aditivul alimentar E425

Tabelul I.2. Directive care trasează condițiile de puritate necesare pentru aditivii alimentari autorizați

Directive	Conținut/Prevederi
95/31/CE a Comisiei Europene	Stabilește condițiile de puritate specifice pentru edulcoranții care pot fi utilizați în produsele alimentare, modificată de directivele 98/66/CE, 2000/51/CE și 2001/52/CE
95/45/CE a Comisiei Europene	Stabilește condițiile de puritate specifice pentru coloranții care pot fi utilizați în produsele alimentare, modificată de directivele 99/75/CE și 2001/50/CE
96/77/CE a Comisiei Europene	Stabilește condițiile de puritate pentru aditivii alimentari, alții decât coloranții și edulcoranții, modificată de directivele 96/86/CE, 2000/63/CE, 2001/30/CE și 2002/82/CE

Normativele care cuprind modificări și completări relativ recente ale Normelor privind aditivii alimentari destinați utilizării în produsele alimentare pentru consum uman, aprobate prin Ordinul ministrului sănătății și familiei și ministrului agriculturii, alimentației și pădurilor nr. 438/295/2002, sunt citate la referințele bibliografice.^{12 13 14 15 16}

¹² Ordin nr. 1347 din **03.08.2007**, publicat în Monitorul Oficial Partea I nr. 806 din 27.11.2007, pentru modificarea și completarea Normelor privind aditivii alimentari destinați utilizării în produsele alimentare pentru consum uman, aprobate prin Ordinul

1.2. Auxiliari tehnologici (exemple)

Conform Directivei 89/107/CCE, auxiliarii tehnologici sunt “toate substanțele care:

- nu se consumă ca ingrediente alimentare;
- sunt în mod voit utilizate în transformarea materiilor prime, a produselor alimentare sau a ingredientelor acestora, în vederea obținerii unui anumit obiectiv tehnologic în timpul tratamentului sau transformării;
- au ca rezultat prezența neintenționată a reziduurilor tehnice inevitabile ale acestor substanțe sau ale produsului finit, cu condiția ca aceste reziduuri să nu prezinte riscuri sanitare și care nu au efecte tehnologice asupra produsului finit".

Principalele clase de auxiliari tehnologici sunt:

- *Catalizatori.*
- *Antispumanți (alții decât aditivii, adică substanțele care elimină reziduuri inevitabile).*
- *Deburbanți (alții decât aditivii, adică substanțele care elimină reziduuri inevitabile).*
- *Agenți de decolorare.*
- *Agenți de filtrare, spălare, decojire, deplumare, epilare.*
- *Rășini schimbătoare de ioni.*
- *Agenți de răcire, desicare, antiaglomerare.*
- *Coagulanți și floculanți.*
- *Antitartranți.*

ministrului sănătății și familiei și ministrului agriculturii, alimentației și pădurilor nr. 438/295/2002

¹³ Ordin nr. 154 din **03.03.2005**, publicat în Monitorul Oficial Partea I nr. 475 din 06.06.2005, pentru modificarea și completarea Ordinului ministrului sănătății și familiei și ministrului agriculturii, alimentației și pădurilor nr. 438/295/2002, pentru aprobarea Normelor privind aditivii alimentari destinați utilizării în produsele alimentare pentru consum uman

¹⁴ Ordin nr. 2168 din **24.12.2007**, publicat în Monitorul Oficial Partea I nr. 99 din 08.02.2008, privind modificarea OM nr. 438/295/2002

¹⁵ Ordinul nr. 62 din **27.01.2004**, publicat în Monitorul Oficial Partea I nr. 302 din 06.04.2004, privind modificarea OM nr. 438/295/2002

¹⁶ Ordinul nr. 692 din **23.04.2007**, publicat în Monitorul Oficial Partea I nr. 390 din 08.06.2007, privind modificarea și completarea anexei la OM nr. 438/295/2002

- Agenți de demulare.
- Enzime (excepție amilază, lizozim, protează, invertază, glucozoxidază, lipază).
- Substanțe suport pentru enzime.

1.3. Ingrediente pentru industria alimentară (exemple)

Sunt considerate ingrediente pentru industria alimentară, acele substanțe sau produse care se folosesc în cantități mai mari, în diferite scopuri. Sunt clasificate în:

a) **Clorura de sodiu** (NaCl), care se utilizează în următoarele scopuri: conferire de gust (la cantități până la 2,5–3%); asigurarea conservabilității prin scăderea activității apei (la niveluri diferite, funcție de produs);

b) **Îndulcitorii** (alții decât *edulcoranții*): glucoza, zaharoza, mierea de albine, siropurile de glucoză, izosiropurile etc.

c) **Substanțele pentru scăderea activității apei**, altele decât NaCl și aditivi, ca: sărurile acizilor organici slabi, mono- și digliceridele, poliolii (glicerol, sorbitol, manitol, xilitol, maltitol, lactitol și propilenglicol), cum ar fi:

- glucidele convenționale a căror comportare se manifestă în ordinea: fructoză > glucoză > zaharoză > lactoză și maltoză > sirop de glucoză cu DE scăzut > dextrine cu DE = 20 → 3. Acțiunea acestor glucide de a scădea a_w se manifestă la concentrații > de 50%;
- glucidele neconvenționale precum: lactuloza, polidextroza, fructooligozaharidele (FOS), transgalactoziloligozaharidele (TOS);
- proteinele și hidrolizatele proteice;
- aminoacizii și sărurile lor, în particular: glicina, prolina, treonina, serina, lizina, arginina, în concentrații de ~5%;
- lipidele și derivații acestora, inclusiv emulsiile.

Acțiunea substanțelor care sunt folosite ca agenți de scădere a a_w se poate manifesta direct (favorabil/defavorabil) asupra stabilității microbiologice și asupra altor reacții de deteriorare a produselor alimentare.

La alegerea unei substanțe care scade a_w , trebuie avute în vedere următoarele criterii:

- inocuitatea acesteia;

- prețul;
- statutul ei legal (aditiv, ingredient);
- puritatea substanței și compatibilitatea cu caracteristicile chimice (pH, potențial de oxidoreducere) și structurale;
- savoarea substanței, care trebuie să fie compatibilă cu cea a alimentului în care se încorporează;
- valoarea nutrițională și influența directă asupra reacțiilor de deteriorare a alimentului la care se adaugă.

Tehnicile de conservare a agenților care scad activitatea apei, se referă la:

- deshidratarea parțială, concentrarea prin evaporare, crioconcentrarea și ultrafiltrarea, care conduc la produse cu a_w de 0,6–0,8 (salamuri uscate, lapte concentrat cu zahăr, pește sărat, anumite brânzeturi);

- deshidratarea – impregnarea prin imersie, care constă în introducerea produsului într-o soluție de zaharoză, sirop de glucoză, clorură de sodiu. Prin această deshidratare osmotică, substanța de scădere a a_w se încorporează în produsul respectiv, fără a se modifica faza apoasă;

- îmbibarea alimentului, deshidratat în prealabil într-o soluție cu a_w convenabil; produsul obținut este de calitate superioară, dar costurile sunt mari; un asemenea procedeu a fost aplicat de NASA la prepararea alimentelor pentru astronauți;

- amestecarea directă a ingredientelor uscate cu ingredientele umede și agenții de scădere ai a_w , amestec care, poate fi supus apoi unui tratament termic; procedeul se aplică la pastele tartinabile pe bază de fructe, lapte, brânză, pește, carne, produse de patiserie etc.

- d) **Derivatele proteice** (făinuri concentrate, izolate)
- e) **Substanțele pentru spumare**
- f) **Afânătorii chimici** (pentru biscuiți)
- g) **Fibrele alimentare**
- h) **Grăsimile înlocuitori pentru cele naturale**
- i) **Aromatizanții**
- j) **Hidrolizatele proteice** (baza pentru supe, ciorbe cu pregătire rapidă).

II. COLORANȚI ALIMENTARI

2.1. Aspecte generale

Forma, mărimea, structura, aspectul general și **culoarea** unui produs alimentar, reprezintă proprietăți determinante pentru noțiunea de **calitate senzorială**.

Din punct de vedere **fizic**, culoarea este o **caracteristică a luminii**, măsurată în termeni de intensitate (energie radiantă) și lungime de undă.

Fiziologic, culoarea este limitată la intervalul de absorbție cuprins între 380 și 770 nm (radiații în domeniul vizibil). Dacă toată energia radiantă din spectrul vizibil este reflectată de o suprafață opacă, obiectul respectiv apare alb. Dacă lumina este absorbită total, obiectul este negru. Relația dintre absorbție și reflexie este denumită strălucire. Dacă energia radiantă este absorbită la o anumită lungime de undă mai mult decât la alta, observatorul uman va vedea că produsul capătă o anumită culoare, care din punct de vedere fizic, se referă la o anumită lungime de undă dominantă, iar din punct de vedere fiziologic la nuanță. Cantitatea de lumină reflectată la o anumită lungime de undă este o caracteristică, care poartă numele din punct de vedere fizic de puritate, iar din punct de vedere fiziologic de intensitate sau cromă. Echivalența senzorială a unor măsuri fizice pentru atributele culorilor, este prezentată în schema următoare:

Mărimea fizică $\longleftrightarrow$ **Termenul senzorial echivalent**

Energia radiantă $\longleftrightarrow$ Lumină

Reflectanță $\longleftrightarrow$ Strălucire, valoare

Lungime de undă dominantă $\longleftrightarrow$ Nuanță, culoare

Puritate $\longleftrightarrow$ Cromă, intensitate

Reflectare condiționată $\longleftrightarrow$ Luciu

Percepția culorii este limitată de sursa de lumină; organismul animal nu poate să perceapă culoarea în absența unei surse de lumină, care emite energie radiantă în domeniul de spectru vizibil. Inspecția vizuală a alimentelor poate fi adesea insuficient de corectă, dacă sursa de lumină nu emite suficientă energie radiantă la lungimile de undă critice. Pentru corectarea acestei situații, au fost stabiliți trei iluminatori standard:

- Iluminant A – lampă incandescentă (2854K)
- Iluminant B – lumina lunii (5000K)
- Iluminant C – lumina zilei noroase (6800K)

Culoarea oricărui obiect, respectiv aliment, se realizează prin măsurarea nivelului de lumină reflectată de la suprafața obiectului cu ajutorul unui spectrofotometru, la fiecare lungime de undă din domeniul vizibil. Curba care se trasează în coordonate reflectanță – lungime de undă, caracterizează culoarea produsului.

Alte metode de determinare și înțelegere mai precisă a culorii unui produs:

- sistemul “Tristimulus Colorimetry” (metodă spectrofotometrică care folosește trei filtre de culoare: promare ambră, culoare verde și culoare albastră);
- metoda Munsell (colorimetru cu disc Macbeth-Munsell);
- aparatul Hunterlab.

Definiții

Conform Directivei 94/36 EC din 30 iunie 1994: ***coloranții (aditivi alimentari), sunt acele substanțe care se introduc în produsele alimentare pentru a restabili culoarea produsului alimentar, care a fost afectată prin prelucrare, depozitare, ambalare și distribuție, sau pentru ca cel care consumă produsul să identifice mai bine aroma (există o asociere între culoare și aromă), respectiv, pentru a colora un produs lipsit de culoare.***

Coloranții sunt combinații organice naturale sau sintetice, care au proprietatea de a colora.

O substanță apare colorată atunci când în lumina pe care o reflectă sau o transmite, lipsesc radiații de anumite lungimi de undă și ca urmare, spectrele respective prezintă benzi de absorbție. Acest fenomen se datorează prezenței în moleculă a ***cromoforilor*** (părți din moleculă care absorb energie radiantă la anumite lungimi de undă). Nuanța culorii este influențată de structura chimică a substanței și de existența altor cromofori vecini, caracterizați prin alte poziții ale benzilor de absorbție. Ea poate fi

modificată și prin introducerea în moleculă a unor grupări care nu absorb în spectrul vizibil.

Exemple de grupe cromofore: grupa nitrozo (-NO), grupa nitro (-NO₂), grupa azo (-N=N-), grupa tiocetonică (-C=S), grupa cetonică (-C=O), dubla legătură (-C=C-). Ultimele două grupe, trebuie să se găsească în număr mai mare într-o moleculă, pentru a apărea culoarea (de exemplu pentru sistemele dienice, sunt necesare cel puțin cinci legături).

Pentru ca o substanță să fie materie colorantă, trebuie să conțină în moleculă și alte grupări numite **auxochrome**, care produc o închidere sau o intensificare a culorii. Exemple de grupări auxochrome: amino hidroxifenolice și derivații lor alchilați (amine secundare și terțiare, eteri fenolici).

2.2. Justificarea folosirii coloranților alimentari

Principalele motive pentru care se folosesc coloranții (directiva 94/36 EC din 30.06.1994):

- compensează pierderea culorii datorate expunerii la lumină, temperaturilor înalte, umezelii sau a unor condiții improprii de depozitare;
- corectează variațiile naturale ale culorii;
- intensifică culoarea naturală;
- colorează produsele care sunt incolore în stare naturală;
- protejează aromele și vitaminele de degradare, sub influența luminii solare;
- contribuie la obținerea unei varietăți mai mari de produse și la obținerea unui aspect atractiv al produselor.

2.3. Cerințele obligatorii pentru un colorant:

- să fie aprobat de legislația sanitară în vigoare.
- să nu fie toxic și să nu fie carcinogenic; să fie lipsit de impurități toxice;
- dispersabilitatea și/sau solubilitatea, să fie adaptate la încorporarea sa în fază apoasă și/sau în faza lipidică a produsului alimentar;

- să nu imprime gust și miros particular produsului alimentar;
- să fie stabil la lumină și la variații ale pH-ului;
- să nu fie afectat de temperaturile la care se face tratamentul termic (pasteurizare, fierbere, sterilizare);
- să fie stabil în timpul depozitării;
- să nu reacționeze cu urmele de metale, cu agenții oxidanți sau cei reducători;
- caracteristicile să fie identice de la un lot la altul;
- să poată fi pus în evidență prin tehnici analitice adecvate;
- să fie disponibil și relativ economic sub raportul prețului;

2.4. Clasificarea coloranților alimentari, se face după:

- **natura lor:** naturali și sintetici;
- **proprietățile tinctoriale:** galbeni, oranj, roșii, albaștri, verzi, bruni, negri și cu nuanțe diverse (clasificare acceptată și pentru coloranții admiși de UE și de FDA-SUA);
- **specificația chimică:** categoria I (pentru care Comitetul Mixt de Experți FAO/OMS a fixat norme de identitate și puritate), categoria II (nu au fixate norme de identitate și puritate, dar se așteaptă rezultatele studiului toxicologic), categoria III (nu se dispune de date chimice); categoria IV (coloranți nocivi);
- **evaluarea toxicologică** (România): categoria A (coloranți acceptați ca aditivi, cu norme zilnice admise), categoria B (datele toxicologice nu sunt suficiente pentru a le preciza dozele zilnice admise), categoria C (date toxicologice insuficiente), categoria D (nu există date toxicologice), categoria E (coloranți considerați nocivi).

2.5. Exemple de coloranți

2.5.1. Coloranți naturali

Sunt substanțe colorate ce se găsesc în mod natural în produsele comestibile, din care se obțin prin extracție, respectiv prin sinteză chimică.

Conform Directivei 94/36 EC din 30 iunie 1994, în categoria coloranților naturali intră:

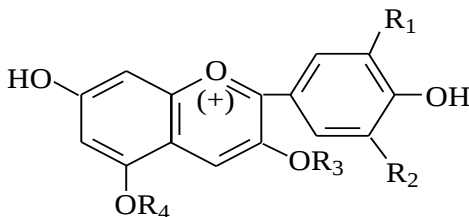
- constituenții naturali ai alimentelor (coloranți proprii);
- sursele naturale, care în mod normal nu sunt consumate ca atare și care nu sunt consumate ca ingrediente;
- preparatele obținute din materii prime alimentare și alte surse naturale, prin metode fizice și/sau chimice de extracție;
- coloranții tip caramel, obținuți prin acțiunea controlată a căldurii asupra unor glucide.

Dezavantajul acestora este că nu sunt rezistenți la tratamente termice, posibilitățile de utilizare fiind limitate.

Principalele clase de coloranți naturali (aditivi): antociani, betaciane, carotenoide, coloranți porfirinici, coloranți chalconici, coloranți xantofilici, coloranți antrachinonici, coloranți flavinici, caramelul.

Antocianii (E 163)

Se găsesc în flori, frunze sau fructe și au culoare roșie, violetă sau albastră; sunt solubili în apă. Sunt flavonoide, glicozide al căror **aglicon** este cationul de tetrahidroxiflavilium substituit cu grupări hidroxil, metil sau metoxil. Aceste forme agliconice sunt numite **antocianidine**. Glucidele care pot intra în alcătuirea antocianilor sunt: glucoza, galactoza, ramnoza. Structura de bază a ionului de tetrahidroxiflavilium este:



$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$	pelargonidină
$R_1 = OCH_3; R_2 = R_3 = R_4 = H$	peonidină
$R_1 = OCH_3; R_2 = OH; R_3 = R_4 = H$	petunidină
$R_1 = R_2 = OCH_3; R_3 = R_4 = H$	malvidină

$R_1 = OH; R_2 = R_3 = R_4 = H$ cianidină



Cele șase tipuri de anocianidine sunt: pelargonidina, peonidina, petunidina, malvidina, cianidina și delfinidina.

Sursele industriale sunt:

- pielița strugurilor și tescovina,
- varza roșie și sfecla roșie,
- afinele, coacăzele negre, cireșele, vișinele, zmeura.

Utilizarea antocianilor depinde de pH -ul produsului alimentar; dau săruri solubile cu acizii și își schimbă culoarea în funcție de reacția mediului (purpurie la $pH=2,5-3$ și violetă la $pH=4-4,5$).

Se folosesc la colorarea băuturilor alcoolice și nealcoolice, a sucurilor de fructe și a înghețatei (limitat din cauza pH -ului mixului). Până în prezent, nu s-au semnalat reacții adverse.

Betacianele (E 162)

Sunt pigmenți de culoare roșie, formați în proporție de 75-95% din betaină. Din această categorie, face parte colorantul obținut prin extragerea cu apă acidulată ($pH = 5$) a tăițeiilor de sfeclă roșie, extractul fiind apoi concentrat și uscat prin pulverizare. Este instabil în timpul procesului de fabricare și poate da un gust neplăcut.

Se utilizează la fabricarea băuturilor nealcoolice, a produselor de patiserie și panificație, a deserturilor pe bază de gelatină, a budincilor, supelor și în carnea tocată (în amestec cu derivate proteice). Se recomandă a fi evitată folosirea în alimentația copiilor.

Carotenoidale (E 160 și E 161)

Sunt coloranți naturali, galbeni, portocalii sau roșii, răspândiți atât în mediul vegetal, cât și în cel animal. Culoarea se datorează numărului mare de legături duble conjugate. Sunt poliene, conțin în moleculă în jur de 40 atomi de carbon. Printre cele mai importante carotenoide se disting:

- **HIDROCARBURI** cu formula generală $C_{40}H_{59}$ -carotina, lycopina și **ACIZII** carotenoidici - bixina (E160)

• **Amestec natural de alfa, beta și gama caroten E160a(i)** sau colorantul **beta caroten sintetic E 160a(ii)**: sunt extrași din plante, în

special din morcovi, tomate (folosind ca solvent hexanul); în organism se transformă în vitamina A. Sunt sensibili la căldură în prezența oxigenului, în medii acide și alcaline. Se folosesc pentru colorarea untului, a margarinei, prafului de ouă, a unor checuri, creme, puding-uri, deserturi pe bază de gelatină, băuturi dulci și preparate din lapte; sunt inofensivi.

- **Annatto, bixina și norbixina (E160b):** se obțin din pericarpul fructului plantei *Bixa orellana* L. Prin procedee mecanice, folosind uleiuri vegetale se obține Annato, care este liposolubil. Bixina se poate extrage folosind ca solvenți: acetona sau hexanolul. Norbixina se obține folosind soluții de alcali; sunt stabile în timpul preparării, coacerii sau conservării. Sunt folosite în produse lactate, ciocolată, cereale, carne, condimente, snacks-uri, dulciuri, unt, brânză, salate asortate, plăcinte, preparate din pește afumat etc. Ingerarea lor produce uneori apariția unor simptome nedorite (intoleranță, urticarie).

- **Capsantina și capsorubina (E160c):** sunt coloranți cu culoare roșie sau portocalie, extrași din ardei roșii (*Capsicum annum*). Capsantina, alături de capsaicină, sunt componente ale oleorezinei (obținută prin extracție din paprika, cu ajutorul unor solvenți precum etanol, hexan); oleorezina din paprika nu este aditiv. Doar capsantina și capsorubina sunt aditivi, acestea fiind folosite mai ales la specialitățile din pui sau brânză.

- **Licopenul (E160d):** colorant roșu extras din tomate (*Lycopersicum esculentum*) sau resturi rămase în urma industrializării. Este greu solubil în alcool etilic, dar solubil în uleiuri și grăsimi.

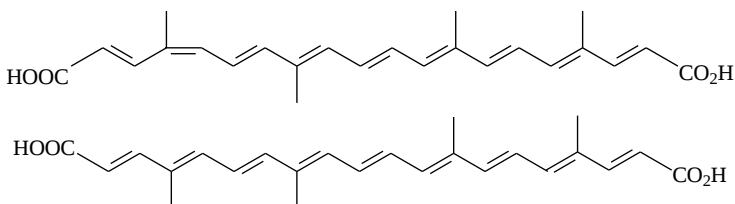
- **Beta-8'-apo-carotenal (E160e):** se prezintă sub formă de cristale violet-bleu cu luciu metalic și conferă produselor o culoare portocalie până la roșie. Se găsește în mandarine și portocale, dar se preferă obținerea lui pe cale sintetică. Este folosit în preparatele din brânză.

- **Esterul etilic al acidului 8-beta-apo-carotenol (E160f)** este un colorant galben – portocaliu

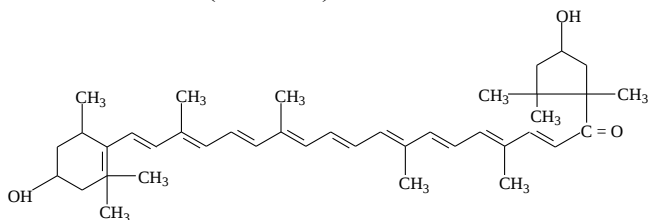
– **ALCOOLI CAROTENOIDICI (XANTOFILI) $C_{46}H_{56}O_2$**
xantofila (luteina) și CETONE cantaxantina, capsantina (E161)

• **Cantaxantina (E 161g)**: se prezintă sub formă de cristale violet, foarte solubile în uleiuri vegetale, insolubile în alcool.

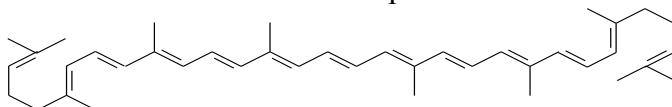
• **Xantofila sau luteina (E 161b)** este un alcool carotenoidic foarte răspândit în natură, (locul al II-lea după β caroten); se găsește în alge, gălbenuș de ou, petalele galbene ale unor flori. Conferă produselor culoarea de la roșu trandafiriu, până la oranj intens. Cantaxantina și luteina se folosesc la prepararea de sucuri de fructe, paste făinoase, sosuri, băuturi răcoritoare carbonatate. Cantaxantina, în amestec cu antociani se folosește pentru ameliorarea calității de prezentare a gemului și dulceții de zmeură, pe când β carotenul și beta 8' apo carotenalul, se folosesc pentru dulceața și gemul de caise.



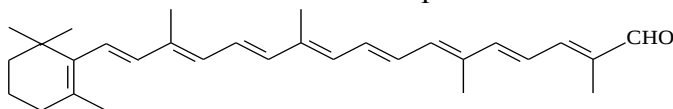
Formula structurală a bixinei (cis/trans) din extractul de Annatto **E 160b**



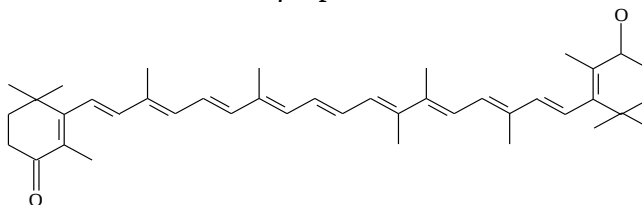
Formula structurală a capsantinei **E 160c**



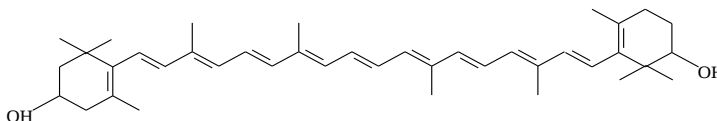
Formula structurală a lycopinei **E 160d**



Formula structurală a β -apo-8'-carotenalului **E 160e**



Formula structurală a cantaxantinei **E 161g**



Formula structurală a xantofilei (luteina) **E 161b**

Coloranți porfirinici

a) Clorofila și colorofilina (E140): reprezintă pigmentul verde al plantelor; au în structură un atom de magneziu legat de două nuclee pirolice și două grupări carboxilice esterificate. Obținerea în stare pură este dificilă, de aceea în industria alimentară se folosesc extracte care conțin și impurități. Uzual, se obține din urzici sau spanac, prin extracție cu ajutorul acetonei, etanolului, metiletilcetonei și a diclormetanului. Se folosește în uleiuri, ceară, gumă de mestecat, supe instant, dulciuri; aditivul **E 140** este inofensiv.

Complexele cu cupru ale clorofilelor și clorofilinelor reprezintă aditivul **E141**; acesta trebuie utilizat doar în limitele admise de legislația în vigoare și nu este complet inofensiv ca și E 140. Complexul cuprului cu clorofila are **culoare verde-olive și este liposolubil, iar complexul cuprului cu clorofilina are culoare verde și este hidrosolubil**. Sunt obținuți prin substituția magneziului cu cupru, acesta din urmă oferind o stabilitate mai mare; sunt folosiți în specialitățile din brânză, gumă de mestecat, înghețată, sosuri, supe instant, legume și fructe conservate. Se

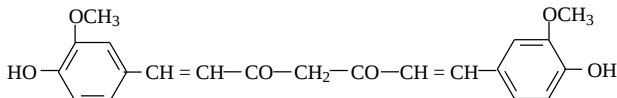
folosesc în special pentru reînverzirea legumelor decolorate din diverse motive.

b) Colorantul sângelui. Culoarea intens roșie a sângelui se datorează hemoglobinei din eritrocitele sângelui. La centrifugare se separă sub formă de concentrat eritrocitar. Se folosește la colorarea preparatelor din carne cu adaos de derivate proteice din soia, cazeină, emulsie de șorici, amidon, sub formă de sânge integral stabilizat (cu NaCl 3% și NaNO₂ 0,105%), sau concentrat eritrocitar nehemolizat. Uneori, în industria cărnii, în loc de azotit se folosește preparatul DNHF dinitrozil hemocrom (colorant roșu obținut prin reacția dintre hemină și nitrit în prezența unui agent reducător), pentru menținerea culorii.

Colorantul sângelui nu este trecut pe lista aditivilor aprobați de UE, dar fiind un produs natural, se poate folosi fără nici o restricție, procentul de adaos depinzând de nivelul de derivat necarnat folosit în compoziția preparatelor din carne.

Coloranți chalconici

Curcumina (E100): are formula structurală:

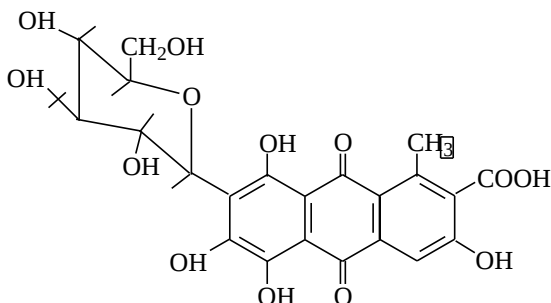


Este un colorant galben, obținut prin măcinarea rizomilor plantei *Curcuma longa*, insolubil în apă, dar solubil în alcool etilic și acid acetic; are un gust caracteristic, aromat; se poate obține și sintetic. El se adaugă la produsele afectate de prezența luminii; se folosește sub formă de polisorbato de curcumină, sau pudră de curcumină dizolvată în alcool. Se adaugă în murături, muștar, pentru a menține culoarea. Mai este prezent în brânză, margarină, dulciuri și produse derivate din pește. În doze mici, este acceptabilă dacă provine din surse naturale și expunerea este redusă. În doze mari nu se recomandă persoanelor cu probleme biliare sau hepatice.

Coloranți antrachinonici

Carminul de cochenilla (E 120): se obține din extracția apoasă a corpului uscat al insectei femelă *Dactylopius coccus Costa*, care trăiește pe specia de cactus *Nepalea coccinifera*. Principiul colorant este acidul

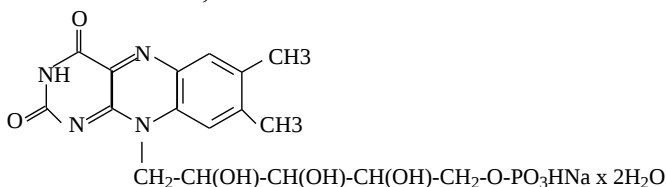
carminic, sub forma unui chelat hidratat de aluminiu, de culoare roșie. La pH 4,8 este galben, iar la pH 6,2 este violet.



Structura chimică a acidului carminic

Coloranți flavinici

Riboflavina (E101i): este un colorant galben sau galben-portocaliu; are gust ușor amar. Este prezent în mod natural în ficat, rinichi, produse vegetale, ouă și lapte; în industria alimentară se preferă obținerea lui prin modificarea genetică a lui *Bacillus subtilis*. Este dificil să se adauge acest colorant în produsele lichide, (este greu solubil); de aceea, se folosește riboflavin-5'-fosfatul de sodiu, cu formula structurală:



Se adaugă în produse, ca: derivate din brânză, margarină, produse lactate îmbogățite cu vitamine, alimente pentru copii, cereale pentru micul dejun, sosuri, sucuri din fructe și suplimente de vitamine. Este considerat a fi un aditiv fără reacții adverse.

Alți coloranți considerați naturali

Caramelul (E 150)

Este un colorant obținut prin încălzirea până la topire a zahărului, a glucozei solide sau a siropului de glucoză la 200°C, cu adaos de cantități mici de promotor de caramelizare Na_2CO_3 , NaOH , KOH , NH_3 . Se obține astfel o masă de culoare galben-oranj până la brun, vitroasă, higroscopică, care se solubilizează într-un volum mic de apă, rezultând un lichid siropos, de concentrație 35-40°Bx, cu miros aromat și gust ușor amăru.

Principalele tipuri de caramel care se folosesc drept colorant, sunt următoarele:

- **E150a** (promotori acizi, baze săruri cu excepția sulfiților și a compușilor amoniacali, folosit pentru extracte de cafea)

- **E150b** (caramel sulfitic, folosit pentru lichior, rom, coniac, aperitive pe bază de vin);

- **E150c** (caramel amoniacal, folosit pentru bere, oțet, sosuri);

- **E150d** (caramel amoniacal-sulfitic, folosit pentru băuturi carbonatate, produse de patiserie).

Posibil să producă modificări genetice, scade numărul celulelor albe, distruge vitamina B6.

Este folosit la bere, pâine neagră, ciocolată, biscuiți, brandy, dulciuri, deserturi asortate, checuri, specialități marine, tablete de glucoză, înghețată, deserturi lactate, murături, sosuri, băuturi dulci (coca-cola), oțet, vin și whisky.

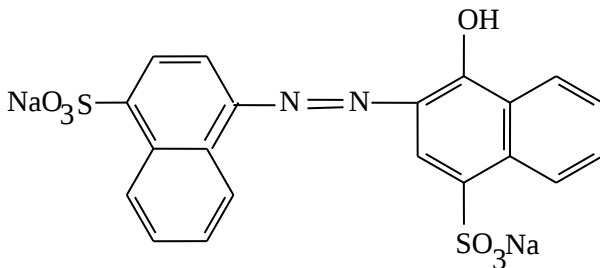
2.5.2. Coloranți sintetici

Sunt coloranți care nu există ca atare în natură, sau sunt prezenți în produse necomestibile, respectiv se obțin prin sinteză chimică.

Coloranții sintetici prezintă în cele mai multe cazuri un nucleu aromatic, sau legături conjugate. Solubilitatea lor în apă este datorată prezenței unor grupări acide ($-\text{SO}_3\text{H}$ sau $-\text{COOH}$ - în cazul coloranților anionici) sau unei grupări aminice ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{CH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - în cazul coloranților cationici).

Coloranți roșii (exemple)

AZORUBINA (carmoisina, **E122**) - colorant azoic (conține gruparea -N=N-); pulbere brună-roșie, hidrosolubilă, puțin solubilă în alcool etilic; are formula structurală:



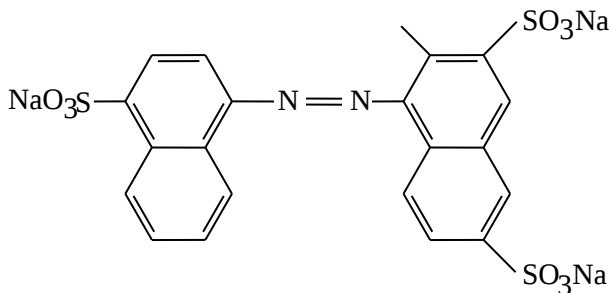
Aspecte biochimice și toxicologice de utilizare:

- este redusă în intestine de reductazele bacteriene;
- nu are acțiune mutagenă la concentrații sub 0,5 g/100ml;
- nivelul fără efect toxic: 100 mg/kilocorp/zi;
- doza admisibilă temporară: 0-0,5 mg/kilocorp;
- prezintă risc de reacții alergice sau intoleranță, în special la astmatici și la persoanele alergice la aspirină.

Este folosit în dulciuri, marțipan, jeleuri, conserve, iaurt de fructe, supe instant, pâine prăjită, sosuri și plăcintă cu brânză.

AMARANTUL (C.I. Food Red, F.D et C Red nr. 2, L-Rot, Bordeaux S, **E123**): colorant azoic, culoare roșie-purpurie, obținut din *Amarantus sp.* (floare veșnică), foarte solubil în apă și soluții diluate de acizi, mai puțin solubil în alcool etilic. Are formula structurală:

HO

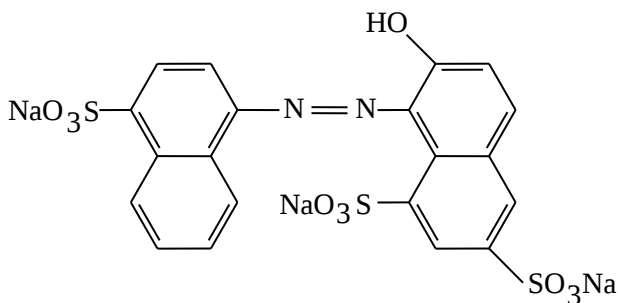


Aspecte biochimice și toxicologice de utilizare:

- scindarea legăturii azoice are loc în intestine de către bacterii, produșii formați sunt absorbiți în organism și excretați la nivel de rinichi și ficat;
- posibil să inducă scăderea nivelului de vitamina A din ficat;
- nu este cancerigen;
- doza zilnică admisibilă 40-1,5 mg/kilocorp;
- prezintă risc de reacții alergice sau intoleranță, astm, eczeme, hiperactivitate.

Este folosit la prăjituri assortate, jeleuri, înghețată, gemuri, supe instant, fructe conservate, băuturi alcoolice și nealcoolice, ciocolată, bomboane, produse de panificație (în doze de până la 25 mg/kg).

PONCEAU 4R (C.I. Food Red, L-Rot-4, Coccine Nouvelle, Cochineal Red A, **E124**): colorant azoic, culoare roșie, hidrosolubil, cu formula structurală:

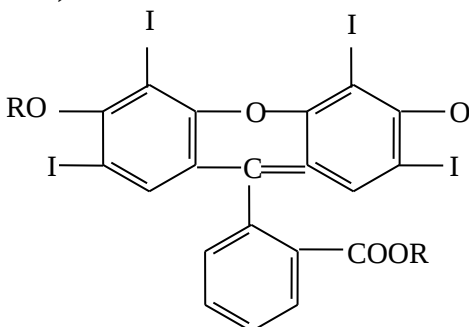


Aspecte biochimice și toxicologice de utilizare:

- este excretat de bilă în proporție de 45% (șobolani);
- nu are efect mutagenic la doze sub 0,5 mg/100ml (E. Coli);
- doza zilnică admisă la om: 0-0,125 mg/kilocorp;
- prezintă risc de reacții alergice la astmatici și la persoanele sensibile la aspirină.

Este folosit la deserturi, jeleurii, salam, specialități marine, prăjituri asortate, plăcintă cu brânză, supe instant.

ERITROZINA (C.I. Food Red 14, FD et Red nr. 3, LB-Rot 1, **E 127**): colorant xantenic, solubil în apă, alcool etilic; are formula structurală (R = Na sau K):



Aspecte biochimice și toxicologice de utilizare:

- se elimină prin excreții (urină, bilă, fecale);

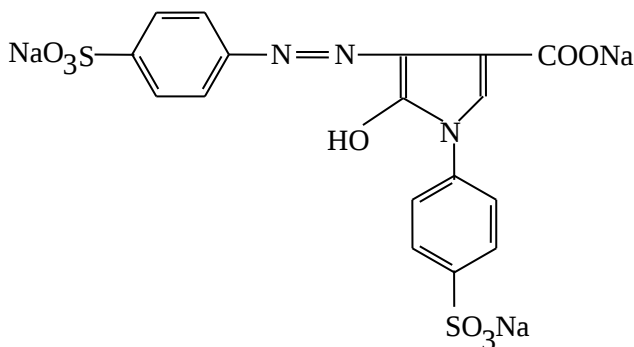
- testele de toxicitate efectuate pe termen scurt și lung indică, în cazul unor concentrații de până la 5%, modificări de creștere, colorație a diferitelor organe și în unele cazuri ciroză hepatică;

- doza zilnică admisă este de 0-2,5 mg/kilocorp.

Este folosit în biscuiți, creme asortate, cireșe glazurate, fructe conservate, dulciuri, snacks-uri, cocktail-uri, ciocolată, sos de usturoi, specialități din crab, pateu de somon, măsline umplute, tarte cu fructe.

Coloranți galbeni și portocalii (exemple)

TARTRAZINA (E102): colorant azoic, pulbere de culoare oranj, solubilă în apă, cu formula structurală:

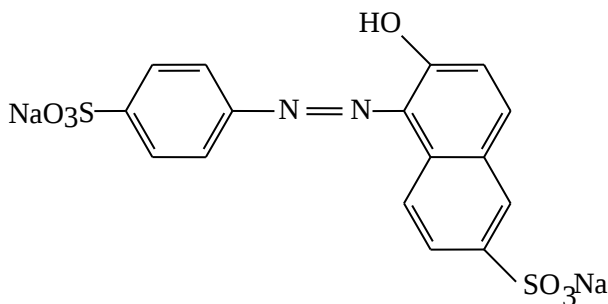


Aspecte biochimice și toxicologice de utilizare:

- nu provoacă efecte toxice la șobolani până la 750 mg/kilocorp/zi;
- doza zilnică admisă este de 0-7,5 mg/kilocorp;
- prezintă risc de reacții alergice și astmatice, migrene, tulburări vizuale, hiperactivitate; suspect de producerea de tumori tiroidiene, modificări cromozomiale.

Este folosit în mod frecvent în sucuri, dulciuri, fructe, gumă de mestecat, marțipan, jeleuri, gemuri, marmeladă, muștar, iaurt, murături, cereale pentru micul dejun, supe instant, snacks-uri, pește conservat.

GALBEN ORANJ S (Galben strălucitor FCF, E110): colorant azoic, culoare portocalie, solubil în apă, are formula structurală:



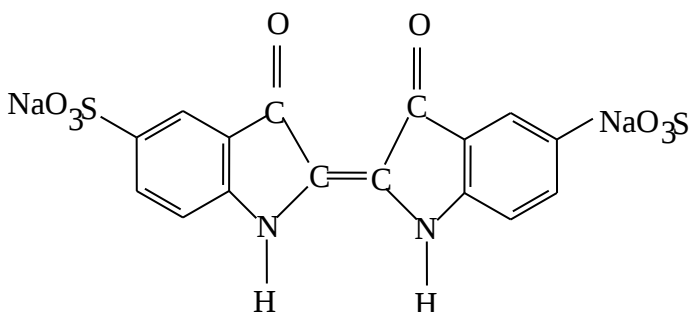
Aspecte biochimice și toxicologice de utilizare:

- este redus de bacteriile intestinale la aminofenoli aromatici sulfonați și acizi amino-sulfonici; se elimină prin fecale și urină;
- doza zilnică admisă este de 0-5 mg/kilocorp;
- prezintă risc de reacții alergice, congestie nazală, bronhoconstricție, tumori renale, reacții anafilactice, senzații de vomă, dureri abdominale, pierderea gustului, hiperactivitate.

Este folosit în cereale pentru micul dejun, snacks-uri, înghețată, dulciuri, marțipan, gemuri, marmeladă, ciocolată, specialități din brânză, pâine, gustări, supe instant, băuturi, pește conservat.

Coloranți albaștri (exemple)

INDIGOTINA (C.I. Food Blue, FD et C Blue nr. 2, Indigo carmin, Albastru X, **E 132**): face parte din grupa indigoului, obținut și pe cale naturală din *Isatis tinctoria* sau *Indigofera*, culoare albastră intens; reprezintă de fapt un amestec de săruri de sodiu al acizilor indigotinsulfonici, solubile în apă; formula structurală a componentului principal este:



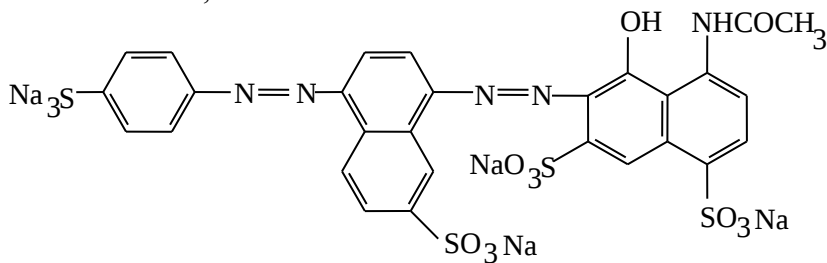
Aspecte biochimice și toxicologice de utilizare:

- este metabolizată în organism, metaboliții fiind puțin absorbiți în tractul gastro-intestinal; se elimină prin fecale, mai puțin prin urină și bilă;
- prezintă risc de reacții alergice, senzații de vomă, creșterea tensiunii, tulburări respiratorii, tumori.

Se folosește în biscuiți, înghețată, prăjituri, rahat, produse de patiserie.

Coloranți negri și bruni (exemple)

NEGRU BRILIANT BN (Negru brilliant PN, Negru PN, L-Schwarz 1, C.I. Food Black 1, **E151**): colorant azoic, negru - violet, solubil în apă și alcool etilic, cu formula structurală:



Aspecte biochimice și toxicologice de utilizare:

- este metabolizat în cecum;
- doza zilnic admisă este de 0-2,5 mg/kilocorp;
- prezintă risc de reacții alergice.

Este utilizat în sosurile negre, prăjiturile cu aromă de coacăze, pateu de pește, înghețată, muștar, gem de fructe roșii, sosuri, snacks-uri, supe instant, dulciuri, băuturi dulci.

Coloranți folosiți pentru colorare la suprafață

Pentru colorarea de suprafață a unor produse alimentare se utilizează: carbonatul de calciu (**E170**), dioxidul de titan (**E171**), oxizii de fier (**E172**), aluminiu (**E173**), argint (**E174**) și aur (**E175**).

Coloranți de tip lac

Lacurile sunt pigmenți insolubili în apă, obținuți prin precipitarea coloranților hidrosolubili într-o sare de aluminiu și pe un substrat de alumina hidratată. Se pot utiliza la colorarea următoarelor produse:

- produse ce conțin materii grase: dressing-uri pentru salate, checuri, snacks-uri;
- cristale de zahăr;
- supe, băuturi, deserturi, condimente;
- materiale de ambalare.

III. SUBSTANȚE ANTISEPTICE (DE CONSERVARE) ȘI STABILIZATOARE

3.1. Generalități

Alături de antioxidanți, conservanții sunt încadrați în categoria substanțelor de conservare.

Conservanții sunt substanțe chimice care prelungesc durata de păstrare a produselor alimentare, acționând asupra microorganismelor (fie opresc dezvoltarea și acțiunea acestora, fie le distrug). Din categoria conservanților fac parte antisepticele și antibioticele.

3.2. Factorii care influențează activitatea conservanților:

- **concentrația conservantului**: acțiunea conservanților asupra microorganismelor crește cu creșterea concentrației; fiecare antiseptic este caracterizat printr-o anumită putere de distrugere, sau o anumită doză letală.

- **durata de contact**: este invers corelată cu concentrația. Conservanții chimici în concentrații bactericide, acționează lent asupra microorganismelor, efectul letal obținându-se după un interval de ordinul săptămânilor. Această durată este diferită de la un conservant la altul, iar pentru aceeași substanță chimică, în funcție de specia sau tulpina microorganismelor prezente. Așadar, un produs alimentar tratat cu o doză corespunzătoare de conservant poate deveni steril în timp, dacă nu mai intervin pe parcurs suprainfecții din mediul înconjurător.

- **temperatura**: eficacitatea conservanților (solizi sau lichizi) crește în progresie geometrică, în condițiile în care temperatura crește în progresie aritmetică. În majoritatea cazurilor, eficacitatea unui conservant este mai mare dacă este utilizat la cald. Într-un anumit interval, în conformitate cu regula lui Van't Hoff, creșterea temperaturii în progresie aritmetică conduce la o sporire a acțiunii antiseptice în progresie geometrică. În cazul anumitor microorganisme, în special a celor termofile, creșterea temperaturii poate avea un efect stimulator asupra dezvoltării acestora.

- **numărul inițial de microorganisme**: cu cât gradul de contaminare inițial este mai mare, cu atât eficacitatea este mai redusă

- **felul microorganismelor**

- **stadiul de dezvoltare al microorganismelor:** în faza de „lag” așa cum se găsește în flora epifită de pe fructe și legume (majoritatea cazurilor), acțiunea substanțelor chimice este rapidă și eficace; faptul se datorează inactivării enzimelor necesare creșterii. Microorganismele care au depășit această fază și sunt în plină activitate vitală, sunt mai greu de combătut. Formele de rezistență, adică sporii microorganismelor, nu sunt distruși. Ei pot trece din nou în stare vegetativă, dacă din anumite cauze acțiunea antiseptică încetează.

- **pH-ul mediului:** în general, eficacitatea crește cu scăderea pH-ului; cu cât valoarea pH-ului mediului este mai mică, gradul de disociere a substanțelor respective va fi mai redus, iar activitatea conservantă va fi mai pronunțată.

Fracțiunea nedisociată (α), care delimitează domeniul în care se exercită activitatea conservantă, se determină cu ajutorul relației:

$$\alpha = \frac{[H']}{[H'] + D} ,$$

în care:

[H] – concentrația ionilor de hidrogen;

D – constanta de disociere a substanței conservante.

- **compoziția chimică a alimentelor:** alimentele cu un conținut ridicat de proteine, sunt mai greu de conservat cu antisepticele care eliberează clor sau oxigen; alimentele cu un conținut ridicat de zaharuri reducătoare, micșorează acțiunea antiseptică a dioxidului de sulf, prin formare de compuși de adiție cu grupările alchidice sau cetonice ale glucidelor.

3.4. Rolul conservanților:

- **prelungirea** duratei de depozitare și de reținere a aromei;
- **inhibarea** rănecizii uleiurilor, arahidelor și a nucilor toastate, a produselor de patiserie și cofetărie;
- **protejarea** suprafeței unor fructe, în special a citricelor;
- **acoperirea** suprafeței brânzeturilor sau a ouălor.

Antisepticele **ASIGURĂ:**

- **securitatea sanitară** sau **inocuitatea** produsului alimentar, inhibă dezvoltarea bacteriilor patogene (*clostridii*, *salmonelle*, *stafilococi* etc.) sau

a mucegaiurilor, precum și prin inhibarea producerii de **toxine** de către acești patogeni;

- **stabilitatea microbiană** a produsului alimentar, ceea ce antrenează **stabilitatea senzorială** a produsului alimentar, prin inhibarea microorganismelor de alterare.

De obicei, la dozele folosite pentru conservarea alimentelor, antisepticele acționează bacteriostatic. **În cazul în care produsul a fost de slabă calitate, antisepticul nu poate face produsul salubru și nici nu poate ameliora calitatea acestuia.**

Clasificare:

▪ După rolul principal pe care îl au în produsul alimentar:

- substanțe antiseptice propriu-zise: sorbați, benzoați;

- substanțe destinate altor utilizări, dar care au efect secundar conservant: azotați și azotiți, acid acetic și acetati, acid lactic și lactați, dioxid de carbon.

▪ După modul de acțiune:

- substanțe antiseptice propriu-zise;

- substanțe care acționează prin acidifiere (acidul acetic și acidul lactic).

▪ După locul pe care îl ocupă în clasificarea făcută de comisia *Codex Alimentarius*:

- substanțe antiseptice: E200 - E240 și E249-E290 (organici și minerali);

- enzime;

- antibiotice.

• După principiul listei pozitive:

- autorizați;

- autorizați în anumite condiții.

3.4. Exemple de agenți de conservare

3.4.1. Agenți de conservare organici (exemple)

1. **ACIDUL SORBIC (E200) ȘI SĂRURILE SALE: SORBATUL DE SODIU (E 201), DE POTASIU (E202) ȘI DE CALCIU (E203)**

Acidul sorbic (E200):



Se găsește în mod natural în fructe, dar în industrie se obține pe cale sintetică. Se prezintă sub formă de pudră cristalină sau cristale de culoare albă, puțin solubil în apă rece, mai solubil în apă caldă și alcool etilic; asemănător se prezintă și sărurile sale.

Acidul sorbic și sărurile sale au un pH optim de 4,5; acționează cu preponderență asupra drojdiilor și mucegaiurilor și mai puțin asupra bacteriilor fungistatice.

Avantajele folosirii:

- microorganismele nu dezvoltă rezistență la acid sorbic (cum este cazul antibioticelor);
- nu reacționează cu componenții produsului alimentar;
- nu afectează culoarea, nu inactivează și nu distrug enzimele și vitaminele;
- nu formează complecși cu substanțele minerale;
- în doze corecte, nu afectează gustul și mirosul produsului alimentar;
- acidul sorbic poate da reacții alergice la nivelul pielii și tulburări respiratorii, dar sărurile sale sunt inofensive.

Se întrebuințează pentru o serie de produse alimentare în cantități de 500-1000mg/kg, în funcție de natura produsului (se consideră că nu prezintă nici un risc, deoarece sunt metabolizate și asimilate de către organism).

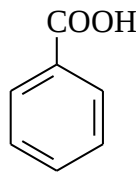
Se folosesc pentru brânzeturi (**E203**-exceptând cele cu mușcăi), margarină, unt, maioneză (**E202**-la nivelul fazei apoase), vinuri dulci (**E200**), salate de fructe, gemuri, fructe uscate, băuturi dulci (**E202**), cidru, sosuri, lapte fermentat, pizza congelată, supe instant, iaurturi și dulciuri.

2. ACIDUL BENZOIC (**E210**), SĂRURILE (**E211 - E213**) ȘI ESTERII SĂI (**E214 - E219**)

Acidul benzoic și sărurile sale acționează eficient asupra drojdiilor, mușcăiurilor și bacteriilor, în concentrații de 0,1-0,2%, mai ales la pH acid al mediului. Esterii acidului benzoic au o solubilitate bună și sunt utilizați la concentrații de 0,1%.

Acidul benzoic (E210):

Se prezintă sub formă de cristale inodore, lucioase, inodore, cu gust acru, puțin solubile în apă, solubile în ulei și alcool etilic.



După 9-15 ore de la ingestie, organismul îl elimină în special sub formă de acid uric. Prezintă risc de reacții alergice, în special la persoanele sensibile la salicilați și cele care folosesc medicamente steroidice, are potențial cancerigen și poate determina tulburări neurologice și gastrice; în combinație cu **E102**, determină hiperactivitate la copii; poate reacționa cu **E222** (sulfat acid de sodiu).

Se folosește în bere, cafea instant, băuturi dulci, siropuri aromate, piure de fructe, gemuri, margarină, heringi și scrumbii marinate, sosuri, murături, iaurturi de fructe, salate.

Benzoatul de sodiu (E211) se prezintă sub formă de pulbere cristalină sau granule de culoare albă, inodore, cu gust astringent dulce-acru, solubil în apă și în alcool.

Prezintă risc de reacții alergice, în special în combinație cu **E102** și are potențial cancerigen.

Este folosit în sosul barbecue, caviar, plăcintele cu brânză, margarină, castraveți murați, suc de ananas, praline, conserve, salate, sucuri, sosuri de soia, dulciuri și măsline conservate.

Benzoatul de potasiu (E212) și de calciu (E213) - pulberi albe, cristaline.

Se elimină din organism prin conjugare cu glicină și prezintă aceleași riscuri ca și benzoatul de sodiu.

Sunt folosiți pentru margarină, castraveți murați, suc de ananas, măsline conservate.

Esterii acidului p-hidroxibenzoic (E214-E219) au o activitate antimicrobiană proporțională cu lungimea catenei atașate. Sunt eficienți față de mușcăiuri și mai puțin activi față de bacterii, în special față de cele gram-negative.

Prezintă risc de reacții alergice, dermatită de contact, efecte estrogenice și au potențial cancerigen.

Aditivii de la E249 - E290, pe lângă acțiunea conservantă pot avea și alte acțiuni.

3. ACIDUL ACETIC (E260) ȘI SĂRURILE SALE: ACETATUL DE POTASIU (E261), DE SODIU (E262), DE CALCIU (E263) ȘI DE AMONIU (E264)

Acidul acetic (E260) se găsește răspândit ca atare sau sub formă de esteri sau săruri de calciu și potasiu, în sucurile plantelor, în melasa și siropul de trestie și ca metabolit în diferite țesuturi biologice. În mod natural, se obține prin fermentația acetică a unor fructe.

Acidul acetic anhidru (glacial) se prezintă sub formă de cristale rombice la temperaturi sub 17°C. Peste această temperatură, se prezintă ca un lichid incolor, mobil, corosiv, higroscopic, cu miros astringent și cu gust acru, solubil în apă și miscibil cu solvenți comuni.

Acțiunea antimicrobiană a acidului acetic se datorează în special scăderii pH-ului, pe când acțiunea sărurilor sale se datorează în special modificării activității apei. Acidul acetic este mai eficient asupra bacteriilor și drojdiilor, pe când acetatul de sodiu de exemplu, este mai eficient asupra mucegaiurilor.

În organismul uman, acidul acetic este un intermediar important implicat în metabolismul glucidelor și al acizilor grași; în cantități mici nu este periculos. Acetatul de potasiu este contraindicat persoanelor cu disfuncții renale, iar acetatul de amoniu poate produce greață și vărsături.

În industria alimentară, acidul acetic se folosește sub formă de soluții diluate la conservarea legumelor, la fabricarea dressing-urilor pentru salate, a sosurilor, maionezelor, muștarului, a semiconservelor de pește de tip marinate, la prepararea unor preparate din carne (salamuri), a unor tipuri de pâine și la decontaminarea de suprafață a carcaselor de carne. Acetații se folosesc în general ca substanțe de stabilizare, tamponare și întărire.

4. ACIDUL LACTIC (E270)

Acidul lactic se găsește în mod natural în sânge sub formă de lactați, în laptele acru și în timpul germinăției unor fructe și semințe. În industrie, se obține prin încălzirea și fermentarea carbohidraților de tipul amidonului, sucrozei, melasei. Acțiunea de conservare se datorează modificării pH-lui

și a activității apei. Lactații acționează în principal ca agenți de tamponare, stabilizare și întărire.

În România, se comercializează sub denumirea PURAC-80 (lichid ce conține 80% acid lactic) și PURAC-H-PUDRĂ (amestec de lactați și acid lactic 60%).

Acidul lactic poate da reacții negative la copiii mici; unele persoane metabolizează dificil această substanță.

Acidul lactic și lactații intră în compoziția dulciurilor, a produselor fermentate din lapte, a băuturilor răcoritoare și a produselor pentru copii; uneori, se folosesc la fabricarea berii.

5. ACIDUL PROPIONIC (E280) ȘI SĂRURILE SALE: PROPIONATUL DE SODIU (E281), DE CALCIU (E282) ȘI DE POTASIU (E283)

Acidul propionic și propionații se găsesc în mod natural în lemnul putrezit, în transpirația umană, în substanțele din tractul digestiv. Modul de acțiune al acestora este asemănător cu al acetaților. Sunt utilizați mai ales pentru combaterea mucegaiurilor.

Acidul propionic este un lichid incolor, limpede, cu gust puternic acid și miros astringent. În organism, acidul propionic și propionații sunt metabolizați la acizi grași; de aceea, doza zilnică admisibilă la om nu este limitată.

Totuși, ca efecte adverse, s-au semnalat situații în care acidul propionic și propionații provoacă migrene.

Se utilizează pentru conservarea brânzeturilor cu pastă semitare, tare și topită, a pâinii și produselor de panificație, a fructelor și legumelor deshidratate și a produselor de cofetărie.

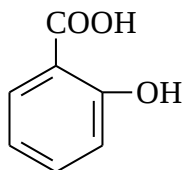
6. ALȚI ADITIVI DE CONSERVARE ORGANICI

Nizina (E234) – antibiotic, secretat de anumite sușe de lactococi; este permisă numai în câteva produse alimentare, fiind foarte eficientă în inhibarea bacteriilor sporogene, ca de exemplu cele responsabile de balonarea târzie a brânzei. Se folosește și în pasta de tomate. Nu se cunosc efectele.

Natamicina (E235) – antibiotic, se comportă ca un fungistatic, fiind utilizat pentru tratamente de suprafață ale brânzeturilor cu pastă tare, semitare și moale, a cârnaților și salamurilor crude și uscate; prezintă risc de urticarie, anorexie, greață, vomă, diaree.

Lizozimul (enzimă) – extras din albușul de ou; are capacitatea de a hidroliza mucopolizaharidele din pereții celulari ai bacteriilor. Este permis în laptele destinat fabricării brânzeturilor.

Acidul salicilic: se găsește și în stare liberă în frunzele, florile și fructele unor plante, dar pentru industrie se obține sintetic. Se prezintă sub formă de ace incolor sau pulbere cristalină albă, cu gust dulce-acru, solubil în apă și în alcool.



Se utilizează în industria alimentară pentru conservarea unor produse ușor alterabile, cum ar fi: siropuri, vinuri, pastă de tomate, zacuscă, cât și pentru împiedicarea fermentației acetice la bere.

3.4.2. Agenți de conservare anorganici (exemple)

1. DIOXIDUL DE SULF (E220) ȘI COMPUȘII CU SULF (E221 – E228)

Deși toți aditivii pe bază de sulf sunt toxici, ei au o largă utilizare.

Dioxidul de sulf (E220) numit și anhidridă sulfuroasă, obținut prin combustia sulfurului, este un gaz incolor, cu miros iritant și sufocant, solubil în apă și alcool.

În industria vinului se utilizează pentru dezinfecția echipamentului de fabricație și pentru controlul fermentației, în care caz dioxidul de sulf are rol antiseptic, de antioxidant, dizolvant (al pigmentilor antocianici și al taninurilor), de limpezire și de ameliorare gustativă.

Ca antiseptic, manifestă acțiune bacteriostatică și bactericidă selectivă, în funcție de următorii factori:

- conținutul de alcool: amplifică efectul antiseptic;
- temperatura ridicată și pH-ul scăzut: amplifică acțiunea antiseptică;
- prezența zahărului: atenuază acțiunea SO₂;
- specia de microorganisme: bacteriile sunt mai puțin rezistente decât drojdiile.

Ca antioxidant, dioxidul de sulf acționează prin legarea oxigenului dizolvat în vin, cu formare de acid sulfuric. Se împiedică astfel oxidare și brunificarea vinului, menținându-i prospețimea și aroma. Față de pigmenții antocianici manifestă o acțiune protectoare. Datorită efectului reducător al SO_2 , potențialul oxido-reducător al vinului scade, creându-se condiții favorabile dezvoltării drojdiilor de fermentație.

Prin combinarea cu acetaldehidă, ameliorează gustul și conservă prospețimea aromei vinului. Ca substanță de limpezire, manifestă proprietăți floculante față de coloizii mustului.

Adaosul de dioxid de sulf este sub incidența legislației vini-viticole din România, dozele variind în funcție de starea de sănătate a strugurilor, mustului și vinului, vârsta vinului și compoziția sa (între 0-80 mg/l). Sulfitatea se execută pe tot parcursul procesului tehnologic, de la prelucrarea strugurilor până la îmbutelierea vinului.

Printre compușii cu sulf utilizați în industria alimentară, se numără sulfiții: sulfitul de sodiu anhidru (Na_2SO_3), sulfitul de sodiu hidratat ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfitul de calciu (CaSO_3), bisulfitul de sodiu (NaHSO_3), bisulfitul de calciu [$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$], metabisulfitul de sodiu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), metabisulfitul de potasiu ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$).

În afară de fructe deshidratate și vin, SO_2 și derivații cu sulf se folosesc la: dulcețuri, marmelade, gemuri, pastă de tomate, cartofi, siropuri naturale, concentrate de fructe. Urmare a studiilor de toxicitate efectuate, s-a estimat o doză zilnică admisă de 0,7 mg/kilocorp.

Prezintă risc de reacții alergice, vomă, dureri abdominale, amețeală, dificultăți de respirație, distrug vitaminele B1 și B6.

Rolul SO_2 în vinificație

- ANTISEPTIC - bazat pe proprietățile reducătoare $\rightarrow \text{SO}_2$ leagă O_2
 $\rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow$ acid sulfuric $\rightarrow$ conținutul de acizi liberi $\uparrow \rightarrow$ aciditatea $\uparrow$;
- datorat numai SO_2 liber:
 - $\rightarrow$ împiedică oxidarea, brunificarea mustului, vinului
 - $\rightarrow$ menține prospețimea și fructuositatea;
- ANTIOXIDANT $\rightarrow$ acționează împotriva polifenoloxida-zelor;
- DEBURBANT (agent de limpezire) $\rightarrow$ acționează asupra coloizilor din must;

- AMELIORAREA GUSTULUI → se combină cu acetaldehida, înlătură **oboseala**, conferă caracterul oxidativ trecător al vinului;
- DIZOLVANT pigmenți polifenoli → accelerarea procesului de MATURARE a mustuielii sulfitate.

Eficacitatea antiseptică depinde de natura mediului; eficacitatea ↑, dacă:

- pH ↓;
- temperatura ↑, gradele alcoolice ↑;
- conținutul de glucide ↓.

Modul de acțiune al dioxidului de sulf

- Introdus în must sau în vin, SO₂ reacționează cu unii compuși care conțin grupări CARBONIL → compuși diferiți;
- Poate fi LEGAT sau LIBER;
- LIBER = fracțiunea dozabilă direct cu iod;
 - = majoritatea sub forma unor săruri acide (bisulfizi); nu deranjează OLFACTIV;
 - = acțiune antiLEVURICĂ MINIMĂ;
 - = în cantitate foarte mică, sub formă de gaz dizolvat, miros specific, acțiune puternic antiseptică;
- Compuși care pot lega SO₂:
 - o Glucide (glucoză, arabinoză, poliglucide) + polialcoolii → struguri **sănătoși**;
 - o Acidul dicetogluconic, dicetofructoza etc. → struguri **mucegăiți** (de ex. *Botritis cinerea*);
 - o Aldehydă acetică, acid piruvic, acid α-ceto glutaric etc. → **drojdii** (folositoare și dăunătoare);
- SO₂ TOTAL se pierde în proporție de 50-60% în timpul fermentației (datorită ÎNCĂLZIRII mediului, DEGAJĂRII SO₂, ANTRENĂRII SO₂ de către CO₂);
- Dinamica SO₂ (după adăugarea conservantului în must) și Dinamica microflorei (este strâns legată de dinamica SO₂ în must):
 - o În faza de legare (viteză mare, primele ore) bacteriile, drojdiile sunt distruse datorită SO₂ liber;

- În faza de stabilire a echilibrului chimic între cele două forme de SO₂ (are loc o scădere ușoară a conținutului celor două forme datorită oxidării) are loc LIMPEZIREA mustului (durata depinde de doza inițială de SO₂, temperatură și încărcătura microbiană a mustului), microorganismele rezistente se adaptează la mediu și se multiplică lent (adaptare sușe sulfitorezistente, inhibare drojdii sălbatice nerezistente);
- În faza de legare masivă a SO₂ liber și de pierdere a SO₂ total, AMORSAREA și desfășurarea fermentației alcoolice predomină, precum și cantitatea drojdiilor sulfitorezistente care declanșează și perfectează fermentația alcoolică.

Adausul de SO₂:

- sub incidența legislației vini-viticole;

- se face în funcție de:

- starea de sănătate a strugurilor, mustului și vinului;
- vârsta vinului;
- compoziția vinului;
- pH-ul vinului;

- temperatura de conservare;

- numărul de manipulări;

- rezistența vinului la aer;

-este NECESAR PE TOT PARCURSUL PROCESULUI

TEHNOLOGIC în special la:

- limpezire a mustului alb;
- fermentare;
- macerare a mustuielii roșii;
- pritociri;
- tratamente de limpezire, stabilizare;
 - filtrare finală înainte de îmbuteliere.

Defecte datorate operațiilor incorecte de SULFITARE:

- suprasulfitare → miros, gust neplăcut;

- subsulfitare → oxidare, învechire prematură, vinurile dulci refermentează; nu se realizează fermentarea dirijată a vinului.

Aspecte importante de care trebuie să se țină cont la sulfitați:

- Nu se administrează cultura de drojdie imediat după sulfitați.
- Hidroliza intensă a pectinelor → modificarea vâscozității (se recomandă adăugarea de clorură de calciu).
- Atenție la doze prea mari → apariția de gust, miros nedorite.
- Conservanții să nu conțină cantități mari de sulfați sau sulfuri → pot ataca drojdiile de fermentare; sulful pătrunde în celula drojdiei, este redus enzimatic la hidrogen sulfurat, care este eliminat în vin, acesta căpătând gust miros de ouă clocite sau de usturoi (mercaptani).

2. AZOTAȚII ȘI AZOTIȚII DE SODIU ȘI DE POTASIU (E249 – E252)

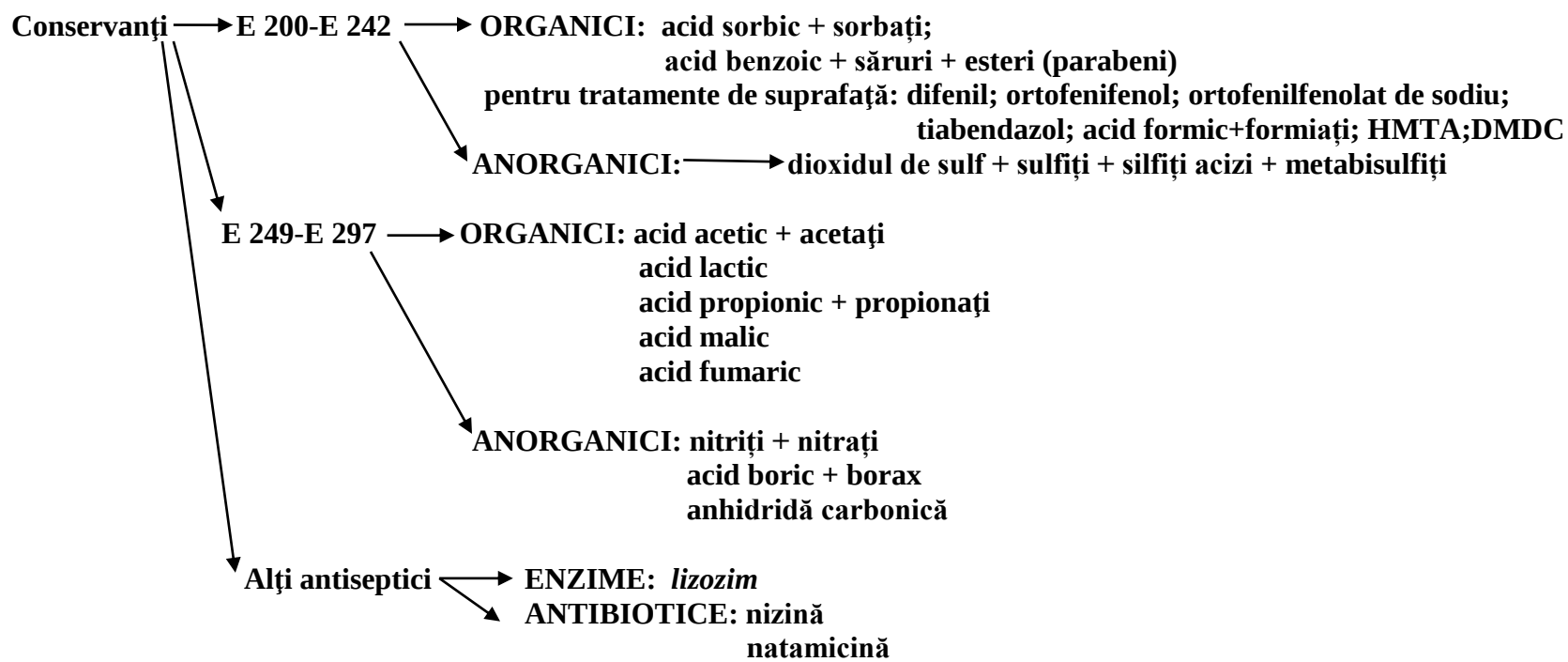
Se utilizează mai mult pentru menținerea culorii produselor din carne, dar au și efect inhibitor asupra unor microorganisme.

3. ACIDUL BORIC (E284) ȘI SAREA SA TETRABORATUL DE SODIU (BORAX, E285)

Sunt substanțe antiseptice ce se prezintă sub formă de cristale cu aspect sidefiu (acidul) și cenușiu (boraxul), solubile în apă; nu se cunosc efectele asupra sănătății.

4. ANHIDRIDA CARBONICĂ (E290)

Se utilizează în special pentru produse din carne conservate în atmosferă modificată. Acționează selectiv, fiind activ față de bacteriile de alterare și mucegaiuri și mai puțin eficient față de drojdiile și bacteriile patogene. Nu prezintă toxicitate



Conservanți alimentari ORGANICI E200 - E242 (au doar rol antiseptic)

Conservant	Simbol	Acțiune	Toxicitate	Proprietăți tehnologice	Produse
Acid sorbic Sorbit de sodiu Sorbit de potasiu Sorbit de calciu	E 200 E 201 E 202 E 203	antifungică, antilevurică M, D potențează prin adăugare de acizi	-	- pH <6,5; ideal pH = 4 - se încorporează fie direct în produs (atenție la malaxare), fie ca soluție prin stropire, imersare. Avantaje: Nu dezvoltă rezistență. Efect carry trough. Nu dă complexe cu metale. Nu distruge vitaminele, enzimele. Nici un risc toxicologic.	- margarină, unt, maioneze (apă conținut mediu) - grăsimi, uleiuri (nu de măsline) - produse panificație max. 500mg/Kg - produse zaharoase max. 500mg/Kg - murături, gemuri, jeleuri, sucuri fructe - vinuri max. 200mg/L ATENȚIE! NU poate preveni oțetirea, bolile lactice, poate chiar dăuna dacă există bacterii care pot degrada acidul sorbic cu formare de mirosuri particulare (mușcată). NU la vinuri ROȘII. Atenție la gradele alcoolice și la pH. - cărnuri, pește - brânzeturi (nu la cele cu mușcăi), - impregnare hârtie ambalaj, capace max. 1000mg/Kg
Acid benzoic Benzoat de sodiu Benzoat de potasiu Benzoat de calciu	E 210 E 211 E 212 E 213	antifungică, antilevurică antibacterian M, D, B (pH scăzut)	Alergii, potențial cancerigen, tulburări gastrice, neurologic, genotoxic ADHD (+E102)	Acidul benzoic liposolubil. Sărurile hidrosolubile. Acru exagerat	- icre, - conserve pește etc. - măsline etc. - sucuri de fructe ATENȚIE la aciditatea naturală a fructelor, pentru stabilirea dozei 0,1-0,2%
Parabenii (esterii acidului para hidroxibenzoic) (Etil paraben) sodiu etilparaben (Propil paraben) sodiu propilparaben (Metil paraben) sodiu a metilparaben	E 214 E 215 E 216 E 217 E 218 E 219	antifungică, antilevurică antibacterian M, D, B (NU Gram -) proporțională cu lungimea catenei laterale	Alergii, dermatite Potențial cancerigen, efecte estrogenice ADHD (+E102)	Greu solubili. Folosiți împreună cu sorbați și benzoați.	- produse de cofetărie (decorațiuni) - unele bomboane - snacksuri

Difenil (bifenil, fenil-benzen) interzis UE 2007	E 230	antifungică	Afecțiuni dermatologice	- miros dezagreabil, sublimează ușor; - liposolubil.	- citrice, piersici, banane - impregnarea hârtiei pentru ambalat citrice
Ortofenilfenol	E 231	antifungică antibacterian BACTERICID	Afecțiuni dermatologice	- solubil în alcalii; - insolubil în apă.	- citrice, mere, pere, alte fructe și legume
Ortofenilfenolat de sodiu	E 232	antifungică	Afecțiuni dermatologice	- miros puternic de săpun; - hidrosolubil.	- citrice - impregnarea hârtiei pentru ambalat citrice
Thiabendazol interzis	E 233	antifungică	Dermatite		- citrice, banane
Acidul formic interzis 95 Formiat de sodiu Formiat de calciu	E 236 E 237 E 238	antifungică antibacterian BACTERICID		- foarte toxic.	- sucuri de fructe - icre - decontaminare carcase carne
Hexameten tetraamina	E 239	antifungică	Efecte toxice	- imprimă un gust neplăcut.	- brânza Provolone
Dimetildicarbonat (DMDC, bicarbonat de dimetil, dimetil pirocarbonat)	E 242	antifungică , antilevurică antibacterian		- foarte toxic.	- sterilizare la rece băuturi răcoritoare, ceaiuri, energizante

Conservanți alimentari ANORGANICI (MINERALI) E 200 - E 242 (au doar rol antiseptic)

Conservant	Simbol	Acțiune	Toxicitate	Proprietăți tehnologice	Produse
Dioxid de sulf	E 220	*bacteriostatică și bactericidă selectivă	Alergii Cefalee Astm	- solubil în apă și în alcool	- fructe tăiate destinate pentru deshidratare (menținere culoare, protecție acid ascorbic, caroten) - semifabricate sucuri de fructe, marcuri, siropuri - fulgi de cartof - vinificație [Antiseptice AO Deburbanți Amelioratori ai gustului Dizolvanți de pigmenți (antociani) și taninuri]
Sulfit de sodiu	E 221	Agent reducător	Accentuează mahmureala	- solubil în apă, - insolubil alcool.	- În mod ilegal, poate fi folosit pentru a masca degradările bacteriene ale cărnii
Sulfit acid de sodiu (Bisulfit)	E 222	Agent reducător			
Metabisulfit de sodiu (pirosulfit de sodiu) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	E 223	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{R} = 2\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{R} + \text{H}_2\text{O}$			
Metabisulfit de potasiu	E 224	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{R} = 2\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{R} + \text{H}_2\text{O}$		- comercializat ca metabisulfit SIHA pulbere (direct pe struguri înainte de zdrobire, în mustială, în soluție, pentru dezinfectia butoaielor: acid citric soluție 50-100g/l + 250-500mg/l meta-bisulfit) - necesarul de SIHA=2 x E220 - comercializat sub denumirea KMS este folosit în industria berii 1kg/100L, să rămână max. 0,7/2g/hL bere	
Sulfit de calciu	E 225			- puțin solubil în apă	
Sulfit acid de calciu	E 227			- solubil în acizi	
Sulfit acid de potasiu	E 228	Agent reducător		- solubil în apă, insolubil alcool	

Conservanți alimentari ORGANICI E249 - E290 (au și alte funcții în afară de rolul antiseptic)

Conservant	Simbol	Acțiune microbiană	Mod de acțiune	Toxicitate	Alte funcții pe lângă cea de conservant	Produce
Acid acetic	E 260	antilevurică antibacterian	- prin ↓ pH	-	- acidifiant - aromatizant	- salamuri uscate cu aciditate ridicată - conserve - dressinguri - preparate din pește - decontamiarea carcaselor - panificație
Acetat de potasiu	E 261	antifungică	- prin ↓ aw		- substanțe de stabilizare, tamponare, întărire	
Diacetat de sodiu	E 262					
Acetat de calciu	E 263	antilevurică antibacterian				
Acid lactic	E 270	antilevurică antibacterian	- prin ↓ pH - prin ↓ aw	Unele persoane îl metbolizează dificil	- acidifiant	- brânzeturi - produse lactate acide - lactate pulbere, brânza Mozzarella - băuturi lactate dulci, aromatizate
Acid propionic	E 280	antifungică antibacterian	- prin ↓ pH	Migrene	- acidifiant	- brânzeturi topite, cu pastă tare și semitare - vegetale deshidratate - impregnare hârtie ambalaj unt, margarină, untură
Propionat de sodiu	E 281	Listeria	- prin ↓ aw			
Propionate de calciu	E 282					
Propionat de potasiu	E 283					
Acid malic	E 296	antifungică antibacterian			-substanțe de stabilizare,tamponare, -aromatizant	- sucuri, nectaruri, gemuri, jeleuri și marmelade din fructe
Acid fumaric	E 297	antifungică antibacterian			-acidifiant -substanțe de stabilizare,tamponare	- vinuri, produse fine de cofetărie și patiserie, jeleuri, prafuri instant, umpluturi și glazuri

Conservanți alimentari ANORGANICI E249 - E290 (au și alte funcții în afară de rolul antiseptic)

Conservant	Simbol	Acțiune	Toxicitate	Funcții adiacente	Produse
Nitrit de potasiu	E 249	antifungică antibacterian <i>Clostridium,</i> <i>Staphylococcus</i>	În stomac, nitriții formează nitrozamine, substanțe cancerigene (reacționează cu hemoglobina, o distrug) Nitrații sunt periculoși pentru că se transformă în nitriți	- influențează gustul - contribuie la formarea și menținerea culorii	- produse din carne - brânză
Nitrit de sodiu	E 250				
Nitrat de sodiu	E 251				
Nitrat de potasiu	E 252				
Acid boric	E 284	antifungică antibacterian	-	- substanță-tampon, pentru a controla aciditatea	- icre de sturion
Borax (tetraborat de sodiu)	E 285				
Anhidrida carbonică	E 290	antifungică antibacterian (doar bacterii de alterare)	-	- agent de carbonatare, gaz de ambalare, gaz propulsor	- produse din carne ambalare

Alți conservanți alimentari ENZIME și ANTIBIOTICE

Conservant	Simbol	Acțiune	Toxicitate	Proprietăți tehnologice	Produse
<i>Lizozim</i>	E 1105	Antibacterian BACTERICID	-		- brânzeturi - lapte pentru brânzeturi
NIZINĂ	E 234	Antibacterian Balonarea târzie a brânzeturilor	-		- brânzeturi - pastă de tomate - budinci
NATAMICINĂ (pimaricină)	E 235	antifungică FUNGISTATIC	- urticarie, greață, vomă, probleme digestive		- tratamente de suprafață ale brânzeturilor cu pastă tare, semitare și moale, a cârnaților și salamurilor crude și uscate

IV. ANTIOXIDANȚI

Consecințele degradării oxidative a grăsimilor alimentare:

- modificarea proprietăților senzoriale (gust, miros);
- degradarea calității nutritive (se pot distruge vitamine, acizi grași esențiali);
- formarea de substanțe toxice care pot produce lezarea mucoasei gastrice;
- alimentele nu mai pot fi comercializate; pagube economice.

Oxidarea lipidelor poate fi evitată prin:

- scăderea temperaturii de depozitare, îndepărtarea oxigenului rezidual, protejarea alimentelor de acțiunea oxigenului;
- adausul de antioxidanți (oxigenul nu va putea fi îndepărtat în totalitate, temperatura foarte scăzută nu va putea fi mereu menținută).

4.1. Oxidarea lipidelor

4.1.1. Mecanismul biochimic de oxidare a lipidelor

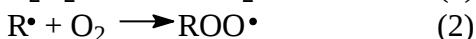
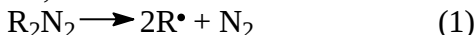
Oxidarea lipidelor se mai numește oxidare aldehidică, râncezire aldehidică, autooxidare sau peroxidare.

Caracteristicile oxidării lipidelor:

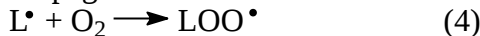
- este un proces radicalic, implică reacții radicalice, care au loc datorită radicalilor liberi (specii chimice speciale, care au un electron nepereche, celibatar);
- este accelerată (catalizată) de substanțe care produc radicali liberi, de prezența luminii;
- formare masivă de hidroperoxizi;
- perioada de inducție este mare dacă substratul este pur (așadar, prezența unor impurități în lipidele alimentare accelerează procesul de râncezire);
- este inhibată de compuși care pot anihila acțiunea radicalilor liberi.

Autooxidarea, inițiată de un compus azo și acțiunea inhibitorilor săi include următoarele etape (abrevieri AH = anti-oxidant, LH=substrat, R_2N_2 =compus azo și oxigenul în exces):

Inițiere:



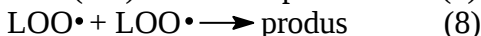
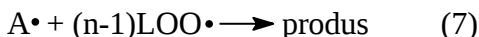
Propagare:



Inhibiție:

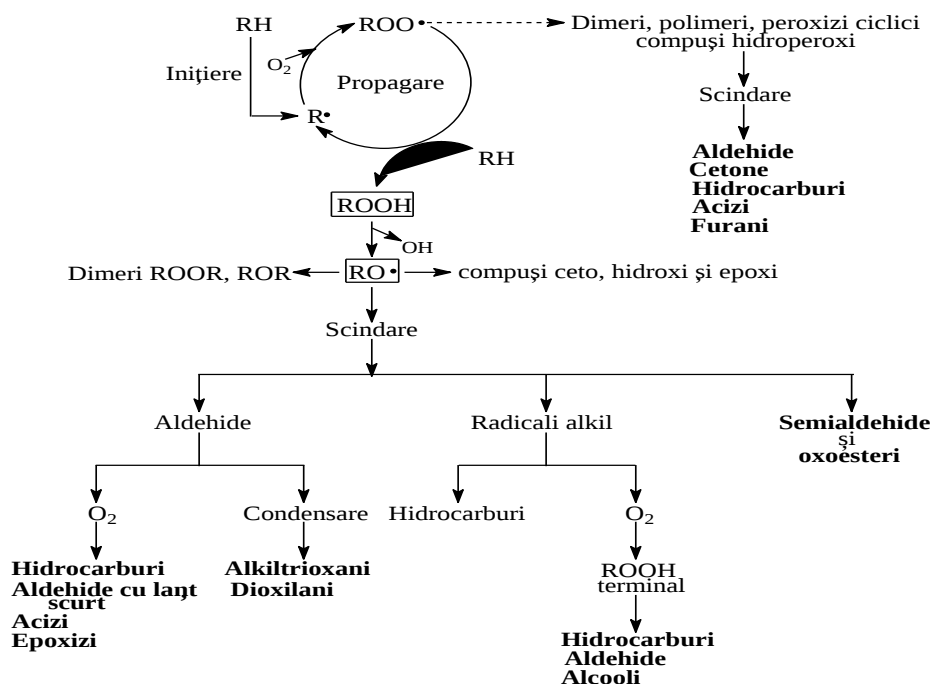


Încheiere:



Reacțiile 1,2,3,4 sunt mai puțin cunoscute. Se consideră că în aceste etape, formarea radicalilor liberi se datorează oxigenului singlet, care poate reacționa cu dublele legături ale acizilor grași nesaturați. Radicalii liberi formați declanșează reacții în lanț, procesul radicalic se desfășoară cu viteză ridicată, până când întreaga cantitate de lipide este transformată în diferiți compuși de reacție.

Hidroperoxizii (LOO) sunt produși primari ai autooxidării lipidelor. Ei sunt relativ instabili și intră în numeroase reacții de degradare și în mecanisme de interacțiune, care sunt responsabile de apariția unor substanțe cu masă moleculară diferită și cu miros nedorit. În figura următoare, este prezentată schema generală a autooxidării lipidelor.



Schema generală de degradare a grăsimilor prin autooxidare

La formarea hidroperoxizilor contribuie în special acizii oleic, linoleic, linolenic, arahidonic.

Factorii care influențează viteza oxidării lipidelor din alimente:

- **compoziția lipidelor (acizii grași):** numărul, poziția și geometria dublei legături, influențează viteza oxidării. Vitezele relative de oxidare ale acizilor linolenic, linoleic și oleic sunt în raportul 20:10:1. Acizii grași *cis* se oxidează mai ușor decât izomerii *trans*, iar dublele legături conjugate sunt mai reactive decât cele neconjugate. Practic, acizii grași saturați rămân neschimbați, în timp ce autooxidarea acizilor grași nesaturați la temperatura camerei este evidentă. La temperaturi mai ridicate, acizii grași pot suferi modificări oxidative;

- **existența acizilor grași liberi:** acizii grași nesaturați liberi se oxidează mai ușor decât cei din structura acilglicerolului (gliceridei);

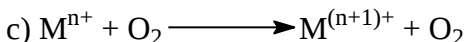
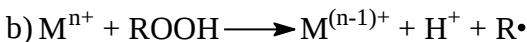
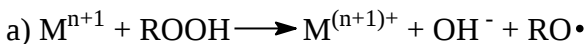
• **concentrația oxigenului:** dacă aportul de oxigen este nelimitat, viteza oxidării este independentă de presiunea de oxigen, dar la presiuni de oxigen foarte scăzute, viteza oxidării este proporțională cu presiunea de oxigen. Efectul presiunii de oxigen este la rândul său influențat de temperatură și de suprafața de contact;

• **temperatura:** în general, viteza oxidării crește cu mărirea temperaturii. Totuși, dacă temperatura crește, oxigenul este mai puțin solubil, așadar, creșterea vitezei de oxidare datorată creșterii concentrației de oxigen devine mai puțin evidentă;

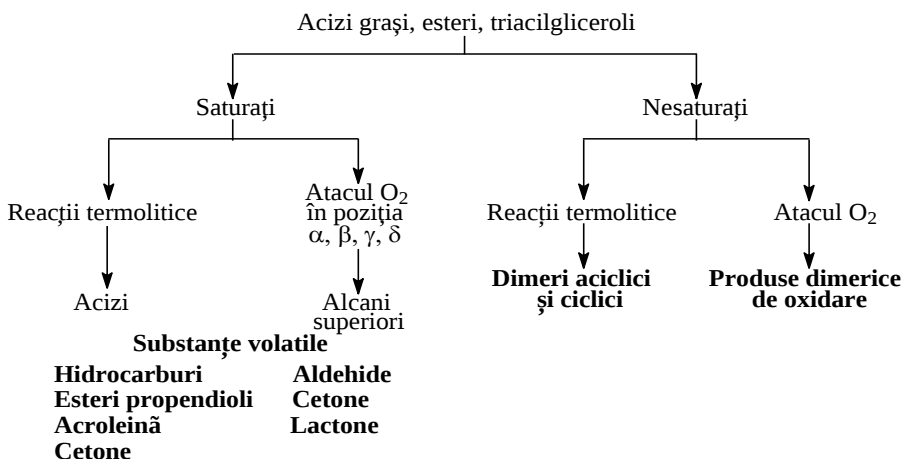
• **suprafața de contact:** viteza oxidării este cu atât mai mare, cu cât suprafața de contact a produsului alimentar ce conține grăsimi este mai mare. În emulsiile U/A, viteza oxidării depinde de viteza de difuzie a oxigenului în faza de ulei;

• **umiditatea** produsului alimentar: în produsele alimentare cu umiditate scăzută ($a_w \leq 0,1$), oxidarea lipidelor este rapidă. La creșterea umidității până la $a_w \approx 0,3$, se întârzie oxidarea, iar viteza de oxidare este minimă. Acest efect protector al umidității, se explică prin reducerea activității catalitice a metalelor eventual prezente, prin promovarea reacției Maillard și/sau împiedicarea accesului oxigenului la lipidele alimentului. La $a_w = 0,55-0,85$, se promovează din nou creșterea vitezei de oxidare, probabil ca rezultat al creșterii mobilității catalizatorilor prezenți în produs;

• **existența prooxidanților:** metalele di, trivalente (Co, Fe, Cu, Ni, Mn) au efect prooxidant, deoarece accelerează descompunerea hidroperoxizilor (a), reacționează direct cu substratul (b), sau activează oxigenul molecular la oxigen singlet (c):



4.1.2. Degradarea termică a lipidelor. La tratarea termică a produselor alimentare ce conțin lipide, se produc modificări ale acestora din punct de vedere al aspectului, gustului, mirosului, valorii nutritive și toxicității. Pot fi degradate termic atât lipidele saturate, cât și cele nesaturate, aceste degradări fiind evidențiate mai ales în cazul prăjirii alimentelor:



Produse care se formează la degradarea termică a lipidelor

La prăjirea în ulei a produselor alimentare, mai ales la prăjirea repetată (în același ulei), se formează aldehyde saturate și nesaturate, cetone, hidrocarburi, lactone, alcooli, acizi și esteri, care compun fracțiunea volatilă. În plus, se mai formează compuși nepolimerici polari de volatilitate moderată: acizi dimeri și polimeri, precum și gliceride dimerice și polimerice; acizi grași liberi, prin hidroliza triacilglicerolilor.

În ceea ce privește produsul alimentar care se prăjește, acesta suferă următoarele modificări:

- eliminarea apei în ulei, ceea ce produce un efect de distilare, prin antrenarea substanțelor volatile cu vaporii de apă produși în uleiul în care se prăjește alimentul;
- în produs se pot forma substanțe volatile prin prăjire (exemplu: compuși de sulf sau pirazine), sau prin interacțiunea dintre produs și ulei;
- alimentul poate elibera lipide proprii, în cazul prăjirii prin imersie;

- alimentul poate elibera lipide proprii în uleiul în care se prăjește.

Modificările pe care le suferă uleiul sau grăsimile la prăjire sunt influențate de: temperatură, durata prăjirii, existența metalelor, tipul de prăjitor. La prăjire se urmărește să se păstreze cât mai bine durata de întrebuințare a uleiului (grăsimii), prin minimalizarea degradării termice, în care scop este necesar:

- să se aleagă pentru prăjire un ulei de calitate și cu o bună stabilitate;
- să se folosească un echipament de prăjire adecvat;
- să se aleagă o temperatură de prăjire cât mai mică posibil, dar care totuși, să conducă la un produs alimentar prăjit de calitate;
- să se filtreze uleiul pentru îndepărtarea particulelor de alimente;
- să se înlocuiască uleiul, atunci când este necesar;
- să se folosească un **antioxidant termorezistent**.

4.2. Antioxidanți. Clasificare, mod de acțiune, criterii de alegere a aditivului adecvat produsului alimentar

Conform directivei 95/2/EC din 20 II 1995, „**antioxidanții sunt substanțe care prelungesc durata de păstrare** (durata de viață) **a produselor alimentare, prin protejarea lor față de deteriorarea cauzată de oxidare** (râncezire și modificare de culoare)”.

Clasificare:

Conservanții cu rol antioxidant se pot clasifica în trei mari grupe:

- **antioxidanți propriu-ziși** - inhibă oxidarea alimentelor acționând asupra radicalilor liberi, blocând/ întrerupând reacțiile în lanț (tocoferoli, butil hidroxitoluen, butil hidroxiianisol, săruri ale acidului galic);

- **agenți reducători** – au potențial redox scăzut (acid ascorbic, sulfiți de sodiu, de calciu, bisulfiți, metabisulfiți);

- **antioxidanți cu acțiune sinergică** (au efect antioxidant slab dacă sunt utilizați singuri, dar îmbunătățesc acțiunea conservanților din prima grupă, reacționând cu ionii metalelor grele, care catalizează reacțiile de oxidare-anulează efectul prooxidant al acestora) (acid citric, acid tartric, lecitina).

În funcție de modul lor de acțiune, există diferite tipuri de antioxidanți (tabelul 1).

Criterii de alegere a conservanților

Se știe că nu există un antioxidant universal, valabil pentru toate produsele alimentare.

Pentru **ALEGEREA** antioxidantului adecvat, trebuie să se țină seama de următoarele:

- **compatibilitatea** cu produsul alimentar: de exemplu, galații sunt recomandați pentru conservarea unturii și mai puțin pentru conservarea margarinelor și uleiurilor vegetale;

- **potențialul antioxidant**: de exemplu, propilgalatul poate fi utilizat singur, în timp ce BHT și BHA sunt utilizați împreună, în care caz se obțin efecte sinergetice. La folosirea în comun a BHT și BHA, efectul antioxidant este dublu față de suma efectelor individuale. Pentru antioxidanții fenolici, efectul sinergetic se obține și prin folosirea acizilor;

- **tipul de prelucrare a produsului alimentar**: în cazul prăjirii în grăsimi sau în uleiuri cu adaos de antioxidanți, trebuie să se aibă în vedere eventuala lor distilare cu vapori de apă (cazul BHA și BHT), sau descompunerea (cazul galatului de propil). Deci, în cazul produselor care se prelucrează termic, trebuie să se țină cont de rezistența termică a antioxidanților. Păstrarea activității antioxidanților după încălzire, depinde de distribuția acestora între faza apoasă sau uleioasă. În general, antioxidanții hidrosolubili sunt mai rapid distruși sub influența căldurii și din acest motiv, atât acidul ascorbic cât și acidul galic se esterifică, pentru a crește solubilitatea lor în grăsimi, în care caz sunt mai termorezistenți;

- **solubilitatea și dispersabilitatea** antioxidantului: majoritatea antioxidanților sunt solubili în uleiuri și grăsimi, deci vor putea fi folosiți în sisteme alimentare care conțin lipide. Acidul ascorbic și ascorbații (mai puțin galatul de propil), pot fi utilizați în sisteme alimentare hidrofile;

- **modificarea culorii produsului**: modificarea poate fi rezultatul combinării antioxidantului cu anumite componente ale produsului (cazul galatului de propil), modificării culorii antioxidantului însuși (cazul BHA, care în prezența de Na și K dă un produs colorat în roz);

Tabel 1. Inhibitorii reacțiilor de oxidare a lipidelor

Tip antioxidant	Mod de acțiune	Exemple
Antioxidanți primari (AH)	Înterup etapa de propagare a lanțului de reacții radicalice în cazul reacțiilor de oxidare; donează un atom de hidrogen.	Compuși fenolici precum: BHA, BHT, TBHQ, PG, tocoferoli, acid L ascorbic etc.
„Oxygen scavenger”	Reacționează cu oxigenul; consumă oxigenul.	Acid ascorbic, ascorbil-palmitat
„Metal scavenger”	Sechestrează (chelatizează) ionii metalici (ex. cupru și fier), cu formare de complecși inactivi.	Agenți de chelatare ca EDTA, acid citric, fosfolipide, polifosfați
Agenți reducători(RH)	Regenerează fenolii (sinergism).	Acid ascorbic
Antioxidant enzimatic	Îndepărtează oxigenul dizolvat sau speciile oxidative.	Superoxid dismutază, glutation peroxidază, glucozoxidază, catalază
Antioxidanți cu funcții multiple	Regenerează antioxidanții primari chelatizați cu metale; reduc hidroperoxizii.	Fosfolipide (fosfatidil-etanol amina – untura de pește), produși ai reacției Maillard
Fitosteroli metil-siliconici și etilidenici	Previn polimerizarea oxidativă în uleiurile încălzite.	Polidimetilsiloxan, citrostadienol

- **aciditatea sau alcalinitatea** produsului alimentar: în produsele acide se recomandă folosirea antioxidantilor fenolici care au caracter acid, deoarece în caz contrar își pierde eficacitatea, mai ales la temperaturi ridicate;

- **modul de aplicare** a antioxidantului: antioxidantul poate fi încorporat direct în grăsimi și uleiuri, poate fi pulverizat la suprafața produsului, poate fi încorporat în „purători” (sare, condimente), sau în folia de ambalaj, de unde migrează în produs, în timp.

La **UTILIZAREA** antioxidantilor cu rol de conservanți, trebuie să se țină seama de:

- **concentrația** antioxidantului, care produce efect maxim (optim); în acest caz trebuie să se țină seama și de conținutul produsului în antioxidanți naturali (tocoferoli, vitamina E, lecitină, acid ascorbic etc.);

- **temperatura de prelucrare** a alimentului pentru produsele care se prelucrează termic, mai ales prin frigere, prăjire, coacere. La temperaturi mai mari de prelucrare termică, nivelul de antioxidant adăugat trebuie să fie mai mare;

- **prezența factorilor prooxidanți**: de exemplu, în prezența metalelor sau a acidului sorbic adăugat ca fungistatic la unt în concentrații de 0,05-0,1%, se accelerează rânțezirea untului chiar în prezența unei concentrații optime de antioxidant.

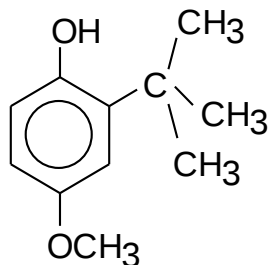
Atât din punct de vedere economic cât și toxicologic, este recomandat să se reducă și concentrația de antioxidant, prin asocierea acestuia cu un alt antioxidant primar, sau prin asociere cu un sinergetic. De exemplu, asocierea a 0,01% BHA cu 0,02% palmitat de ascorbil, permite dublarea perioadei de inducție în cazul untului de porc, în comparație cu acțiunea fiecărui antioxidant în parte. Pentru BHA și BHT, efectul de synergism se manifestă la 2,5 ppm BHA + 5 ppm BHT.

4.3. Exemple de antioxidanți

4.3.1. Antioxidanți primari

Butilhidroxianisolu (BHA, E320). Se prezintă ca o masă cristalină, albă sau gălbuie, cu aspect ceros și miros aromat, solubil în alcool (1:4), propilenglicol (1:1), în uleiuri și grăsimi.

BHA este unul dintre antioxidanții cel mai des utilizați în grăsimi și uleiuri, fiind frecvent asociat cu galatul de propil și BHT și cu acidul citric sau monoglicerilicitratul. Antioxidantul prezintă avantajul că are acțiune antioxidantă puternică, nu schimbă calitățile senzoriale ale produsului și nu-și pierde proprietățile antioxidante la prelucrarea termică a produselor alimentare în care se încorporează (efect „carry through” foarte bun).

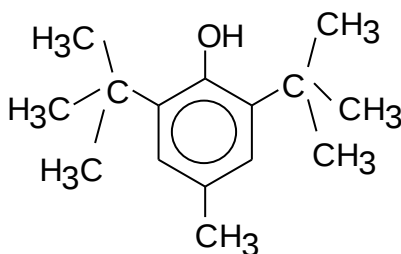


Prezintă risc de reacții alergice, cancer, hiperactivitate, efect estrogenic și crește nivelul de colesterol din sânge. Este interzis în hrana pentru copii și bebeluși.

Se folosește pentru maioneze, grăsimi și uleiuri comestibile, materii grase lactate anhidre, în doze de maxim 200 mg/kg.

Butilhidroxitoluenul (BHT, E321)

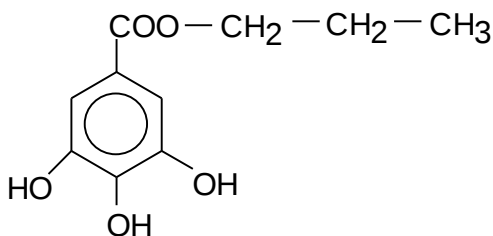
Este practic insolubil în apă, ușor solubil în alcool etilic (1:4), uleiuri și grăsimi (1:2-1:4). BHT este larg utilizat atât pentru protejarea grăsimilor și a uleiurilor, cât și pentru impregnarea ambalajelor destinate unor produse cu un



conținut ridicat în grăsimi. Activitatea sa este potențată prin asociere cu alți antioxidanți (în special galat de dodecil) și agenți sinergetici; are efect "carry through"; are aceleași efecte adverse ca și BHA.

Se folosește pentru maioneze, grăsimi și uleiuri comestibile, în principal margarină, în doze de până la 75 mg/kg.

GALATUL DE PROPIL (E310). Se prezintă ca o substanță solidă, cremoasă, albă, inodoră și cu gust ușor amar, puțin solubilă în apă, ușor solubilă în grăsimi și uleiuri. Antioxidantul este mai eficace dacă se asociază cu acidul citric; se obține din alune.



Prezintă risc de reacții alergice, tulburări gastrice, afecțiuni dermatologice. Este interzis în hrana copiilor deoarece duce la tulburări sanguine.

ACIDUL ASCORBIC SAU VITAMINA C (E300) TOCOFEROLII

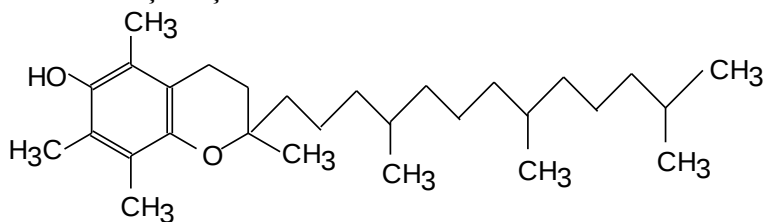
Cei folosiți ca antioxidanți se prezintă sub două forme:

- sub formă de lichide relativ vâscoase, limpezi, aproape incolore.

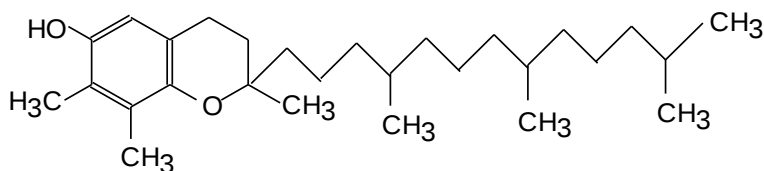
Tocoferolii de sinteză α , γ și δ sunt sub forma DL, insolubili în apă, dar miscibili în alcool etilic. Prin expunerea la aer și lumină se oxidează și își intensifică culoarea;

- sub formă de concentrat, care se prezintă ca un lichid vâscos de culoare brun-roșcată; trebuie să conțină minimum 34% tocoferoli totali, din care minimum 50% trebuie să fie DL- α -tocoferol.

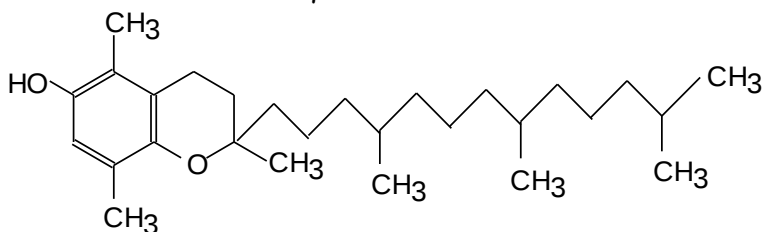
Tocoferolii menționați au următoarele formule structurale:



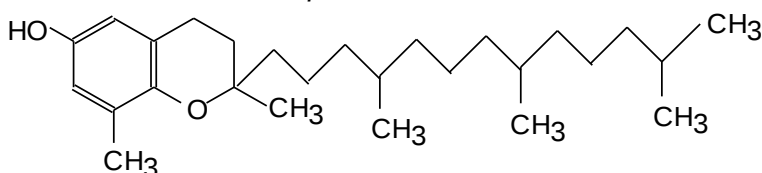
α - tocoferol



γ - tocoferol



β - tocoferol



δ - tocoferol

Sunt inofensivi și se folosesc pentru bulion, maioneză, grăsimi și uleiuri comestibile, alimente pe bază de cereale.

Firma Danisco comercializează produse de tip Grindox, care pe lângă antioxidantul propriu-zis, mai conțin și o substanță sinergetică chelatoare, respectiv un suport. Antioxidanții de tip Grindox, pot fi utilizați în produsele alimentare individual sau în amestec, ținându-se seama de solubilitatea lor în apă sau în uleiuri/grăsimi.

Tocoferolii se găsesc în cantități semnificative în semințele de plante, majoritatea fiind izolați din **uleiul de soia**. O metodă de extindere a beneficiilor tocoferolilor este utilizarea lor sinergică cu acid ascorbic, acid citric, ascorbil palmitat și lecitină, despre care se crede că „reciclează” tocoferolii, prin donarea de atomi de hidrogen. Un dezavantaj al utilizării tocoferolilor (sub formă de tocoferil-acetați) sau a altor vitamine liposolubile la alimente limpezi, cum ar fi anumite băuturi sau geluri, este posibilă apariția fenomenului **turbidității**, apărut din cauza diferențelor de densitate. Tocoferolii sunt mai eficienți în cazul folosirii lor alături de extracte de rozmarin; acestea din urmă au câștigat o largă popularitate în ultima perioadă, prezentând în plus o aromă specifică; sunt eficiente chiar și în concentrații scăzute, când aroma lor nu este sesizabilă. Avantaje: solubil în grăsimi.

Piureul de prune uscate în combinație cu miere, s-a dovedit la fel de eficient în prevenirea oxidării lipidelor de origine animală ca și BHA sau BHT.

Mierea este un aliment a cărui capacitate antioxidantă variază în funcție de sursa de nectar. În general, mierea de culoare mai întunecată are efect mai puternic. Mierea conține un număr mare de antioxidanți, cum ar fi: alfa-tocoferol, acid ascorbic, beta-caroten, flavonoide și enzime cu activitate antioxidantă, cum ar fi: catalaza, glucozoxidaza și peroxidaza, dar activitatea antioxidantă a acestora pare a fi datorată în primul rând compușilor fenolici.

Flavonoidele acționează ca antioxidanți prin întreruperea lanțului radicalic al autooxidării, prin chelarea ionilor metalelor grele cum ar fi fierul, sau prin inhibarea enzimelor oxidative. Până în prezent, au fost identificate aproximativ 4000 de flavonoide, împărțite în patru mari categorii: flavone, flavanone, catechine și antocianine. Printre cele mai importante flavone sunt quercetina din ceapă, mere, brocoli și fragi. Flavanonele se găsesc în special în citrice, catechinele în ceai și vin roșu, antocianinele în cireșe, vin, struguri și ceai.

Un alt aliment bogat în antioxidanți de natură fenolică este ciocolata. Studii preliminare arată că fenolii din ciocolată, bogați în catechine, au un potențial antioxidant mai ridicat chiar decât al vinului roșu. Se pare că, chiar o combinație de ciocolată și vin roșu acționează sinergic.

Dintre catechine, galatul de epigallocatechină, epigallocatechina și epicatechin galatul sunt cele mai eficiente ca antioxidanți, efectul lor depinzând de natura mediului de reacție, fiind foarte eficiente în emulsii de tip ulei în apă. Catechinele din ceai verde sunt mai bine absorbite decât cele din fructe și se găsesc în cantitate mult mai mare decât în ceaiul negru. În unele cazuri (în prezența de cupru liber), catechinele își pierd în totalitate sau parțial capacitățile antioxidante, devenind chiar promotori ai oxidării. De aceea este bine ca antioxidanții în general și catechinele în special să nu fie ținute în contact cu metale.

Licopenul, unul din pigmentii din clasa carotenoidelor, responsabil de culoarea caracteristică a roșiilor este unul din cei mai eficienți antioxidanți. S-a demonstrat că procesarea termică a sucului de roșii

mărește capacitatea de adsorbție a lycopenuului ca nutrient. Extractul natural de lycopen a devenit recent accesibil pe piața internațională ca pigment natural. Luteina, un alt carotenoid, abundent în broccoli, spanac și gălbenuș de ou este de asemenea utilizat ca antioxidant, mai ales sub formă de supliment dietetic. Beta carotenul, care se găsește în morcovi, este precursor al vitaminei A.

Tot ca antioxidanți pot fi utilizate anumite enzime provenite din plante, în special din grâne încolțite, semințe și legume, cum ar fi: superoxid dismutaza, catalaza, glutatation peroxidaza și metionin reductaza. Acestea prezintă și avantajul că sunt hipoalergenice.

Sunt cunoscute și alte plante cu efect antioxidant: piper, ghimbir (*Zingiber officinale*), usturoi (*Allium sativum*) și ginkgo (*Ginkgo biloba*).

4.3.2. Agenți reducători

ACIDUL L ASCORBIC SAU VITAMINA C (E300)

Este un antioxidant cu efect de conservant, prezent atât în clasa agenților reducători, cât și în cea a compușilor cu efect de sinergism (contribuie la regenerarea vitaminei E, a fenolilor etc.)

Este un agent antioxidant natural, se obține din fructe și vegetale, iar pe cale sintetică se obține din glucoză. Se prezintă sub formă de cristale incoloro aciculare sau foițe, precum și ca pulbere albă cristalină. Este inodor, cu gust acid (acrișor). Prin expunere la aer și lumină, se oxidează cu ușurință. Alkaliile și fierul favorizează oxidarea acidului ascorbic. Acidul ascorbic este solubil în apă (1:3 la 20°C), în alcool absolut (1:50) și în glicerină (1:100).

Adăosul de vitamină C la alimentele procesate, cum ar fi șunca și hot dog-ul, previne formarea de nitrosamină, una din substanțele considerate responsabile de apariția cancerului. Se folosește pentru: cartofi prăjiți congelați, piure de cartofi în conservă, măline, făină de grâu, castane și piure de castane în conservă, sucuri și nectaruri de fructe, oțet, maioneză, pește în conservă etc., în doze limitate de multe ori doar de practica de producție.

4.3.3. Antioxidanți tip „Metal scavenger”

Aceste substanțe au rolul de a sechestra (chela) metalele, cum ar fi: Cu, Fe, Zn, Mg, anulând astfel efectul prooxidant al acestora și contribuind la îmbunătățirea eficacității antioxidanților. Folosite în combinații cu anumiți antioxidanți (BHA, BHT, AA, PG, etc), au efect sinergetic.

Sunt utilizați pentru:

- stabilizarea grăsimilor și a uleiurilor comestibile, prelungirea duratei de depozitare și de reținere a aromei în cazul produselor alimentare ce conțin grăsimi sau uleiuri emulsionate;
- inhibarea răneciziei uleiurilor, arahidelor și a nucilor toastate, a produselor de patiserie și cofetărie;
- îmbunătățirea stabilității la oxidare a grăsimilor interesterificate;
- îndepărtarea catalizatorilor metalici din grăsimile și uleiurile hidrogenate;
- menținerea culorii preparatelor din carne;
- evitarea **unor defecte de culoare** la conservele de pește, fileurile de pește congelate.

Unele dintre substanțele menționate (fosfații de Na, K, citrații alcalini) sunt utilizate pentru solubilizarea proteinelor, pentru emulsionarea și stabilizarea brânzeturilor topite sau pentru tamponare.

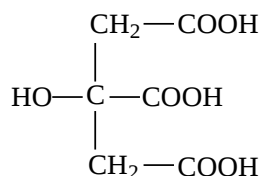
O poziție specială ocupă polifosfații utilizați în industria cărnii, care au rolul de a îmbunătăți consistența produselor, prin creșterea capacității de hidratare și de reținere a apei de către proteinele din carne; au acțiune emulgatoare și de stabilizare a emulsiilor; au acțiune antioxidantă alături de acidul ascorbic.

- **ACIDUL CITRIC (E 330)**

Este foarte răspândit în natură, în țesuturile și sucurile vegetale, în special în citrice. Se prezintă sub formă de cristale inodore, cu gust acid, solubile în apă și alcool etilic.

Atacă uneori smalțul dinților, are potențial cancerigen și uneori are efecte iritante la nivel local.

Este utilizat:



• ca agent de conservare și de protejare a culorii și aromei în sucuri de fructe și în băuturi răcoritoare, datorită acțiunilor sale de:

- chelare a metalelor;
- inhibare a reacțiilor oxidative;
- prevenire a formării de complecși metalici colorați;

• ca stabilizant al aromelor, prin inhibarea atacului oxidativ asupra componentelor de arome și inhibarea formării produselor cu aspect neplăcut;

• la ajustarea acidității vinurilor, prevenirea formării de precipitate (complexarea fierului);

• ca agent de conservare pentru fructe și legume, prin protejarea acidului ascorbic natural din acestea și prevenirea îmbrunării enzimaticice;

• ca sinergetic, alături de antioxidanți cum ar fi BHA, BHT, PG;

• ca și component al sărurilor de topire pentru brânzeturi topite;

• pentru împiedicarea zaharisirii mierii de albine și clarificarea enzimatică a sucurilor;

• ca agent de stabilizare pentru condimente;

• ca un component al sărurilor efervescente, împreună cu bicarbonatul de sodiu;

• pentru obținerea de ape minerale artificiale.

- **CITRAȚII (E331, E332, E333)**

Citrații de sodiu, potasiu și calciu sunt inofensivi și de aceea, nu prezintă limite maxime de utilizare.

• **CITRAȚII DE SODIU (CITRATUL MONOSODIC, CITRATUL DISODIC, CITRATUL TRISODIC) (E331):** se poate prezenta sub formă de sare anhidră sau hidratată; este solubil în apă și insolubil în alcool etilic. Produsul pentru uz alimentar se găsește sub formă de cristale incolore, inodore, cu gust sărat, răcoritor. Se utilizează ca agent de tamponare împreună cu acidul citric, pentru controlul pH-ului la jeleuri, marmelade, șerbet, fondante, aspic și ca emulgator și stabilizator pentru brânzeturile topite. Este recomandat și ca sinergetic al antioxidanților.

• **CITRAȚII DE POTASIU (CITRATUL MONOPOTASIC, CITRATUL DIPOTASIC, CITRATUL TRIPOTASIC) (E332)** se prezintă ca o pulbere albă sau sub formă de cristale transparente, inodore, cu gust sărat, răcoritor, solubil în apă și insolubil în alcool etilic. Se utilizează ca agent de tamponare, sechestrare și stabilizare în anumite brânzeturi topite și pentru produse din carne.

• **CITRAȚII DE CALCIU (CITRAT MONOCALCIC, CITRAT DICALCIC, CITRAT TRICALCIC) (E333)** se prezintă sub formă de pulberi fine, de culoare albă, inodore, puțin solubile în apă și aproape insolubile în alcool etilic. Se utilizează ca stabilizanți în unele produse lactate și pentru obținerea gelurilor de alginați.

- **POLIFOSFAȚII (E450-E452)** posedă capacitatea de a forma complecși solubili cu metalele alcaline și alcalino-pământoase.

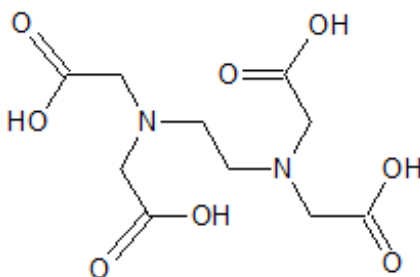
Prezintă risc de reacții alergice. În cantități mari modifică echilibrul calciu-fosfor din organism și provoacă tulburări de tranzit intestinal.

Se utilizează:

- ca săruri de topire și de corectare a pH-ului (5,6 - 5,9) în brânzeturi;
- la stabilizarea emulsiei formate din cazeină și grăsime, prin blocarea ionilor de calciu;
- ca anticoagulanți ai sângelui, pentru mărirea capacității de hidratare la preparatele din carne;
- ca stabilizanți pentru anumite sucuri, conserve și pentru grăsimile comestibile.

- **ACIDUL ETILEN-DIAMINO-TETRA-ACETIC (EDTA) și sărurile sale (E385)**

Se prezintă sub formă de pulbere cristalină, albă sau cristale mici, inodore. Este inodor, insipid și puțin solubil în apă. Are proprietăți sechestrante față de ionii alcalino-pământoși și față de unele metale grele.



În doze mici este inofensiv, dar în doze mari reține calciul, formând un complex stabil, solubil, neutilizabil de către organism, ceea ce duce la sărăcirea depozitelor de calciu. Sărurile de Na și K favorizează apariția cariilor dentare. Prezintă risc de reacții alergice.

În industria alimentară, se utilizează pentru:

- stabilizarea vitaminelor din sucurile naturale, față de reacțiile de autooxidare catalizate de metalele grele;
- prevenirea îmbrunării neenzimatice, datorată complexilor polifenolici cu metale grele;
- prevenirea modificărilor de culoare și de gust și menținerea texturii cărnii de pește și moluște;
- prevenirea tulburării băuturilor (vin, cidru, oțet) datorate formării de combinații insolubile ale Cu și Fe cu taninul.
- prevenirea coagulării termice a cazeinei, la obținerea laptelui condensat.

4.3.4. Antioxidanți tip „Oxygen scavenger”

Acești aditivi se folosesc în aceleași produse ca și conservantul E 300. Sunt substanțe care reacționează cu oxigenul (reduc oxigenul), de aceea au primit denumirea de oxygen scavenger (lb. engleză. *scavenger* = gunoier, măturător de stradă).

Din această clasă fac parte acidul ascorbic, precum și unele din sărurile sale și anume:

- ASCORBATUL DE SODIU (**E301**)
- ASCORBATUL DE CALCIU (**E302**)
- PALMITATUL DE ASCORBIL. STEARATUL DE ASCORBIL (**E303**)

Acești aditivi se folosesc în aceleași produse ca și conservantul E 300.

4.3.5. Antioxidanți cu acțiune sinergică

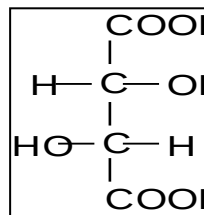
Conservanții din această grupă au efect antioxidant slab dacă sunt utilizați singuri, dar îmbunătățesc acțiunea celorlalți aditivi, reacționând cu ionii metalelor grele care catalizează reacțiile de oxidare și anulând astfel efectul prooxidant al acestora.

Alături de conservanții prezentați în paragrafele anterioare (vitaminele C, E, carotenoidele, acidul citric, EDTA, polifosfații), un rol important în protejarea alimentelor îl au și acidul tartric, tartrații și lecitina.

Reprezentanții mai importanți sunt:

- **ACIDUL TARTRIC (E 334)**

Se găsește în mod natural în fructele și frunzele unor plante. Ca aditiv alimentar, este considerat inofensiv; bineînțeles că nu se poate adăuga în doze prea mari, deoarece afectează gustul produselor. Se obține din tartrul de vin, sub formă de cristale mari, transparente sau pulbere albă și cu gust acru.



Se folosește ca:

- sinergetic cu substanțele antioxidante;
- acidulant pentru sucurile din struguri și unele fructe, gemuri și jeleuri de fructe;
- și component al complexului de săruri, utilizate pentru afânarea unor produse de panificație.

- **TARTRAȚII (de sodiu E335, de potasiu E336, de potasiu și sodiu E337)**

Se prezintă sub formă de cristale inodore, inodore, solubile în apă și insolubile în alcool etilic; în cantități mici sunt inofensivi. Doza zilnică admisă este de 6 mg/kilocorp. Se mai utilizează ca agenți de sechestrare în preparate din carne, precum și la brânzeturi topite.

V. EMULGATORI

5.1. Emulsiile. Aspecte generale

Emulsiile sunt sisteme disperse formate din două faze, respectiv un amestec intim de două lichide nemiscibile.

- Faza **dispersată** – se găsește sub formă de picături = faza **internă**
- Faza de **dispersie** – se găsește sub formă lichidă continuă = faza

externă

Utilizând grăsime (U) și apă (A), se pot obține două tipuri de emulsii:

- **U/A**, în care uleiul (grăsimea) este fin dispersat, deci constituie faza internă, iar apa faza externă; emulsia poate fi diluată cu apă; ex.: laptele omogenizat;

- **A/U**, în care apa este fin dispersată, deci constituie faza internă, iar uleiul (grăsimea) constituie faza externă; emulsia poate fi diluată cu ulei; ex.: margarina, untul.

Modul de formarea emulsiilor ester, este prezentat în figura 1.

Dimensiunile picăturilor fazei dispersate influențează următoarele proprietăți ale emulsiilor:

- **aspectul:**

- lăptos – macroemulsiile la care picăturile dispersate au diametrul de 100-5 μ m;

- aproape transparent, tenta albăstruie – microemulsiile (diametrul picăturilor dispersate = 0,5-0,01 μ m);

- **consistența** (emulsiile cu picături fine sunt mai vâscoase).

- **STABILITATEA termodinamică** (microemulsiile sunt mai stabile): de regulă, este asigurată de existența la suprafața particulelor cu sarcini de același semn, ceea ce face ca picăturile să rămână separate.

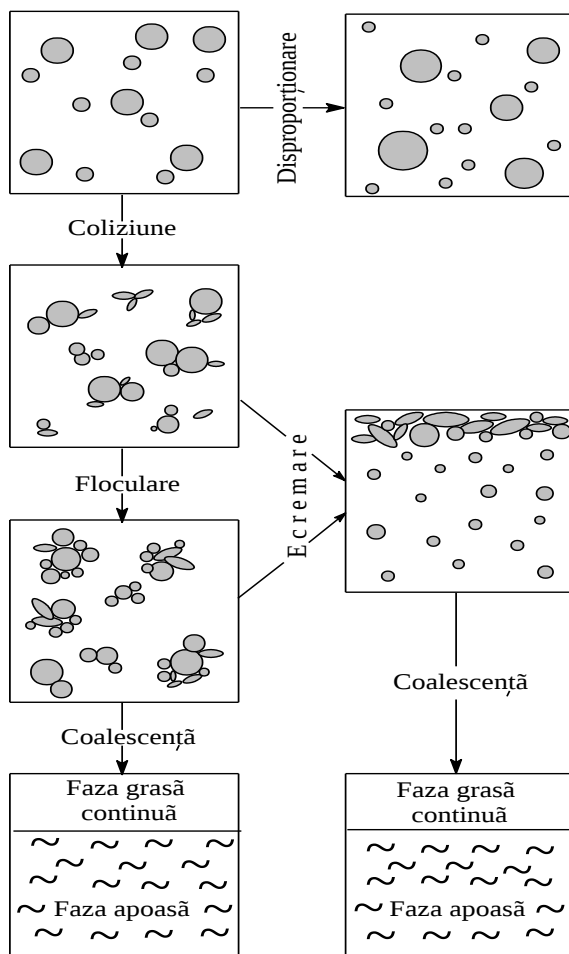


Figura 2. *Principalele etape ale fenomenului de "spargere" a unei emulsii, respectiv de modificare prin disproportionalitate și ecremare*

Spargerea emulsiei:

Etapele procesului (figura 2):

- **Inițierea** coliziunea picăturilor dispersate aflate în mișcare browniană;
- **Agregarea** picăturilor individuale (legături Van der Waals) – depinde de frecvența de coliziune;

- **Flocularea** legăturilor dintre particule devin mai puternice, datorată:

- mișcărilor determinate termic (creșterea temperaturii amplifică mișcarea browniană);

- diferențelor dintre vitezele de sedimentare ale particulelor.

- **Coalescența** – contopirea picăturilor mici în particule mai mari (supr. specif. mică).

Fenomenul de **disproporționalitate** (creșterea picăturilor mari și contractarea puternică a celor mici) are loc atunci când faza dispersată este foarte puțin solubilă în cea de dispersie.

Ecremarea reprezintă fenomenul de separare a celor două faze ale emulsiei și apare atunci când densitățile celor două faze sunt foarte diferite (ex. separarea smântânii din lapte).

Factorii de care depinde stabilitatea unei emulsii:

- gradul de dispersare al fazei interne;

- calitatea stratului de interfață;

- vâscozitatea fazei de dispersie;

- raportul fază/volum total;

- greutatea specifică a fazelor;

- adăugare aditivi (emulgatori, agenți de îngroșare).

Posibilități de îmbunătățire a stabilității termodinamice a unei emulsii

- **Emulgatori**: CUM?

Emulgatorii $\longrightarrow$ ÎNVELESC picătura dispersată $\Rightarrow$

$\longrightarrow$ REALIZEAZĂ o barieră energetică care ÎMPIEDICĂ coalescența picăturilor care intră în coliziune

- **Agenți de îngroșare**: CUM?

Agenții de îngroșare contribuie la

- creșterea vâscozității fazei de dispersie

- scăderea frecvenței coliziunilor dintre particule

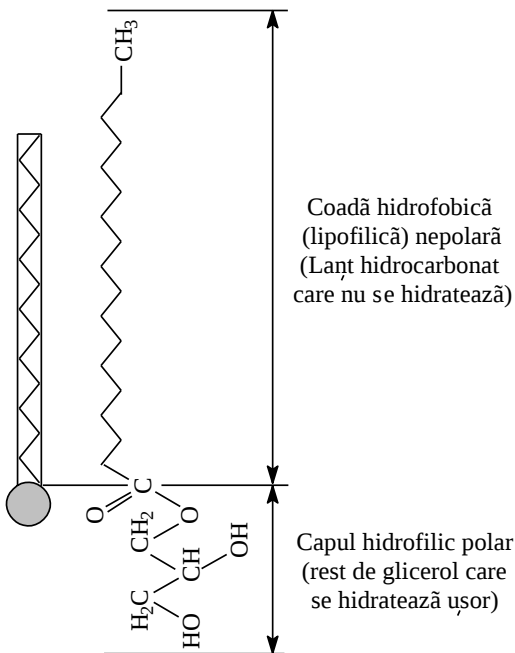
5.2. Emulgatori – structură, mod acțiune, alegere, clasificare

Emulgatorii sunt aditivi care facilitează formarea sistemelor fin dispersate (emulsii). Ei acționează prin scăderea tensiunii superficiale dintre cele două faze nemiscibile, favorizând astfel emulsio-narea.

Structura emulgatorilor

Emulgatorii au structură **ambifilică** (fig.3). Moleculele lor sunt constituite din două componente:

- componenta **LIPOfilică** - lanț hidrocarbonat care nu se hidratează - NEPOLARĂ (numită și *coadă hidrofobică*);
- componenta **HI-DROfilică** - rest de glicerol care se hidratează - POLARĂ (numită și *capul hidrofilic*).



Modul de acțiune al emulgatorilor

Figura 3. Structura ambifilică a unui emulgator

În cazul emulsiilor U/A, emulgatorul formează un strat monomolecular la interfața dintre picăturile de ulei și apă. În acest strat molecular pătrund (respectiv stabilesc legătura) „capetele polare” ale emulgatorului, în timp ce „coada” emulgatorului, care reprezintă un lanț hidrocarbonat nepolar, se orientează și pătrunde în faza de ulei (picături dispersate). Acest fenomen are loc și în cazul emulsiilor A/U, datorită caracterului ambifilic al emulgatorului (figurile 1; 4).

Prin crearea unui strat monomolecular în jurul picăturilor fazei dispersate, emulgatorii acționează astfel:

- **micșorează** tensiunea superficială dintre fazele nemiscibile favorizând emulsionarea;

- **stabilizează** emulsia formată prin **crearea unei bariere sterice și electrice**, care face ca picăturile de grăsime să nu se apropie unele de altele (figura 5).

Emulgatorii neionici, care nu au grupări hidrofile, stabilizează emulsiile prin efect steric, datorită interacțiunilor dintre moleculele de apă din sistem și grupările hidrofile ale emulgatorului (ex: polisorbati, gliceridele etoxilate).

Emulgatorii cu grupări încărcate electric, acționează prin efectul de barieră electrică, fiecare picătură de grăsime emulsionată fiind înconjurată de un nor de electroni, care asigură respingerea electrostatică dintre globulele de grăsime și deci, împiedică coalescența.

Modalități de agregare a moleculelor de emulgatori (în stratul care acoperă picătura fazei dispersate):

- micle;
- vezicule;
- straturi multilamelare (faze lichid cristaline lamelare);
- multilamelare (lipozomi);
- pachete de micle sub formă de bastonașe (faze lichid cristaline hexagonale)

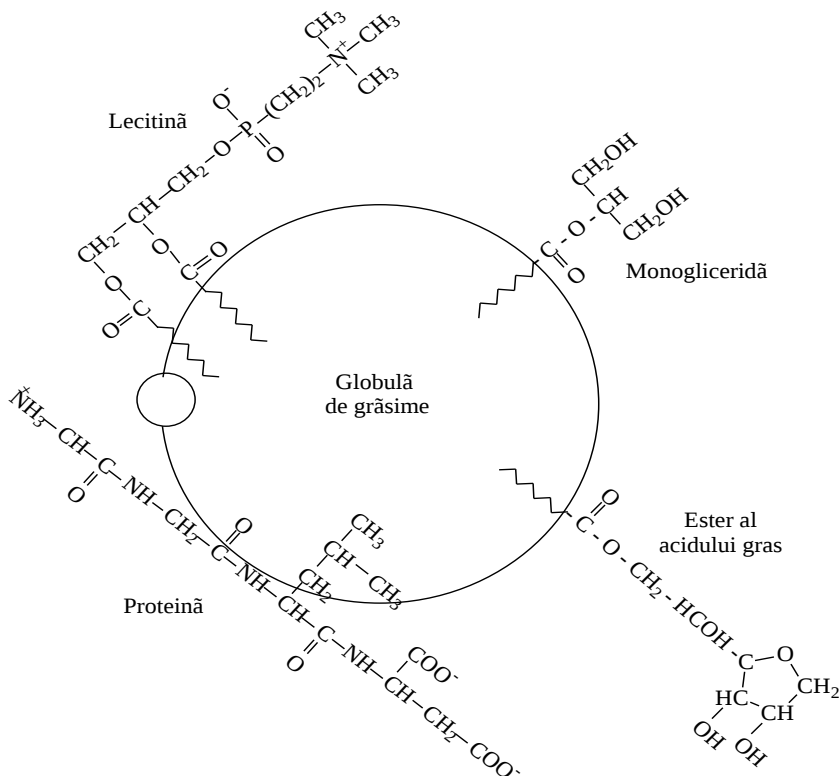


Figura 4. Modul de acțiune al unor emulgatori (fixarea – absorbția într-un strat monomolecular la suprafața picăturii de grăsime). Sunt fixați la interfața dintre picătura de grăsime/apă, "capetele" hidrofilice ale emulgatorului rămân în faza apoasă, în timp ce "coada" hidrocarbonată (12-20 atomi de carbon) pătrunde în picătura de grăsime

5.3. Proprietățile principale ale emulgatorilor

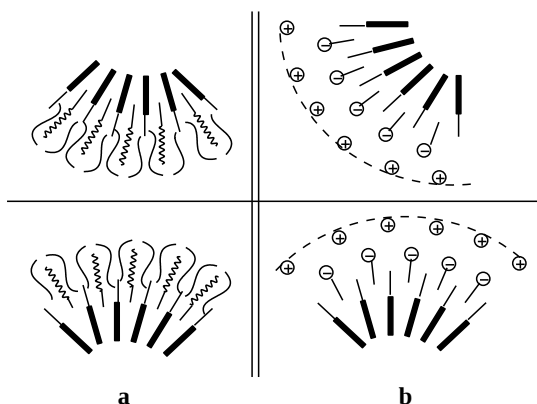
- micșorează tensiunea superficială dintre fazele nemiscibile favorizând emulsionarea;

- formează o barieră sterică sau electrică, care face ca picăturile de grăsime să nu se apropie unele de altele;

- formează o fază de cristalicid, în asociere cu apa din sistem, care va constitui o barieră fizică în procesul de coliziune

(împiedică colapsarea, distrugerea emulsiei) (monogliceridele); cei cu tendință α au capacitatea de a împiedica reversia cristalelor de grăsime instabile și fine, care se formează la răcirea bruscă a grăsimilor topite, în timp ce formele

α , β și β' au o stabilitate mai mare, dar granulație mai mare și punct de topire mai ridicat;



Structura stratului de barieră la suprafața unei globule de grăsime (întrefata globule de grăsime disoersate/apă):

a-formarea stratului hidratat de emulgator care asigură bariera sterică în calea contopirii globulelor de grăsime;

b-formarea statului dublu electric care se constituie ca o barieră electrică în calea contopirii globulelor de grăsime.

Legendă:

— : molecule de trigliceride;

~~~~~ : emulgator neionic;

⊖ : emulgator anionic;

⊕ : încărcarea electrică a emulgatorului cationic dacă el ar fi folosit în locul celui anionic

**Figura 5.** Formarea barierei sterice și electrice care împiedică picăturile de grăsime să se apropie unele de altele

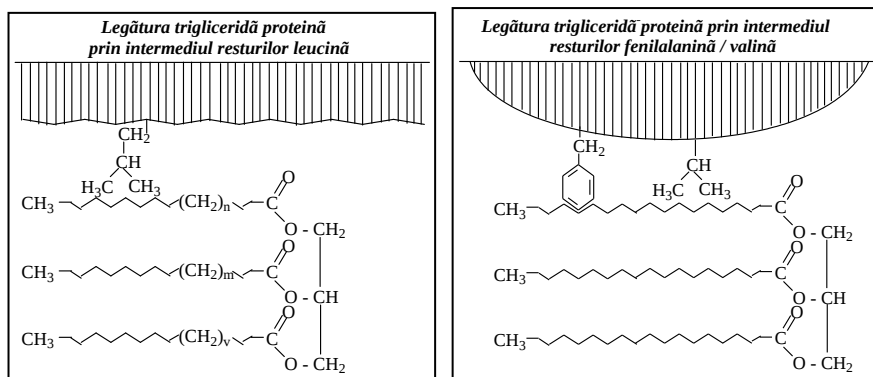
- *interacționează cu amidonul și proteinele*, ceea ce conduce la modificarea texturii și a proprietăților reologice ale unor sisteme alimentare. Efectele de emulsionare a proteinelor depind de structura proteinei și sunt influențate de *pH*, de nivelul de săruri din sistem, de concentrația proteinei în sistem și de temperatura sistemului.

Proteinele ca atare, pot interacționa cu grăsimile și uleiul, formând un complex lipoproteinic, care este un emulgator natural. Proprietatea de emulgator a proteinelor, rezultă din interacțiunea dintre catenele apolare, hidrofobice ale lanțurilor polipeptidice, cu lanțurile hidrofobice ale gliceridelor, prin intermediul legăturilor hidrofobice (fig.6). Aminoacizii, cu resturi hidrofobice care intră în componența unor astfel de lanțuri polipeptidice sunt prezentați în tabelul 1.

### **Criterii de alegere a emulgatorilor**

Condițiile de inocuitate, tehnologice și economice pe care trebuie să le îndeplinească un emulgator ideal:

- să fie lipsit de substanțe toxice, să fie autorizat de legislația sanitară;
- proprietățile funcționale să corespundă cerințelor pentru produsul în care urmează a fi utilizat (balanța hidrofilă/lipofilă);
- să fie ușor de încorporat;
- să nu reacționeze cu componentele emulsiei;
- să nu modifice proprietățile senzoriale ale emulsiei;
- să nu se modifice în timpul depozitării, să fie stabil la lumină, temperatură, umiditate;
- să fie economic, din punct de vedere al costului și al concentrației în care se folosește pentru obținerea emulsiilor (să aibă capacitate ridicată de menținere a stabilității emulsiei, utilizat în concentrații cât mai mici).



**Figura 6.** Exemple de complexe proteine-lipide (lipoproteice) care acționează ca un emulgator natural

**Tabel 1.** Aminoacizi din structura unor proteine, care pot forma emulgatori naturali în prezența unor grăsimi (datorită resturilor hidrofobice)

| Denumire aminoacid | Structura chimică a resturilor hidrofobice | Denumire aminoacid | Structura chimică a resturilor hidrofobice              |
|--------------------|--------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------|
| Alanină            | - CH <sub>3</sub>                          | Prolină            |                                                         |
| Valină             |                                            | Fenilalanină       | -CH <sub>2</sub> -                                      |
| Leucină            |                                            | Triptofan          | -CH <sub>2</sub> -                                      |
| Izoleucină         |                                            | Metionină          | CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - S - CH <sub>3</sub> |

### **Clasificarea emulgatorilor:**

Criterii de clasificare, funcție de:

- tipul sarcinii electrice (comportarea în apă);
- proprietățile de dizolvare;
- grupările hidrofile și lipofile;
- grupările funcționale.

**În funcție de tipul sarcinii electrice**, emulgatorii sunt clasificați în: anionici, cationici, amfoteri și neionici.

**După proprietățile de dizolvare**, emulgatorii sunt clasificați în: hidrofilici (polari) și lipofilici (nepolari). Emulgatorii puternic hidrofilici sunt solubili în apă, iar cei puternic lipofili sunt solubili în ulei.

**Din punct de vedere al raportului dintre grupările hidrofile și lipofile (HLB)**, emulgatorii pot fi clasificați pe o scară de la 1 la 20. *HLB* se poate calcula cu una din următoarele relații:

$$HLB = \frac{\text{Masa moleculară a porțiunii hidrofile}}{\text{Masa moleculară totală}};$$

$$HLB = \frac{\text{Partea hidrofilă \%}}{5};$$

$$HLB = 20 \left( 1 - \frac{SV}{AV} \right),$$

în care: SV – indicele de saponificare; AV – indicele de aciditate.

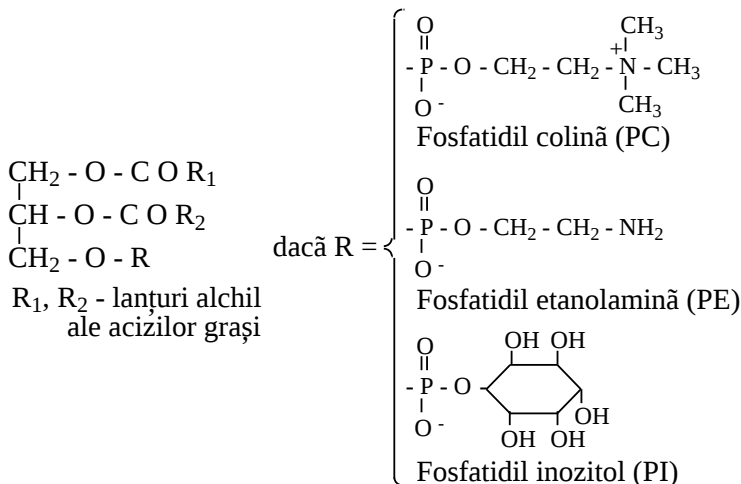
Având în vedere valoarea *HLB*, emulgatorii pot fi:

-formatori de **emulsii de tip A/U, la care *HLB* = 3 - 6**; acești emulgatori sunt lipofilici și în această categorie intră: monogliceridele, glicerol lactopalmitatul, propilenglicol -monoesteratul, esterii sorbitolului și triglicerol stearatul;

-substanțe cu *HLB* = 7 - 9, care sunt considerate în principal umectanți și mai puțin emulgatori;

-formatori de **emulsii U/A, la care *HLB* = 8 - 14**; acești emulgatori sunt hidrofilici și în această categorie intră și agenții de spălare (detergenți) și de desolubilizare (dizolvare) a grăsimilor, inclusiv stabilizatorii de turbiditate. Reprezentanții acestui grup sunt sucroesterii diacetiltartrici, esterii polioxietilensorbitanului și esterii sucrozei, precum **lecitina**;

-substanțe cu  $HLB > 15$  (15-18), care sunt în principal agenți de solubilizare (solvenți ai materiilor grase), deci nu pot fi considerați emulgatori în sensul strict al cuvântului.



Componentele preparatului brut de lecitină

#### 5.4. Emulgatori – reprezentanți

##### Lecitina (E322)

Se găsește în gălbenușul de ou (se folosește în mediul casnic ca emulgator - maioneze).

Comercial, se folosește lecitina din soia, care conține 2,5-3,5 % lecitină.

Componentele din preparatul brut, obținut prin desmucilaginarea laptelui de soia, prin centrifugare și tratare cu apă oxigenată; conține: fosfatidil colina (PC), fosfatidiletanolamină (PE), fosfatidil inozitol (PI) și acid fosfatidic (PF).

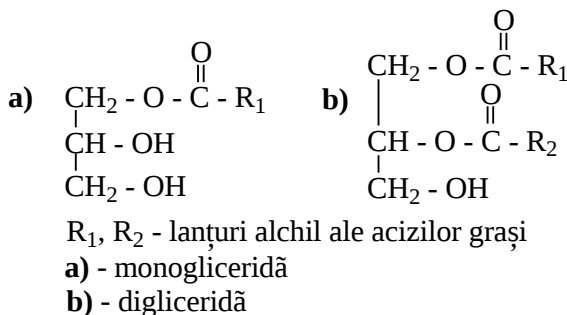
Fosfatidil colina (lecitina) PC se extrage cu alcool și are  $HLB = 14-15$ , fiind bun emulgator pentru emulsii tip U/A. Frațiunea insolubilă în alcool (PE+PI+PF) are  $HLB$  mic și se folosește pentru emulsiile tip A/U.

Lecitina comercială = masă vâscoasă, semilichidă, de culoare brună și miros caracteristic (conține cele 4 componente); e insolubilă în apă; se hidratează, umflându-se.

Lecitina se folosește ca emulgator și ca antioxidant în panificație, patiserie, la fabricarea ciocolatei, înghețatei, dressing-urilor pentru salate, laptelui praf, produselor pulbere pentru copii, caramelelor etc. La produsele specificate nu este menționat nivelul maxim admis, dar de regulă, lecitina se folosește în proporție de 0,5% până la max. 2%.

### **Mono și digliceride (E471)**

Metoda de obținere este transesterificarea dintre glicerol și trigliceride (catalizator alcalin, 200°C); sunt folosite mai ales monogliceridele acizilor grași C14-C18. Se prezintă sub forma de granule sau o masă cu caracter plastic de culoare albă, cu indice de saponificare 160, indice de iod max. 50 și un conținut de minim 90% monogliceride. Produsul trebuie să fie liber de catalizator.



**Figura 7.** Formule generale la mono și digliceride.

*Exemple:*

Gliceril 1-monolauratul (C12)

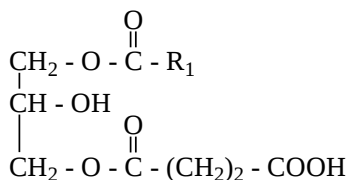
Gliceril 1-monomiristatul

Gliceril 1-monopalmitatul (C16)

Gliceril 1-monooleat (C18 Δ<sup>9</sup>)

Gliceril 1-monostearat (C18)

Mono și digliceride acetilate sau succinilate



R<sub>1</sub> - lanț alchil al acidului gras

Monogliceridă SUCCINILATĂ

Activarea monogliceridelor se poate face prin:

- topire în faza grasă;

- hidratare (prin dispersarea emulgatorului): acționează bine pentru complexarea amidonului, rol excelent în aerare; cele saturate sunt indicate

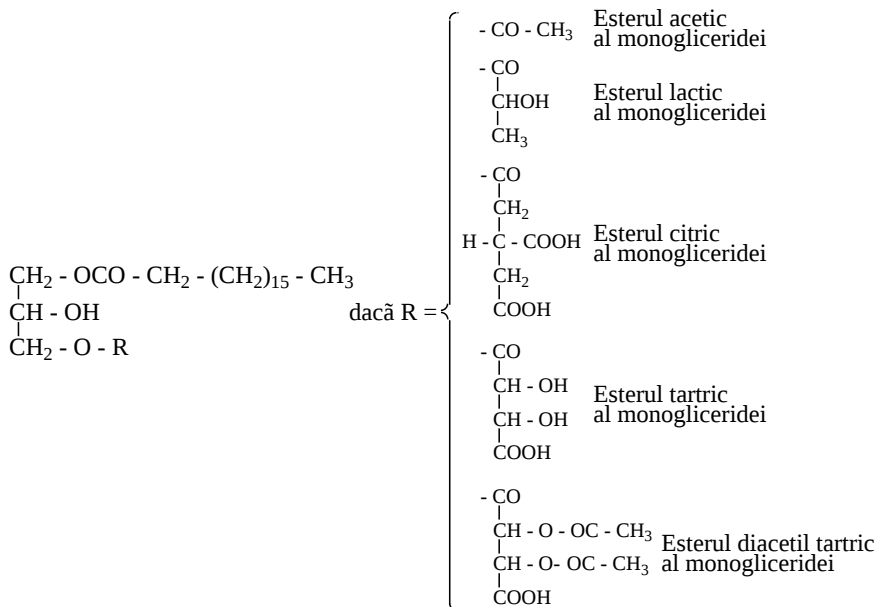
în acest scop. Utilizări ale monogliceridelor hidratate: granule instant din cartof, patiserie, paste făinoase.

Fără activare, monogliceridele se folosesc în mixurile pentru înghețată și pentru panificație.

Utilizarea monogliceridelor se face în funcție de gradul de nesaturare:

- cele nesaturate se folosesc pentru emulsii A/U; nu sunt recomandate pentru produse lactate reconstituite (cafea cu citrice, grăsimi pulbere);

- cele saturate se folosesc pentru emulsii tip U/A, pentru aerare, pentru complexare cu amidon.



### **Esteri ai monogliceridelor cu acizi organici (E472)**

Se prezintă sub forma unei mase plastice de culoare alb gălbui. Sunt folosiți mai ales ca și coemulgatori și stabilizatori ai emulsiilor, preparate cu un emulgator clasic.

Pentru esterificare se folosesc: acid acetic, lactic, citric, tartric, succinic.

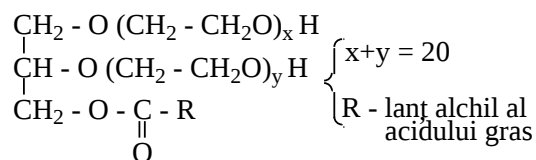
Cei mai importanți sunt cei ai acidului citric (aceștia au și caracter de antioxidanți, datorită capacității de a sechestra metalele). HLB la acești emulgatori este de aproximativ 9,2.

### **Esteri ai acizilor grași cu polioxietilen diolii (E431)**

Acizii grași pot reacționa cu mai multe molecule de oxid de etilenă, formând compuși polioxietilenici; ex: stearat de polioxietilena (40); este și aromatizant.

### **Esteri etoxilați (polisorbați) (E432-E436)**

Se obțin din esterii acizilor grași cu sorbitolul (sorbitanolul), care se condensează cu oxidul de etilenă; principalii produși comercializați sunt polisorbații (20, 80, 40, 60, 65). Au culori de la crem ambră (20, 80), crem oranj (40,60 ), la ocru (65). Toți sunt dispersabili în apă, solubili în uleiuri vegetale și alcool etilic.



Monogliceridă POLIETOXILATĂ      Monoglicerida etoxilată

### **Acetat de izobutirat de zaharoză (sucroză acetat izobutirat) (E444)**

Este folosit și în produse energizante. Are și rol de regulator de aciditate în băuturi nealcoolice energizante și băuturi alcoolice tulburi aromatizante, cu un conținut mic de alcool (<15). Dozele mari produc hiperkinezie, insomnie, tahicardie. A fost interzis până în 2002 în țara noastră, dar a fost reintrodus, pentru alinierea la legislația europeană.

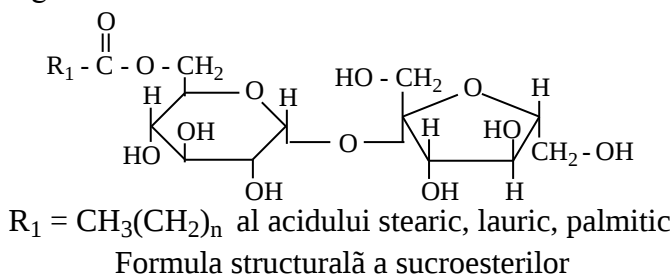
### **Esteri glicerici ai rășinilor lemnoase (E445)**

Constituie matricea de bază pentru guma de mestecat. Are și alte funcții: agent de îngroșare, adjuvant și aromatizant. Dozele mari produc hiperkinezie, insomnie, tahicardie. A fost interzis până în 2002 în țara noastră, dar a fost reintrodus pentru alinierea la legislația europeană.

**Săruri ale acizilor grași (E470).** Sunt săruri de Na, K, Ca și Mg ale acizilor grași.

### **Sucroesterii (E473)**

Se obțin prin reacția dintre zaharoză și esterii metalici ai acizilor grași. HLB variază de la 1 la 18, în funcție de ester. Se prezintă ca o pulbere albă, inodoră și insipidă. Se pot hidroliza în prezența apei, mai ales la fierbere. Componentele hidrolizei nu prezintă nici un inconvenient, în afară de apariția gustului dulce de zahăr.



### **Sucrogliceridele (E474)**

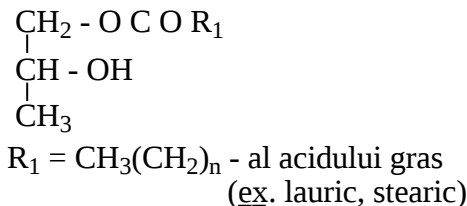
Sunt amestecuri de mono și digliceride cu esteri ai zaharozei (sucroesteri).

### **Esterii poliglicerolului (E475, E476)**

Se obțin din reacția dintre acizii grași și glicerol polymerizat (2-10 unități glicerol). Ex: poliglicerol poliricinoleat E476, esteri poliglicerici E475.

### **Esterii propilenglicolului (E477)**

Se obțin din propilenglicol (propan 1,2 diol) și acizii auric, palmitic, stearic. Cei mai importanți sunt propilenglicol monolaurat, propilenglicol monopalmitat și propilenglicol monostearat. Nu sunt recomandați vegetarienilor, deoarece pot proveni din grăsimi animale. Persoanele cu intoleranță la propilen glicol ar trebui să evite alimentele care conțin acest aditiv.



Esterii propilenglicolului cu acizii grași

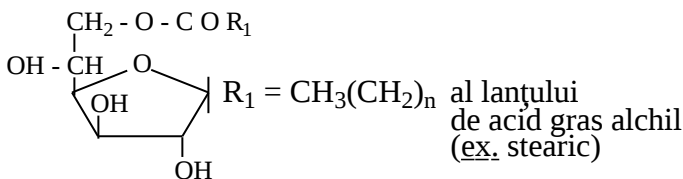
### **Esteri ai acidului lactic și tartric cu acizii grași (E481,E482 și E 483)**

Se obțin prin reacția dintre acidul lactic sau tartric (participă gruparea hidroxil) și acizii grași (participă gruparea carboxil).

Din această grupă cei mai importanți sunt stearoil lactatul de sodiu și stearoil lactatul de calciu, tartrat stearoilul.

### **Esterii sorbitolului (sorbitanului) și anhidridelor sale cu acizii grași (derivați de sorbitan) (E491-E495)**

Se obțin prin esterificarea sorbitolului sau a anhidridelor sale (1,4 dehidrosorbitol sau sorbitan 1,4) cu acizii grași palmitic, stearic, oleic, lauric. Cei mai importanți sunt tristearatul de sorbitan, monostearatul de sorbitan, monolaureatul de sorbitan, monooleatul de sorbitan și monopalmitatul de sorbitan. Toți se prezintă ca o masă solidă, dură, ceroasă, de culoare crem, cu gust dulce caracteristic; au HLB= 4,7.



Esterul sorbitanului

## **5.5. Alte proprietăți ale emulgatorilor**

În afară de proprietățile principale (capacitate de emulsionare și stabilizare), emulgatorii mai prezintă următoarele proprietăți:

- complexare cu amidonul;
- formare de complexe cu proteinele;

- aerarea și stabilizarea spumelor;
- modificarea formelor cristaline.

### **Complexare cu amidonul**

Amidonul este format din amiloză și amilopectină. Când amidonul este amestecat cu apă și apoi încălzit, cele două componente se umflă și la răcire formează un gel. La păstrarea gelului are loc retrogradarea amidonului, componentele acestuia comportându-se diferit. Retrogradarea amilozei este mai rapidă, pe când retrogradarea amilopectinei este lentă (are structura ramificată și masa moleculară mare). Anumiți emulgatori pot forma complexe cu amiloza, ceea ce face ca retrogradarea acesteia să fie întârziată. De aceea, emulgatorii sunt utilizați ca agenți anti-învechire la pâine, sau ca agenți anticolanți pentru diferite aluaturi și produse de tip instant pe bază de cartofi și cereale. Monogliceridele distilate, complet hidrogenate, au cea mai ridicată capacitate de complexare.

### **Formare de complexe cu proteinele**

Complexele cu proteinele glutenice se pot forma pe două căi:

- interacțiune directă (emulgatorul trebuie să fie solubil în faza apoasă a aluatului);

- interacțiune cu faza apoasă a aluatului, cu care formează structuri de asociație cu sistemul lipide-apă (lipidele polare ale făinii).

- ✓ Esterii diacetiltartrici ai monogliceridelor: stearoil lactatul de sodiu, stearoil lactatul de calciu, monogliceridele etoxilate.

- ✓ Emulgatorii ionici măresc toleranța la frământarea și stabilitatea aluatului la dospire și coacere și reduc aderența acestuia.

- ✓ Emulgatorii neionici reduc elasticitatea glutenului și măresc capacitatea de a curge (fluajul). Acești emulgatori slăbesc structura glutenului, măresc capacitatea de hidratare a acestuia, respectiv cantitatea de gluten umed, fiind recomandați la prelucrarea făinurilor glutenice și a celor cu gluten scurt, la care, datorită scăderii rezistenței glutenului puternic, se mărește capacitatea de a reține gazele (dioxidul de carbon).

- ✓ Emulgatori amfoliți (lecitina și concentratele fosfatidice); slăbesc într-o oarecare măsură glutenul; în amestec cu mono și digliceridele, lecitina are o eficiență mai mare

## **5.6. Produse alimentare pentru obținerea cărora sunt necesari emulgatorii**

### **Margarina**

Este o emulsie A/U (când conținutul de apă este 15%).

Emulsiile nu necesită măsuri speciale pentru stabilizare, pentru că ele se întăresc rapid la refrigerare. De obicei, se folosesc lecitina și monogliceridele. Atunci când se dorește o margarină mai cremoasă, mai stabilă la temperaturi ridicate, cei doi emulgatori se folosesc împreună cu esterii ai poliglicerolului (hidrofili). La margarine, se impune ca picăturile să fie cât mai fine, pentru că astfel se reduce riscul eventual de contaminare cu microorganisme și se asigură o stabilitate mai bună la depozitare.

### **Sosurile emulsionate**

În general sunt emulsii tip U/A; conținutul în ulei este cuprins în intervalul 15-60% (ultimul pentru maioneză). Aceste sosuri au ca fază continuă apa, în care sunt dizolvate numeroase ingrediente. Prezența în faza apoasă a fosfolipidelor din gălbenușul de ou și eventual a unor hidrocoloizi, este suficientă pentru a asigura stabilitatea acestor sosuri. Prin utilizarea unui emulgator sintetic, motivată economic sau dietetic, se poate reduce nivelul de gălbenuș de ou. Pentru a asigura o conservare de durată, fără riscul contaminării microbiologice, se practică inversarea de fază (transformarea emulsiei U/A în A/U). Astfel apa, mediul în care microorganismele se pot multiplica, devine dispersată în ulei.

### **Înghetata**

Este un produs considerat ca o **spumă** parțial congelată, ce conține 40-50% aer. Faza continuă este apa, în care sunt solubilizate zaharurile, stabilizânții, proteinele, iar faza dispersată este reprezentată de globulele de grăsime dispersate sub formă de U/A.

Etapele importante la fabricarea înghețatei sunt:

- pregătirea mixului;
- congelarea propriu-zisă.

La pregătirea mixului, obiectivul principal este dispersarea maximă a globulelor de grăsime și obținerea unei rețele între proteine și stabilizant, în

care să se rețină aerul injectat la freezerare. La freezerare poate avea loc o rupere a emulsiei și o cristalizare a grăsimii, fenomene care determină textura finală a produsului. Rolul emulgatorului se manifestă în mai multe etape:

- până la omogenizare, emulgatorul nu intervine cu nimic; fosfolipidele naturale ale laptelui și proteinele (hidrocoloizii) sunt suficienți pentru a menține stabilitatea globulelor de grăsime. La omogenizarea mixului, când picăturile de grăsime sunt tot mai mici, ceea ce înseamnă o suprafață tot mai mare, emulgatorul devine necesar pentru a forma un nou film protector, în jurul picăturilor mici de grăsime;

- în timpul freezerării, emulgatorul intră în structura mixului și asigură controlul destabilizării globulelor de grăsime (aglomerare), fenomen important și de dorit pentru obținerea înghețatei uscate, extrudabile și rezistente la șoc termic. Emulgatorul se concentrează la suprafața picăturilor de grăsimi, grupările polare ale emulgatorului plasându-se la interfață și făcând legătura între apă și grupările polare ale hidrocoloizilor, respectiv proteinele din mix.

### **Pâinea și produsele de panificație**

Lipidele făinii de grâu, deși reprezintă doar 2% din masa făinii, influențează volumul, structura (porozitate) și prospețimea pâinii.

Există o strânsă corelație între conținutul de fosfolipide și calitatea glutenului. Un exces de lipide polare conduce la un gluten prea moale, pe când un minus de lipide polare (fosfolipide) conduce la un gluten neplastic, care se rupe sub acțiunea unor forțe exterioare.

Adăugarea de emulgator la fabricarea pâinii contribuie la:

- creșterea toleranței aluatului la malaxare;
- îmbunătățirea hidratării aluatului;
- creșterea tăriei și extensibilității aluatului;
- îmbunătățirea retenției de gaze de către aluat;

Consecințe ale adăugării emulgatorilor:

- un grad de frăgezime mai ridicat;
- volumul mai mare al pâinii;
- porozitate uniformă și mai fină (emulgatorul asigură o dispersare mai bună a aerului inclus la frământare);
- miez mai puțin aspru (mai catifelat);

- textură mai bună (mai ales la cele cu conținut ridicat de grăsime; emulgatorul asigură o dispersare mai bună a grăsimilor în aluat);
- prospețime (miez moale, compresibil) pentru o durată mai mare.

### **Ciocolata**

Este o dispersie de zahăr fin măcinat, cacao, eventual lapte praf în untul de cacao (așadar nu există apă adăugată). Rolul emulgatorului nu este de a favoriza formarea emulsiei, ci de a reduce vâscozitatea masei de ciocolată în timpul procesării și mai ales la conșare. De regulă emulgatorul (lecitina sau poliricinoleat de poliglicerol) se adaugă la **conșare** (amestecarea masei de ciocolată timp de 24ore la temperaturi 45-70°C. Emulgatorii sunt adsorbiți la suprafața particulelor solide din masa de ciocolată și conduc la micșorarea vâscozității straturilor de contact între particulele solide și untul de cacao, făcând-o să ajungă la o valoare constantă, caracteristică a sistemului dispers care este masa de ciocolată). Astfel, se îmbunătățește gradul de onctuositate al produsului.

Dacă untul de cacao este înlocuit cu alte materii grase (ciocolata de cuvertură), se poate ajunge la un defect care constă în cristalizarea grăsimii la suprafața produsului, deoarece grăsimea a evoluat lent, din forma de tranziție la forma  $\beta$ , care este mai stabilă. Pentru a preveni acest defect, se folosesc drept emulgatori esterii sorbitanului lactic, monogliceridele și mai ales emulgatorii cu tendința  $\alpha$ .

Avantajul folosirii acestor emulgatori, constă și în faptul că la consumarea produsului, acesta formează împreună cu grăsimea din produs și cu saliva eliberată în cavitatea bucală, o emulsie, care ameliorează percepția gustativă și totodată anulează senzația de grăsime, datorită topirii incomplete în cavitatea bucală.

### **Caramelele**

Utilizarea unui emulgator permite o distribuire mai bună a grăsimii în apă (emulsie U/A), ceea ce influențează vâscozitatea siropului de zahăr și asigură o stabilitate bună a produsului. În lipsa emulgatorului, zahărul are tendința de a cristaliza în cristale mari, care deranjează la masticatie și care pot conduce la sfărâmarea caramelelor. Totodată, în prezența emulgatorului, produsul nu se mai lipește de ambalaj (hârtie) și nici de dinți.

### **Cerealele extrudate, produsele tartinabile**

Funcția emulgatorului = complexare cu amiloza; indicate sunt monogliceridele disitlate.

### **Pastele făinoase**

Utilizarea emulgatorului mărește rezistența produsului finit cu 15-20%. Pastele cu emulgator se comportă mai bine la fierbere, nu se lipesc, rămân ferme, nu se terciuiesc, nu se rup, suprafața rămâne netedă, amidonul nu trece în apa de fierbere.

Emulgatorul favorizează o prelucrare mai ușoară a aluatului (distribuție uniformă a grăsimii, stare mobilă a glutenului în prezența acestui aditiv), ceea ce se traduce prin economie de energie.

### **Cremele spumate obținute prin freezerare**

Conțin: lapte praf, unt, zahăr, smântână dulce, stabilizatori (cazeinat, gelatină) și emulgatori (mono și digliceride); mai pot fi adăugate: dulceață, cacao, fructe, coloranți, aromatizanți.

### **Produsele lactate de imitație**

Sunt produse care nu conțin nici unul din componentele laptelui de vacă. Cazeinatul de sodiu, folosit pentru obținerea acestor produse, nu este considerat un component natural al laptelui.

- *Smântână simulată ca înălbitor de cafea* (grăsimi vegetale + cazeinat de sodiu + izolat de soia).

Smântâna și laptele integral sau degresat, se adaugă la cafea pentru a obține o culoare crem și pentru a modifica gustul acid și amar al cafelei (un mod tradițional). Înălbitorii de cafea de tip simulat au diferite denumiri: Coffee whitness, Coffe creamers, Blanchisseurs și conțin drept componente de bază proteine, grăsimi, glucide și emulgatori.

Un înălbitor de cafea, trebuie pregătit astfel încât să se mențină sub formă de emulsie când este adăugat în cafea. Funcția primară a proteinei, alături de cea a emulgatorului, este de a contribui la formarea și stabilitatea emulsiei. Grăsimea emulsionată contribuie la albire, corpolență și vâscozitate. Aciditatea și concentrația cafelei, precum și conținutul mineral al apei, pot afecta influența înălbitorului.

Exemple de emulgatori, polisorbați 60 și stearoil lactați, utilizați:

**- Frișcă simulată și creme spumate de imitație**

În mod tradițional, frișca se obține prin baterea mecanică (în prezența unor adausuri de zahăr și diverse ingrediente) a smântânii dulci cu 30-38% grăsime, pasteurizate și maturate la 4-5°C/24 ore. Calitatea produsului este influențată de:

- compoziția smântânii;
- adausul de substanțe de spumare și de stabilizare a spumei.

Frișca simulată se obține din lapte praf degresat, cazeinat de sodiu (care poate fi înlocuit de izolatele din soia) și grăsime vegetală. Proteina adăugată contribuie la formarea și stabilizarea emulsiei și la încorporarea aerului în timpul baterii.

În timpul baterii (spumării, aerării) se produce un film proteic, care va proteja în special globulele de aer. La produsele tip frișcă simulată, scopul adausului de emulgator nu este acela de a forma emulsia, ci din contră de a o destabiliza, de a forța globulele de grăsime să se aglomereze și să formeze în faza de batere o rețea continuă, care să înglobeze globulele de aer și să împiedice coalescența.

**Aluaturile cu afânători chimici**

Ca aditivi, emulgatorii se adaugă doar în aluaturi cu conținut ridicat de grăsimi. În acest caz, emulgatorii sunt incluși sub formă de shortening-uri. Scopul este de a asigura o mai bună emulsionare și de a reține mai bine umiditatea produsului finit.

**Emulgatori și alți agenți anti-învechire, pentru pâine și produse de panificație**

Pierderea calității pâinii este asociată cu învechirea acesteia (pierderea prospețimii). Evaluarea stării de prospețime se face prin intermediul texturii (care ar trebui să fie cât mai moale). Viteza de învechire a pâinii depinde de compoziția produsului, procesul de fabricație, modul de păstrare și condițiile de microclimat.

Învechirea pâinii este influențată de două tipuri de fenomene:

- migrarea apei din miez către coajă și de la coajă către mediu;
- procese fizico - chimice complexe, în care intervin glutenul, amidonul și apa.

Pentru a preveni învechirea pâinii, se folosesc agenții anti-învechire:

- cu acțiune directă;

- cu acțiune indirectă.

**Emulgatorii** fac parte din prima categorie și se folosesc mai ales cei care au capacitate ridicată de a complexa amiloza amidonului: monogliceridele distilate, stearoil lactatul de sodiu și de calciu; direcțiile de acțiune ale monogliceridelor sunt:

- împiedică trecerea amilozei din forma amorfă în cea cristalină;
- limitează migrarea apei în coajă;
- scade viteza de retrogradare a amilozei.

Imediat după coacere, amidonul este în stare amorfă pe măsură ce produsul se răcește; apoi, în timpul păstrării, amidonul trece din starea amorfă în cea cristalină, prin fixarea de molecule de apă care provin de la gluten. Acest proces se numește retrogradarea amidonului, care atrage așa numita „sfărâmiciozitate” a miezului.

Stearoil lactatul de sodiu și de calciu, permit mai ales obținerea unui volum mai mare.

| Denumire                                                    | Cod                       |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Manitol, glicerol                                           | E 421, 422,               |
| Gumă konjac                                                 | E 425,                    |
| Hemiceluloză din soia                                       | E 426                     |
| Esteri ai polioxietilen diolului                            | E 431                     |
| Stearat de polioxietilenă                                   |                           |
| Esteri etoxilați, polisorbați (20,80,60,67)                 | E 432-436                 |
| Sucroză acetat izobutirat                                   | E 444                     |
| Esteri glicerici ai rășinilor lemnoase                      | E 445                     |
| <b>Esteri ai acizilor grași cu metale</b>                   | <b>E 470</b>              |
| <b>Mono și digliceride</b>                                  | <b>E 471</b>              |
| <b>Esteri ai mono și digliceridelor cu acizii organici</b>  | <b>E 472</b>              |
| Sucroesteri                                                 | E 473                     |
| Esteri ai poliglicerolului                                  | E 474, 475                |
| Esteri ai propilenglicolului                                | E 477                     |
| <b>Esteri ai acidului lactic și tartric cu acizii grași</b> | <b>E 481-E 482, E 483</b> |
| Esterii sorbitolului și ai anhidridelor sale                | E 491-495                 |

## **VI. AGENȚI CU ACȚIUNE DE CHELARE, TAMPONARE, STABILIZARE, ÎNTĂRIRE, CREȘTERE, HIDRATARE**

Din această grupă de aditivi fac parte: citrații (de Na, K, Ca), tartrații (de Na, K, Ca), acetatul de calciu, clorura de calciu, polifosfații (de Na, K, Ca), ortofosfații (de Na, K, Ca și Mg), lactații (de Na, K, Ca).

Majoritatea acestor substanțe au rolul de a **sechestra (chela) metalele**, cum ar fi: Cu, Fe, Zn, Mg, **anulând astfel efectul prooxidant** al acestora și contribuind la **îmbunătățirea eficacității antioxidanților**. Folosite în combinații cu anumiți antioxidanți (BHA, BHT, AA, PG etc.), au efect sinergetic.

Sunt utilizați pentru:

- stabilizarea grăsimilor și a uleiurilor comestibile, prelungirea duratei de depozitare și de reținere a aromei, în cazul produselor alimentare ce conțin grăsimi sau uleiuri emulsionate;

- inhibarea rănecizirii uleiurilor, arahidelor și a nucilor toastate, a produselor de patiserie și cofetărie;

- îmbunătățirea stabilității la oxidare a grăsimilor inter-esterificate;

- îndepărtarea catalizatorilor metalici din grăsimile și uleiurile hidrogenate;

- menținerea culorii preparatelor din carne;

- evitarea apariției unor defecte de culoare, la conservele de pește, moluște și la fileurile de pește congelate.

Unele dintre substanțele menționate (fosfații de Na, K, citrații alcalini) sunt utilizate pentru solubilizarea proteinelor, pentru emulsionarea și stabilizarea brânzeturilor topite, sau pentru tamponare.

O poziție specială ocupă **polifosfații** utilizați în industria cărnii, care au rolul de a îmbunătăți consistența produselor, prin creșterea capacității de hidratare și de reținere a apei, de către proteinele din carne; au acțiune emulgatoare și de stabilizare a emulsiilor; au acțiune antioxidantă, alături de acidul ascorbic.

### **6.1. Citrații**

Citrații de sodiu, potasiu și calciu, sunt inofensivi și de aceea, nu au limite de utilizare

• **CITRATUL DE SODIU (E331)** se poate prezenta sub formă de sare anhidră sau hidratată; este solubil în apă și insolubil în alcool etilic. Produsul pentru uz alimentar se găsește sub formă de cristale inodore, inodore, cu gust sărat, răcoritor. Se utilizează ca agent de tamponare împreună cu acidul citric, pentru controlul pH-ului la jeleuri, marmelade, șerbet, fondante, aspic și ca emulgator și stabilizator pentru brânzeturile topite. Este recomandat și ca sinergetic al antioxidanților.

• **CITRATUL DE POTASIU (E332)** se prezintă ca o pulbere albă sau sub formă de cristale transparente, inodore, cu gust sărat, răcoritor, solubil în apă și insolubil în alcool etilic. Se utilizează ca agent de tamponare, sechestrare și stabilizare în anumite brânzeturi topite și pentru produse din carne.

• **CITRAȚII DE CALCIU (CITRAT MONOCALCIC, CITRAT DICALCIC, CITRAT TRICALCIC, E333)** se prezintă sub formă de pulberi fine de culoare albă, inodore, puțin solubile în apă și aproape insolubile în alcool etilic. Se utilizează ca stabilizanți în unele produse lactate și pentru obținerea gelurilor de algi.

**6.2. Tartrații** (de sodiu, E335, de potasiu, E 336 și de potasiu și sodiu, E337)

Se prezintă sub formă de cristale inodore, inodore, solubile în apă și insolubile în alcool etilic; în cantități mici sunt inofensivi. La om, doza zilnică admisă este de 0-6 mg/kilocorp. Se utilizează ca agenți de sechestrare în preparate din carne, precum și la brânzeturi topite.

### **6.3. Acetatul de calciu (E263).**

Este inofensiv și de aceea nu au fost propuse doze zilnice admise. Se utilizează ca stabilizant pentru cârnați și ca antifungic în panificație.

### **6.4. Clorura de calciu (E509)**

Ea poate fi anhidră (masă poroasă sau bucăți neregulate, albe, delicvescente, inodore), hidratată cu 2 molecule de apă (fragmente sau granule albe, dure, delicvescente, inodore) sau cu 6 molecule de apă (cristale inodore, foarte delicvescente, inodore). Solubilitatea în apă și alcool etilic diferă în funcție de felul sării.

Este inofensivă și de aceea, nu au fost propuse doze zilnice admise. Se utilizează în industria brânzeturilor, pentru corectarea nivelului de calciu din lapte și ca agent de „întărire” la obținerea castraveților murați.

### **6.5. Polifosfații (E450- E452)**

Aceștia posedă capacitatea de a forma complecși solubili cu metalele alcaline și alcalino-pământoase; prezintă risc de reacții alergice. În cantități mari modifică echilibrul calciu-fosfor din organism și provoacă tulburări de tranzit intestinal.

Se utilizează:

- ca săruri de topire și de corectare a  $pH$ -ului (5,6 - 5,9) în brânzeturi;
- la stabilizarea emulsiei formate din cazeină și grăsime, prin blocarea ionilor de calciu;
- ca anticoagulanți ai sângelui și pentru mărirea capacității de hidratare la preparatele din carne;
- ca stabilizanți pentru anumite sucuri, conserve și pentru grăsimile comestibile.

### **6.6. Acidul etilen-diamino-tetra-acetic (EDTA) și sărurile sale (E385)**

Se prezintă sub formă de pulbere cristalină, albă sau cristale mici, inodore; este inodor, insipid și puțin solubil în apă. Are proprietăți sechestrante față de ionii alcalino-pământoși și față de unele metale grele.

În doze mici este inofensiv, dar în doze mari chelează calciul, formând un complex stabil, solubil, neutilizabil de către organism, ceea ce duce la sărăcirea depozitelor de calciu. Sărurile de Na și K exercită o puternică acțiune de solubilizare în cazul dinților; prezintă risc de reacții alergice.

În industria alimentară se utilizează pentru:

- stabilizarea vitaminelor din sucurile naturale, față de reacțiile de autooxidare catalizate de metalele grele;
- prevenirea îmbrunării neenzimatice datorată complecșilor polifenolici cu metale grele;

- prevenirea modificărilor de culoare și de gust și menținerea texturii cărnii de pește și moluștelor;
- prevenirea tulburării băuturilor (vin, cidru, oțet), datorate formării de combinații insolubile ale Fe și Cu cu taninul;
- prevenirea coagulării termice a cazeinei, la obținerea laptelui condensat.

### **6.7. Lactații de sodiu (E325), de potasiu (E326), de calciu (E327), de amoniu (E328) și de magneziu (E329)**

– sunt inofensivi, mai puțin pentru copiii care prezintă intoleranță la lapte și la care pot apărea alergii.

• **LACTATUL DE SODIU (E325)** se prezintă sub forma unei mase albe, cristaline foarte higroscopice, sau ca lichid siropos, incolor, cu capacitate de lubrefiere, inodor sau cu miros de caramel, gust ușor sărat; foarte solubil în apă și solubil în alcool. Se utilizează ca umectant (bomboane), plastifiant (checuri cu structură spongioasă și la fabricarea cazeinei), ca agent higroscopic, anticoagulant, ca substanță tampon, inhibitor de coroziune și antiseptic.

• **LACTATUL DE CALCIU (E327)** se prezintă sub formă de pulbere cristalină sau granule albe, are miros specific, fără gust, solubil în apă și insolubil în alcool etilic. Se utilizează ca acidifiant, stabilizator al sucurilor și extractelor de fructe și vegetale, ca agent de plastifiere la fabricarea brânzeturilor, pentru întărirea fructelor înainte de sterilizare.

Pe piața românească, aceste produse nu se comercializează singular, ci în amestecuri complexe; câteva exemple pentru industria cărnii sunt enumerate în tabelul următor:

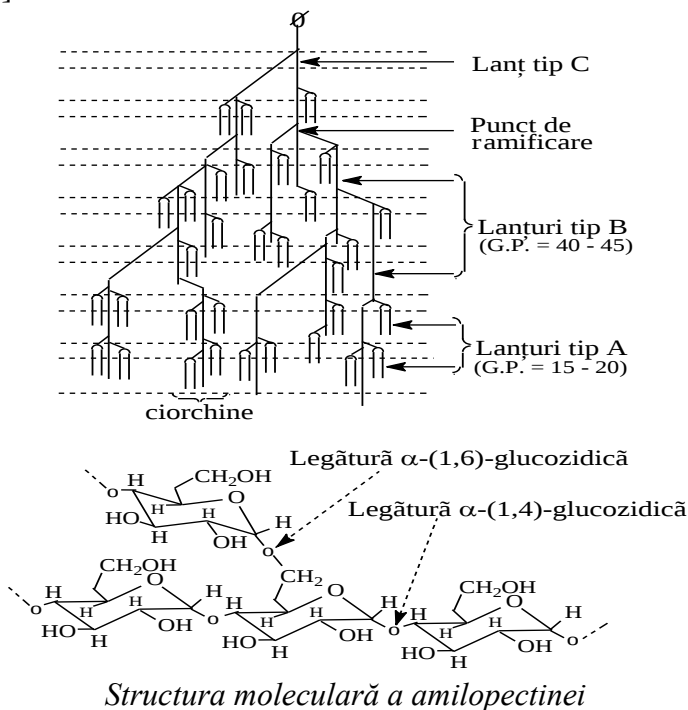
| <b>Firma</b>               | <b>Denumire produs</b>                                           | <b>Compoziție</b>                                                                                                                                                    | <b>Acțiune</b>                                                                                                                                               |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Rollit<br>Prodimpex<br>SRL | Mix Roma Base<br>P/C<br>Mix Roma Base<br>S<br>Mix Roma Base<br>C | Cazeinat de Na,<br><b>polifosfați</b> ,<br>zaharoză, gluta-<br>mat monosodic,<br>ascorbat de sodiu,<br>azotat de potasiu,<br>aromatizanți (în<br>proporții diferite) | Creșterea capaci-<br>tății de hidratare și<br>reținere a apei,<br>îmbunătățirea<br>gustului, îmbună-<br>tățirea culorii,<br>creșterea conser-<br>vabilității |
|                            | Cobre<br>Pro 3                                                   | Cazeinat de Na,<br><b>polifosfați</b> ,<br>zaharuri, caragena<br>ni, glutamat<br>monosodic,<br>ascorbat de sodiu,<br>azotat de potasiu,<br>aromatizanți              | Se utilizează în<br>saramurile de<br>injectare, recoman-<br>dabil în amestec cu<br>concentrat proteic                                                        |
|                            | Rolham                                                           | Lactoză, sare,<br><b>polifosfați</b> ,<br>caragenan,<br>ascorbat de sodiu                                                                                            | Creșterea capacită-<br>ții de hidratare și<br>reținere a apei,<br>îmbunătățirea<br>gustului, îmbună-<br>tățirea culorii                                      |

## VII. HIDROCOLOIZI. AMIDONUL ȘI DERIVAȚII. EXTRACTE PROTEICE

### 7.1. Amidonul și derivații

**Amidonul este un polizaharid de rezervă** de natură vegetală, prezent în materii prime sau produse cerealiere, rădăcinoase și tulpini.

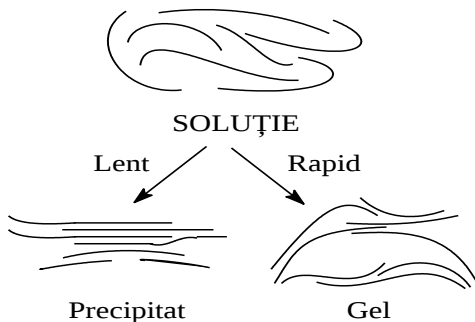
Din punct de vedere structural, amidonul este un amestec format din 2 polimeri, amiloza [componentul linear format prin legarea  $\alpha$ -(1,4)-glicozidică a unităților de glucoză] și amilopectina [structură ramificată datorată formării de legături  $\alpha$ -(1,4) și  $\alpha$ -(1,6) glicozidice].



Amiloza este greu de solubilizat datorită fenomenului de **retrogradare**, care poate decurge prin două moduri:

- când soluția de amidon sau de amiloză este diluată, după o anumită perioadă de timp are loc alinierea lanțurilor de amiloză, urmată de eliminarea unor molecule de apă și formarea legăturilor de hidrogen între anumite grupări OH, care are drept consecință formarea unor agregate microcristaline și dezvoltarea acestora, până la atingerea unor dimensiuni care determină precipitarea.

- în cazul unor soluții mai concentrate de amidon, prin răcire, se formează rapid un gel rigid, datorită faptului că lanțurile liniare nu mai au timp să se alinieze pentru a forma particule insolubile.



*Mecanismul retrogradării amilozei*

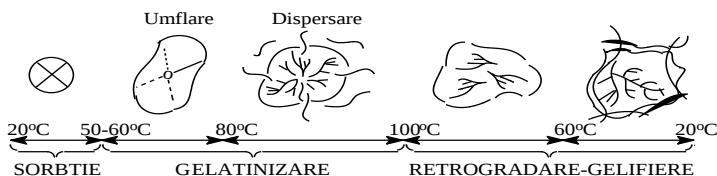
Amilopectina prezintă trei tipuri de lanțuri: lanțuri scurte, cu grad de polimerizare 15-20, care se asociază în structuri de tip ciorchine; lanțuri lungi, cu grad de polimerizare 40-45; un lanț care conține gruparea reducătoare. Datorită acestui fapt, are proprietăți diferite de ale amilozei și anume: grad de  $\beta$ -amiloliză scăzut (55-60%), sau aproximativ constant, indiferent de specia botanică de proveniență și de capacitatea redusă de legare a iodului.

Pentru industria alimentară, proprietatea cea mai importantă a amidonului este capacitatea acestuia de a forma **geluri**.

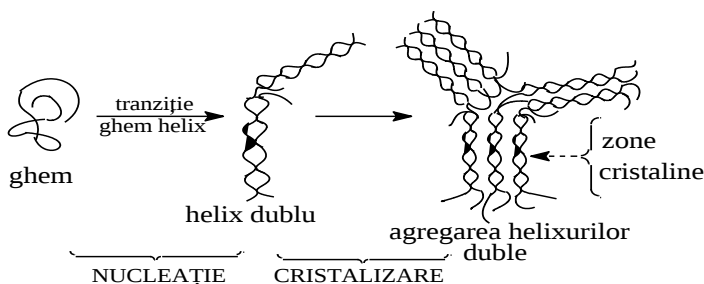
La temperatura mediului ambiant și **pH 3-10**, granulele de amidon sunt insolubile; la rece, acestea se umflă reversibil, revenind la forma inițială prin uscare.

Prin încălzirea progresivă a unei suspensii de amidon, granulele se umflă reversibil până în momentul atingerii unei **temperaturi critice** (de fapt un **interval** de temperatură), numită temperatură de **gelatinizare**, când granulele se umflă foarte mult și ireversibil.

Ridicând în continuare temperatura până la fierbere, rezultă o pastă de amidon, care este un sistem coloidal format din fracțiuni de amiloză solubilizate, granule umflate dar nedizolvate de amidon, fracțiuni de granule și microgeluri. Prin răcire, are loc retrogradarea amidonului gelatinizat, cu formarea unei paste și apoi a unui gel.



**Figura 3.** Fazele prin care trece granula de amidon la gelatinizare



### *Mecanismul retrogradării amilozei – fazele procesului*

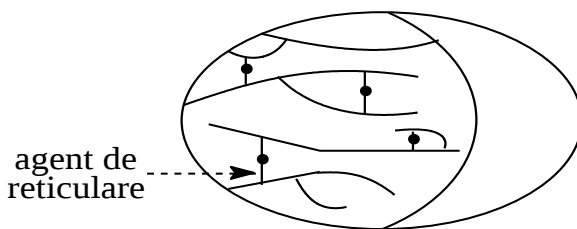
**Factorii** care controlează și influențează gelatinizarea sunt:

- concentrația suspensiei de amidon;
- asocierea unui tratament mecanic cu tratamentul termic;
- prezența **proteinelor**: în cazul făinii de grâu, în care conținutul de proteine este mare, se formează complecși între proteine și amidon, datorită interacțiunilor electrostatice; acești complecși împiedică solubilizarea unei anumite părți din granulă, determinând astfel scăderea vâscozității pastei; la încălzire, proteinele își pierd capacitatea de asociere datorită denaturării;
- prezența **lipidelor**, care interacționează cu amidonul și proteinele având un efect important asupra temperaturii de gelatinizare și asupra vâscozității;

- prezența **glucidelor**, care inhibă umflarea granulelor și previn gelatinizarea amidonului, în principal prin legarea apei;
- prezența **agenților activi de suprafață** care reduc vâscozitatea și a **săurilor**, care o măresc.

**Principala utilizare** a amidonului în produsele alimentare = agent de **îngroșare**, sub formă de **paste, obținute în urma gelatinizării**. Pentru aceasta, amidonul trebuie să îndeplinească câteva **condiții**:

- să nu confere gust propriu produsului;
- să prezinte caracteristici texturale optime (consistență, vâscozitate);
- să formeze soluții sau paste transparente;
- pastele să prezinte stabilitate.



#### *Amidon granular reticulat*

Amidonul nativ conferă produselor alimentare o structură grosieră. El are **dezavantajul că retrogradează rapid, formând geluri rigide**. Prin **modificarea amidonului**, se obține o gamă largă de produse cu proprietăți funcționale îmbunătățite; modificarea se poate face prin:

- tratamente fizice (tratarea termică a amidonului în suspensie, sau extruderea amidonului pulverulent cu obținerea amidonului **pregelatinizat**; acesta se hidratează în apă rece și de aceea, este utilizat pentru alimente instant, budinci, supe, sosuri, alimente pentru copii);
- tratamente chimice (degradante: în mediul acid sau în mediu bazic; nedegradante: **oxidare, reticulare, esterificare și eterificare**; se utilizează în produsele de patiserie, geluri, supe, sosuri, produse pentru copii etc.);
- prin tratamente enzimatice.

| <b>Tipul de amidon modificat</b> | <b>Proprietăți</b>                                                                                     | <b>Utilizări în industria alimentară</b>                                                                      |
|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Amidon pregelatinizat            | Solubil în apă la rece, formează paste la rece                                                         | Realizarea de produse pulverulente pentru produse tip "cake". Deserturi instant. Produse instant pentru copii |
| Amidon reticulat                 | "Întârzie" capacitatea de îngroșare, prezintă stabilitate pentru un interval larg de pH și temperatură | Supe, sosuri, dressing-uri, umpluturi. Alimente pentru copii.                                                 |
| Eterificat, esterificat          | Stabilitate ridicată a pastelor la congelare-decongelare                                               | Produse congelate, refrigerate. Alimente conservate.                                                          |
| Amidonuri oxidate                | Transparență mare a pastei                                                                             | Produse gelificate.                                                                                           |
| Amidonuri "fluide"               | Formează geluri tari                                                                                   | Produse gelificate, tip jeleu, gume.                                                                          |

## **7.2. Derivate proteice utilizate în industria alimentară**

### **7.2.1. Derivate proteice de origine vegetală**

Cele mai importante derivate proteice vegetale sunt: glutenul, derivatele proteice din soia și din alte semințe leguminoase sau oleaginoase.

#### ***PROTEINELE DIN GRÂU ȘI DIN FĂINĂ DE GRÂU***

Bobul de grâu este format din mai multe părți distincte morfologic și funcțional (pericarp, strat aleuronic, endosperm, germene) cu conținut proteic variabil **5 - 26%**.

Din făina de grâu se pot obține următoarele produse proteice:

• **făinuri cu conținut ridicat în proteine**, obținute prin remăcinare în moară cu ace și fracționare cu ajutorul aerului;

• **gluten**, care reprezintă un izolat proteic.

**GLUTENUL** se obține prin „spălarea” făinii de grâu, procedeu prin care amidonul și proteinele solubile sunt îndepărtate. Este un amestec de două proteine vegetale (**gliadina** și **glutenina**) cu mici cantități dintr-o **albumină**; conferă aluatului elasticitatea necesară panificației. Făinurile lipsite fie de gliadină (orez), fie de glutenină (porumb), nu pot servi la fabricarea pâinii.

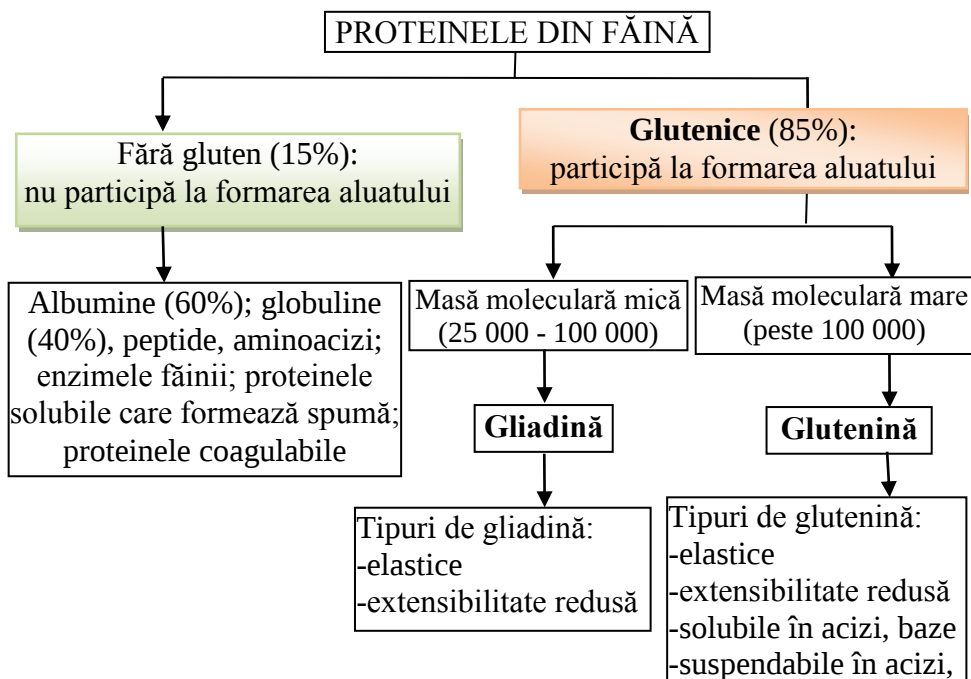
**Proprietăți:**

- vâscozo-plactice, necesare **tăriei** aluatului;
- formează **filme**, când masa vâscozo-plastică este malaxată mai mult timp;
- capacitatea de a forma **gel** sub acțiunea căldurii (masa de gluten coagulează ireversibil);
- **aroma naturală**;
- capacitatea de a **absorbi** și **reține apa** (importantă pentru obținerea unor produse cu miez moale, cu durată mare de păstrare).

**Utilizări:**

- în panificație, pentru îmbogățirea pâinii în proteine;
- în industria cărnii, pentru capacitatea de a forma geluri sub influența căldurii, legând între ele bucățile de carne, îmbunătățind astfel capacitatea de feliere.

Proteinele din făină, pot fi clasificate după schema prezentată în figura următoare, în funcție de contribuția lor la formarea glutenului.



### *Clasificarea proteinelor din făina de grâu*

#### **DERIVATE PROTEICE DIN SOIA**

În funcție de conținutul în proteine, derivatele din soia se clasifică în:

- făinuri și grișuri cu 40-50% conținut de proteine;
- concentrate cu 70% conținut de proteine;
- izolate proteice cu 90-95% conținut de proteine.

**GRIȘURILE ȘI FĂINURILE** – se pot obține din boabele de soia prin măcinare, ele conținând și grăsimea din soia sau din paietele degresate după extracție, tot prin măcinare. Grișurile și făinurile diferă prin dimensiunea particulelor.

**CONCENTRATELE** – se obțin din paiete sau făinuri degresate, prin îndepărtarea oligozaharidelor solubile, a unei părți din substanțele minerale, precum și a altor componente, prin spălare cu alcool etilic diluat, cu acizi diluați sau cu apă acidulată.

IZOLATELE DIN SOIA – se obțin tot din făină sau paiete prin solubilizare, pentru a îndepărta compuși insolubili, apoi, prin concentrare și purificare de alte componente nedorite, urmate de uscare prin pulverizare.

#### **Utilizări:**

- în industria **panificației**: pentru îmbunătățirea culorii, pentru dezvoltarea mai bună a aluatului datorită oxidării glutenului, pentru creșterea duratei de păstrare, îmbunătățirea valorii nutritive, sporului de producție; în cazul biscuiților, se obțin produse mai puțin sfărâmicioase;

- în industria **laptelui**: pentru creșterea substanței uscate și a valorii nutritive, pentru diversificare și pentru obținerea produselor simulate;

- în industria **cărnii**: pentru formarea gelului la salamuri și la semiconserve (se îmbunătățește capacitatea de feliere; se leagă între ele bucățile de carne).

#### *DERIVATE PROTEICE DIN ALTE SEMINȚE*

Derivate proteice se mai obțin din arahide, floarea soarelui (făină, concentrat proteic și izolat proteic), rapiță (făină, concentrat proteic și izolat proteic), bumbac (făină, concentrat proteic și izolat proteic), mazăre.

### **7.2.2. Derivate proteice de origine animală**

Cele mai importante sunt: gelatina, cazeina, cazeinații și proteinele serice. Cea mai importantă proprietate este capacitatea lor de a forma geluri.

Gelificarea, constă în agregarea proteinelor denaturate. Spre deosebire de coagulare, gelificarea implică un anumit grad deordonare și formare a unei matrici continue. Gelurile proteice sunt formate dintr-o matrice tridimensională, formată din polipeptide care se asociază parțial, în care este imobilizată apa. **Tipuri reprezentative de geluri proteice:** albușul de ou coagulat, coagulul cazeinic. Aceste geluri au numeroase aplicații în industria alimentară, deoarece pot îngloba apă, grăsimi, arome etc.

**GELATINA** – este produsul de hidroliză al collagenului din piele și oase, de unde se obține sub formă de plăci, granule, fulgi sau pulbere. Din punct de vedere chimic, este un amestec de proteine cu masa moleculară cuprinsă între 15 000 și 250 000; în structura gelatinei intră 18 aminoacizi. În condiții normale de temperatură și umiditate relativă, conține 9-12% apă.

**Proprietăți:**

- în mediu apos formează geluri, la temperaturi mai mici de 30-40°C;
- este insolubilă în apă rece, în care se umflă treptat, absorbind apă de 5-10 ori mai mult decât greutatea proprie;
- este solubilă în apă caldă, acid acetic, sorbitol etc.

**Utilizări:**

- agent de gelificare pentru jeleuri, semiconserve de carne și pește;
- agent de emulsionare și stabilizare pentru înghețată de lapte și mixtă;
- agent de limpezire pentru vin;
- agent de stabilizare pentru guma de mestecat, umpluturi pentru produsele zaharoase, alimente pentru copii, preparate dietetice.

**CAZEINA** – se obține din lapte degresat, prin precipitare cu un acid mineral cu cheag, sau prin acidifiere cu unele culturi de bacterii lactice. Reprezintă circa 80% din totalul proteinelor conținute în lapte și este definită ca un grup eterogen de fosfoproteine. Fiind insolubilă în apă, se utilizează puțin în industria alimentară.

**CAZEINAȚII** – sunt sărurile alcaline ale cazeinelor și sunt caracterizate de o mare solubilitate în apă, ceea ce le mărește gradul de utilizare în industria alimentară. Se obțin din cazeină deshidratată parțial, prin tratare cu săruri sau baze ale metalelor alcaline, cum ar fi: bicarbonatul de sodiu, hidroxidul de potasiu, hidroxidul de calciu.

**COPRECIPITAȚII** – se obțin din laptele degresat prin precipitarea simultană a cazeinei și a proteinelor serice (din zer). Procedeele de obținere se bazează pe proprietatea proteinelor din

lapte de a forma între ele complexi, prin acțiunea căldurii sau în prezența ionilor de calciu.

#### UTILIZĂRI:

- în industria laptelui, pentru obținerea înălbitorilor de cafea, a cremelor, a băuturilor aromatizate lactate, a laptelui de imitație, a iaurtului;

- în industria cărnii, pentru îmbogățirea cu proteine sau agenți de legare-gelifiere;

- în industria produselor de patiserie și a biscuiților, pentru capacitatea de reținere a apei;

- în industria vinurilor, pentru **cleirea vinurilor**, deoarece precipită în prezența acizilor și a alcoolului, precipitatul format antrenând particulele grosiere din vin (de exemplu taninurile condensate).

**PROTEINELE SERICE** – se obțin din zer, folosind diverse tehnici de precipitare, sau cu ajutorul tehnicilor de membrană. Sunt utilizate pentru valoarea nutrițională deosebită (conțin **lizină, triptofan, metionină** și **cisteină**), dar și pentru proprietățile de gelifiere, spumare, emulsionare.

#### Utilizări:

- băuturi carbonatate sau necarbonatate;

- alimente pentru sportivi sau diete pentru slăbire;

- alimente dietetice și cele pentru copii;

- supe, sosuri, maioneze, creme și glazuri;

- înghețată, lactate acide dietetice, brânzeturi;

- produse de patiserie și cofetărie;

- produse lactate speciale pentru sugari și copii.

**DERIVATELE PROTEICE DIN SÂNGE** – se obțin din sângele animalelor sacrificate în abatoare. În mod curent, se utilizează plasma lichidă, plasma microfiltrată – concentrată ca atare sau congelată, plasma uscată și globina eritocitară (componenta proteică a hemoglobinei) și se folosește ca:

- emulgator;

- înlocuitor de apă, ducând la creșterea conținutului proteic al produsului;
- înlocuitor de carne.

### **7.2.3. Hidrolizate proteice**

Materiile prime pentru obținerea acestora sunt constituite din: **cazeina, albușul de ou, proteinele din soia, glutenul din grâu.** Se obțin prin **hidroliză acidă, bazică, enzimatică** (sub acțiunea unor enzime cum ar fi: alcalaza, papaina, proteaza serică) sau **combinată**.

#### **Utilizări:**

- diete medicale speciale, datorită conținutului în aminoacizi esențiali;
- diete pentru bătrâni, sportivi de performanță și pentru controlul greutateii corporale;
- surse de proteine modificate, cu proprietăți funcționale superioare (solubilitate mărită, capacitate mărită de emulsionare și de spumare);
- aromatizanți, datorită conținutului de acid glutamic;
- ingredient principal pentru realizarea de concentrate alimentare sub formă uscată.

## VIII. ACIZI ORGANICI

În industria alimentară, acizii se utilizează ca:

- agenți de aromatizare, intensificând anumite nuanțe de gust/mascând arome;
- **agenți de tamponare, prin controlarea pH-ului;**
- **agenți de conservare,**
- **sinergetici față de antioxidanți;**
- agenți de modificare a vâscozității aluaturilor;
- componente ale sărurilor de topire;
- agenți de sărare, împreună cu alte substanțe.

Cei mai importanți aditivi acidifianți utilizați în industria alimentară sunt:

### ACIDUL LACTIC (E270)

Are formula structurală:  $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$ .

Se poate obține în mod natural prin fermentarea controlată a plămezilor de cartofi, tărațe de grâu, melasă, zer, lapte degresat.

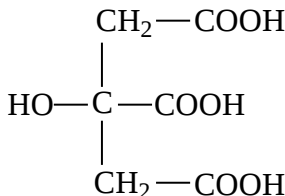
Este un lichid siropos, limpede, incolor, higroscopic, solubil în apă, alcool și glicerină, în orice proporție.

Este utilizat pentru:

- corectarea pH-ului brânzeturilor,
- îmbunătățirea dispersiilor proteinelor din ou la fabricarea prafului de ouă,
- acidifierea sucurilor de fructe,
- fabricarea maionezelor,
- prelungirea duratei de conservare a carcaselor de carne,
- ajustarea pH-ului mustului de struguri înainte de fermentare și a vinurilor înainte de învechire,
- fabricarea murăturilor, pentru a împiedica dezvoltarea bacteriilor de putrefacție,
- corectarea făinurilor slabe prin efectul pe care îl are asupra glutenului, îmbunătățind proprietățile vâsco-elastice ale aluaturilor.

## ACIDUL CITRIC (E330)

Are formula structurală:



Este foarte răspândit în natură; se găsește în țesuturile și sucurile vegetale, în special în citrice. Se prezintă sub formă de cristale inodore, cu gust acid, solubile în apă și alcool etilic.

Atacă uneori smalțul dinților, are potențial cancerigen și uneori, are efecte iritante la nivel local.

Este utilizat:

- ca agent de conservare, de protejare a culorii și aromei, în sucuri de fructe și în băuturi răcoritoare, datorită acțiunilor sale de:

- chelare a metalelor care pot provoca modificări de culoare și aromă;

- inhibare a atacului oxidativ asupra culorii existente;

- prevenire a formării de complecși metalici colorați.

- ca stabilizant al aromelor, prin inhibarea atacului oxidativ asupra componentelor de arome și inhibarea formării produselor cu aspect neplăcut;

- la ajustarea acidității vinurilor și prevenirea formării de precipitate, prin complexarea fierului;

- ca agent de conservare pentru fructe și legume, prin protejarea acidului ascorbic natural din acestea și prevenirea îmbrunării enzimatice;

- ca sinergetic alături de antioxidanți, cum ar fi: BHA, BHT, PG;

- ca și component al sărurilor de topire pentru brânzeturi topite;

- pentru împiedicarea zaharisirii mierii de albine și pentru clarificarea enzimatică a sucurilor;

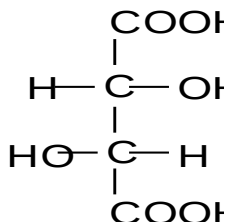
- ca agent de stabilizare pentru condimente;

- ca și component al sărurilor efervescente, împreună cu bicarbonatul de sodiu;

- pentru obținerea de ape minerale artificiale.

## ACIDUL TARTRIC (E334)

Are formula structurală:



Se găsește în mod natural în fructe și frunzele unor plante; este inofensiv. Se obține din tartrul de vin sub formă de cristale mari, transparente, sau sub formă de pulbere albă și cu gust acru.

Utilizări:

- acidulant pentru sucurile din struguri și unele fructe, gemuri și jeleuri de fructe;
- intră în compoziția sărurilor de afânare pentru produsele de panificație;
- sinergetic cu substanțele antioxidante.

Alți acizi utilizați în industria alimentară sunt: acidul malic (E296), acidul fumaric (E297), acidul adipic (E355) și acidul fosforic (E338).

Pe piața românească, se găsesc sub formă de amestecuri complexe, cele specificate în tabelul următor:

| Denumire produs | Compoziție                                              | Acțiune                                                                                                                               |
|-----------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Lacto-Plus      | apă, <b>acid lactic</b> , <b>acid malic</b> și dextroză | înmuierea șoricilor + limbilor de vită și de porc, reducerea pierderilor în greutate a produselor la fierbere, pregătirea saramurilor |

## **IX. SUBSTANȚE PENTRU TRATAMENTUL DE SUPRAFAȚĂ AL PRODUSELOR ALIMENTARE, PENTRU ALBIRE, LIMPEZIRE ȘI STABILIZARE**

Substanțele pentru **tratamentul de suprafață** al produselor alimentare, sunt utilizate la:

- protejarea suprafeței unor fructe, în special citrice: ceara de Carnauba sau parafina, în amestec cu antifungice cum ar fi: bifenil (**E230**), ortofenilfenol (**E231**), ortofenilfenolat de sodiu (**E232**), tiabendazol (**E233**), nizină (**E234**), natamicină (**E235**);

- întărirea țesuturilor superficiale ale unor fructe și legume: carbonatul, acetatul, clorura, citratul, fosfatul și lactatul de calciu, sulfatul de aluminiu și de sodiu;

- lustruirea unor tipuri de bomboane: ceara de albine, ceara de Carnauba, uleiul de vaselină, parafina;

- glasarea orezului: uleiul de vaselină, talcul, fosfatul și pirofosfatul de calciu;

- acoperirea suprafeței brânzeturilor: parafina;

- acoperirea suprafeței ouălor: uleiul, parafina, silicatul de sodiu sau potasiu, apa de var.

**CEARA DE ALBINE (E901)** – este constituită în principal din palmitat de miricil; are culoarea galbenă-deschis, miros specific de miere, structură granulară și este insolubilă la rece în alcool, dar solubilă la cald în alcool și grăsimi. În general, albirea cerii se face pe cale chimică cu ajutorul ozonului, peroxidului de oxigen, clorului, cărbunelui activ; prezintă risc de reacții alergice.

**CEARA DE CARNAUBA (E903)** – este un exudat al porilor frunzei palmierului de ceară din Brazilia. Este constituită în principal de esteri ceroși. Se prezintă sub formă de bucăți dure, puțin fragile, cu o culoare variabilă de la gri-verzui la galben, structură aproape cristalină și miros caracteristic. Este foarte puțin solubilă la rece în solvenți, dar prezintă solubilitate potrivită la cald; la 45°C este ușor solubilă în etanol; uneori, poate produce reacții alergice.

**ULEIUL DE VASELINĂ (DE PARAFINĂ)** – reprezintă o categorie de ulei mineral supus unei rafinări înaintate, în urma căreia sunt eliminați complet compușii aromatici, astfel încât nu are nici gust și nici miros.

**PARAFINA (E905)** – este un amestec de hidrocarburi în special saturate, aciclice, solide la temperatura ambiantă, cu structura cristalină bine definită. Se obține din petrol, prin distilarea uscată a lignitului, din șisturi bituminoase, sau prin sinteză chimică din monoxid de carbon și hidrogen. Parafina rafinată se prezintă sub formă de masă albă, translucidă, inodoră, insipidă, cu punct de topire între 48-70°C. Este insolubilă în apă, greu solubilă în alcool etilic, se amestecă în orice proporție cu grăsimile și acizii grași, cu cerurile etc.

Parafinele prezintă risc de reacții alergice, pot inhiba absorbția grăsimilor și a vitaminelor liposolubile; sunt ușor laxative; în timp, pot conduce la cancer intestinal.

**TALCUL (E553)** – este un silicat de magneziu hidratat, care se prezintă sub formă de pulbere cristalină alb-verzuie, alb-cenușie, galben-roșiatică sau brună. În foițe subțiri este transparent sau translucid, are luciu sticlos sau sidefos, se zgârie cu unghia, este unsuros la pipăit; prezintă risc de reacții alergice.

**FOSFATUL SECUNDAR DE CALCIU HIDRATAT (E341)** – este o pulbere albă, microcristalină, stabilă în aer; este inodor, insipid, foarte puțin solubil în apă, solubil în acizi minerali, insolubil în alcool și în soluții amoniacale sau carbonatate; produce tulburări ale tractului intestinal.

**PIROFOSFATUL DE CALCIU** – este incolor, insolubil în apă, solubil în acizi.

**SILICATUL DE SODIU ȘI SILICATUL DE POTASIU** – sunt substanțe solubile în apă, insolubile în alcool, cu puncte de topire ridicate.

**HIDROXIDUL DE CALCIU (E526)** – ia naștere prin tratarea CaO cu apă. Soluția obținută este puternic bazică (apa de var); în cantități mici nu produce reacții adverse.

**CARBONATUL DE CALCIU (E170)** – în natură, se găsește cristalizat în sistem hexagonal (calcită) sau rombic (aragonită). Se prezintă ca o pulbere microcristalină de culoare albă, fină, stabilă în aer, inodoră, insolubilă în apă și alcool etilic, se dizolvă cu efervescență în acid acetic, clorhidric și azotic. În industria alimentară, se utilizează pentru obținerea pastei de lustruire, ca substanță de întărire a țesuturilor vegetale și a

aluatului, pentru reglarea  $pH$ -ului (neutralizarea acidității vinurilor, optimizarea  $pH$ -ului pentru mediile de dezvoltare a drojdiilor), pentru colorarea de suprafață și pentru fabricarea brânzeturilor (furnizează calciu). Ca aditiv este inofensiv; în concentrații mari determină flatulență, constipație, hemoroizi și răni anale sângerânde. Datorită solubilității sale, concentrațiile mari pot favoriza, în timp, tulburări de comportament, dureri abdominale, slăbire musculară și pietre la rinichi.

**ACETATUL DE CALCIU ANHIDRU (E263)** – se utilizează ca stabilizant în salamuri, ca antifungic și antifilant în produsele de panificație; este inofensiv.

**CLORURA DE CALCIU (E509)** – se poate găsi sub formă anhidră (masă poroasă sau bucăți neregulate albe, inodore, solubilă în apă și mai greu în alcool etilic), sau hidratată cu 2 (granule albe, dure, inodore solubile în apă și alcool etilic), respectiv 6 (cristale incolore, inodore, gust amar, foarte solubile în apă și etanol) molecule de apă. Se utilizează ca stabilizant în laptele destinat fabricării brânzeturilor (maxim 0,2 g/kg); este inofensivă.

**PEROXIDUL DE BENZOIL** – se prezintă sub formă cristalină, incolor, cu miros ușor de benzaldehidă, insolubil în apă, greu solubil în alcool etilic la rece, dar solubil la cald. Se utilizează în amestec de 1:6 cu una (sau cu toate) din următoarele substanțe: alaun potasic, sulfat de calciu, carbonat de magneziu, sulfat dublu de sodiu și aluminiu, fosfat di- sau tricalcic, amidon, carbonat de calciu. Se utilizează ca decolorant pentru laptele destinat fabricării unor brânzeturi și mai frecvent pentru albirea făinii, când se transformă în acid benzoic (o problemă), care rămâne în pâine (doza zilnică admisibilă nu trebuie să depășească 5mg/kilocorp).

**PEROXIDUL DE HIDROGEN** – lichid siropos, incolor; în stare pură prezintă risc de explozie; în comerț se utilizează sub formă de soluție apoasă 30% (perhidrol). Se descompune ușor, sub acțiunea luminii, a căldurii și a catalizatorilor. Se utilizează ca antiseptic în industria laptelui și ca agent de albire pentru tutun, uleiuri, grăsimi, brânzeturi, paste de dinți, săpun și pentru albirea de suprafață a nucilor și arahidelor decojite etc.

**APA AMONICALĂ ȘI APA HIPOCLORITICĂ** – se obțin prin solubilizarea  $NH_3$ , respectiv a sărurilor acidului hipocloros (de Ca, Na, Mg, Al) în apă. Sunt utilizate pentru albirea nucilor și arahidelor decojite.

### **Aplicații ale substanțelor pentru tratamentul de suprafață**

**Lustruirea drajeurilor:** lustruirea este faza finală de fabricare a drajeurilor și constă în acoperirea acestora cu un strat subțire care conține ceară și grăsime, obținută prin frecarea drajeurilor între ele prin rostogolire, într-o turbină. Stratul de ceară și grăsime este format din ceară de albine, parafină și ulei de vaselină, în părți egale, care se topesc împreună, se amestecă bine și se utilizează în stare lichidă, sau sub formă de pastă, după răcire. Acest strat conferă produselor aspect comercial și le mărește rezistența la păstrare, ferindu-le de umezire.

Tehnica de lustruire constă în stropirea drajeurilor cu sirop de zahăr cu o concentrație de 70-72%, cu substanțe reducătoare (2%), lichid sau pastă de lustruire și apoi talc, turbina menținându-se în rotație 20-30 de minute. Consumul de materiale este: sirop de zahăr – 1kg/tonă, pastă de lustruit – 0,4 kg/tonă și talc 1kg/tonă.

**Parafinarea brânzeturilor.** Este o operație care are drept scop menținerea umidității și protejarea brânzei față de microorganisme. Condițiile impuse pentru reușita operației sunt:

- brânza să aibă coaja curată și zvântată;
- temperatura brânzei să fie între 10-15°C;
- temperatura parafinei să fie între 135-140°C;
- imersarea bucăților de brânză în parafină timp de 3-4 sec.

**Acoperirea suprafeței ouălor.** Se utilizează pentru ouăle conservate prin refrigerare, în scopul diminuării pierderilor de umiditate. Se practică imersarea prealabilă a acestora în:

- ulei de vaselină, ulei vegetal sau parafină topită, după care se scurg 20-30 min.;
- soluție de silicat de sodiu sau potasiu 5-10% (durata de păstrare poate ajunge la 10 luni)
- apă de var, unde se și mențin pe toată durata păstrării.

**Întărirea țesuturilor fructelor și legumelor.** În timpul tratamentelor termice sau în timpul păstrării produselor finite, țesuturile vegetale își pierd fermitatea, devenind moi. Pentru a le întări textura, se utilizează săruri de calciu, care prin cedarea ionilor de calciu și în prezența substanțelor pectice solubile, dau pectinații de calciu insolubili, care conferă structură fermă țesuturilor vegetale, în funcție de doza utilizată. Acest procedeu se aplică

fructelor moi: căpșuni, zmeură, caise, prune, piersici precum și tomatelor întregi, doza fiind de 200-1000 mg/kg produs finit.

Substanțele pentru **limpezire și stabilizare** se utilizează în cazul produselor alimentare lichide, în special pentru **vinuri** și **bere**. Limpezirea se realizează în mod obișnuit prin **cleire**, care constă în adăugarea unor substanțe numite cleiuri, care în urma coagulării și floculării lor, antrenează particulele în suspensie. Substanțele de cleire, cu o sarcină pozitivă, contribuie de asemenea la neutralizarea sarcinii electrice negative a coloizilor, care în acest fel pot fi antrenați în procesul de sedimentare.

Coagularea poate avea loc sub influența taninului (gelatină, albumină de ou) sau sub influența acidității și alcoolului (cazeină, clei de pește). În cazul vinurilor albe în care există puțin tanin, este recomandată folosirea cazeinei și a cleiului de pește, deoarece folosirea gelatinei și a albuminei din ou poate să ducă la supracleire, care produce tulburarea vinului.

Substanțele de limpezire pot fi: de natură proteică (gelatina, ihticolul sau cleiul de pește, laptele integral, laptele degresat, cazeina, sângele proaspăt și sângele praf, albumina din sânge, albumina din ou) și de natură neproteică (organică sau anorganică): polivinilpolipirolidona, caolinul, bentonita, cărbunele activ, kieselgurul, silicagelul.

Substanțele de stabilizare sunt: dioxidul de sulf, acidul ascorbic, acidul sorbic, ferocianura de potasiu, acidul citric, bentonita, acidul metatartric, fitații alcalinoteroși, acidul tanic, EDTA.

**CLEIUL DE PEȘTE** – se obține din vezicile înotătoare ale peștilor. La folosirea cleiului pentru limpezirea berii și a vinului, acesta se spală de 3 ori cu apă rece, apoi se îmbibă în apă acidulată cu acid citric, tartric sau sulfuros, care favorizează extragerea proteinelor solubile, având sarcină electrică pozitivă.

**Pentru limpezirea vinurilor albe se utilizează cleiul de pește** în proporție de 1,5-2 g/hl (soluție acidulată 1%). Din cauza densității mici a flocoanelor formate, acestea se sedimentează greu și dau depozite voluminoase, care aderă la pereții vasului. Pentru îndepărtarea flocoanelor sunt necesare uneori două pritociri, în caz contrar putându-se ajunge la colmatarea filtrelor.

**Pentru limpezirea berii** se recomandă doze de 6-8 g/hl, omogenizarea cleiului în masa berii făcându-se prin barbotare de CO<sub>2</sub>.

Uneori, limpezirea cu clei de pește este cuplată cu limpezirea cu algați sau silicagel, care îndepărtează coloizii cu sarcină pozitivă.

**SÂNGELE** – pentru a putea fi folosit trebuie stabilizat (împiedicat procesul de coagulare). Se folosesc anticoagulanți cum ar fi: citratul de sodiu, fibrisolul, NaCl, pirofosfatul de sodiu. Pentru conservare de lungă durată, sângele se usucă prin pulverizare.

Sângele ca atare, sângele praf și albumina din sânge, se utilizează și pentru cleirea vinurilor. Utilizarea sângelui ca atare (0,5-2 g/hl) are un puternic efect decolorant, cu bune rezultate în tratarea vinurilor albe, pătate, brunificate. Sângele praf (10-15 g/hl la vinurile albe și 15-25 g/hl la vinurile roșii) cu adaos de 5-10% cărbune, este un bun dezodorizant, fiind în același timp un clei rapid, care se pretează la vinurile tinere, astringente. Albumina din sânge are capacitatea de limpezire și dezodorizare, fiind recomandată atât pentru cleirea vinurilor albe, cât și a celor roșii (nu însă și în cazul vinurilor parfumate). Flocularea cu albumină din sânge nu este dependentă de pH, iar prezența unei cantități reduse de tanin nu provoacă supracleirea. Albumina praf se utilizează în proporție de 20-50 g/hl la vinurile albe și 110 g/hl la vinurile roșii.

**POLIVINILPOLIPIROLIDONA (E1202)** – se utilizează ca stabilizator coloidal. În industria alimentară, se folosește la limpezirea berii și a vinului prin adsorbție, acționând în special asupra substanțelor tanante și antocianice; se prezintă sub formă de pulbere albă, higroscopică; se folosește sub formă de soluție apoasă cu concentrația 4%; nu se cunosc efecte negative.

Polivinilpirolidona (**E1201**) și polivinilpolipirolidona (**E1202**) se folosesc și ca aditivi în suplimentele alimentare dietetice, în tablete, precum și ca suporturi purtătoare pentru îndulcitori.

**CAOLINUL (E559)** – componentul principal al caolinului este caolinitul, care este un silicat de aluminiu hidratat. Este o pulbere albă, foarte fină, insolubilă în apă sau în acizi diluați; este utilizat ca agent de limpezire în cazul vinului sub formă de suspensie (100 g/hl); în cazul vinurilor albe, este utilizat pentru eliminarea excesului de clei animal, care dă supracleire. Este indicat pentru evitarea pierderii limpidității și culorii vinurilor, datorită aerului (casa oxidativă); nu se cunosc efectele asupra sănătății.

**BENTONITELE (E558)** – sunt argile coloidale native, formate dintr-un amestec de silicați de aluminiu, conținând cantități variabile de oxizi de Ca, Mg, Fe și alcalii. Se prezintă sub formă de pulberi foarte fine, de culoare gri-gălbuie, verde sau roz, în funcție de impuritățile pe care le conțin. Datorită caracterului lor coloidal și sarcinii electronegative, au capacitatea de a adsorbi proteinele, în special cele cu masă moleculară mare, care contribuie la apariția tulburării vinului; nu se cunosc efectele asupra sănătății.

Tratamentul cu bentonite aplicat vinurilor roșii și unor vinuri speciale, dă rezultate mai bune când este asociat cu cleirile clasice. Prin bentonizare, vinul nu se mai tulbură la încălzire (scade conținutul de azot total); se mărește rezistența vinului la casa cuproasă (dar nu și la cea ferică) și se micșorează fracțiunea coloidală a substanțelor colorate din vinurile roșii. Nu se recomandă pentru tratamentul la vinurile aromate sau evolute, căroră le diminuează aroma. Se folosesc doze de 25-150 g/hl pentru vinurile roșii și 20-50 g/hl la vinurile albe. Bentonita se folosește sub formă de soluție apoasă 10%, care se prepară cu apă caldă, cu 24 de ore înainte de utilizare.

În cazul berii, tratamentul cu bentonită micșorează mult conținutul de azot coagulabil, dar în același timp, conduce la deschiderea culorii prin reducerea conținutului de antocianogene, precum și la diminuarea conținutului de substanțe amare (gustul berii devine mai ușor, mai gol) și la scăderea stabilității spumei. Se adaugă în proporție de 50-250g/hl, doze mai mari fiind recomandate pentru berea pasteurizată.

**CĂRBUNELE ACTIV** – se obține din lemn sau cărbune din lemn, turbă sau lignit, nuci de cocos, sămburi de piersici, oase, sânge etc. Se caracterizează prin conținut ridicat de carbon, porozitate mare și suprafață internă foarte mare, ceea ce-l face apt pentru reținerea unor substanțe străine, prin adsorbție și condensare capilară.

În industria alimentară, cărbunele activ sub formă de granule se utilizează pentru dezodorizarea, epurarea și decolorarea apei, soluțiilor apoase de alcool etilic, uleiurilor și grăsimilor. Cărbunele activ pulbere se utilizează pentru tratarea apei și pentru decolorarea: soluțiilor de zahăr din trestie și sfeclă, glucozei, zahărului de amidon, dextrozei, uleiurilor, acidului glutamic, gelatinei, pectinei, hidrolizatelor proteice. Preparatele pe bază de cărbune activ sunt folosite mai rar și pentru stabilizarea berii și a

vinului, deoarece nu au acțiune adsorbantă selectivă și pot conduce la modificarea însușirilor senzoriale ale produselor.

**KIESELGURUL** – denumit și pământ de diatomee, pământel, făină fosilă, este o rocă silicoasă formată din cochilii de diatomee. Are culoarea albă, cenușie, cenușie închis (spre brună) și porozitatea ridicată (80-90%). În industria alimentară se utilizează la filtrarea, clarificarea și decolorarea lichidelor, ca suport și vehiculator de catalizatori.

**SILICAGELUL** – este un coloid de acid silicic cu structura extrem de poroasă, care posedă o mare putere adsorbantă. Silicagelurile insolubile în apă, au o putere mare de adsorbție pentru proteinele cu moleculă mare din bere, selectivitatea și capacitatea de adsorbție depinzând de mărimea particulelor și de suprafața efectivă de contact cu berea. Tratamentul cu silicagel nu înrăutățește stabilitatea spumei, nu modifică conținutul de substanțe amare, culoarea berii și plinătatea gustului. Pentru că nu se hidratează, pierderile de bere sunt mult mai mici decât la tratamentul cu bentonită, față de care se poate utiliza complementar (se adaugă bentonită 100 g/hl la depozitarea berii, în continuare adăugându-se silicagel, în proporție de 80-100 g/hl înainte de filtrare; poate fi combinat în tratamentul cu acid ascorbic).

**ACIDUL ASCORBIC (E300)** – acționează ca agent de stabilizare a vinurilor și a berii. În vin, acționează prin împiedicarea oxidării fierului (casa ferică), a substanțelor de aromă și conservă prospețimea; în cazul unui început de casă ferică limpezește vinul. Cele mai bune rezultate se obțin la vinurile spumante. Este eficace ca reducător în prezența dioxidului de sulf liber; cantitatea maximă admisă este de 100mg/l. Este recomandat și ca antioxidant pentru bere.

**ACIDUL METATARTRIC** – este un inhibitor puternic al cristalizării tartraților, în special al tartratului acid de potasiu și calciu. Introdus în vinurile tinere, în doză de 100mg/l, formarea cristalelor este imposibilă pentru mai multe luni.

**ACIDUL TANIC** – are acțiuni de stabilizare, datorată capacității sale de a precipita proteinele sub formă de complecși. Dozele variază între 2 și 10g/hl (16 g/hl după alți autori). Un exces de acid tanic în bere, îi conferă un gust astringent și poate înrăutăți stabilitatea spumei. Tratamentul se aplică numai berii nefiltrate.

ALDEHIDA FORMICĂ – se utilizează pentru stabilizarea berii, datorită capacității de a reacționa cu anumiți precursori ai tulburării, cum ar antocinogenele. Se utilizează adaosuri de 100-500mg aldehydă formică / 100kg măcinis, la operația de plămădire.

## **X. ÎNDULCITORI**

**Îndulcitorii (edulcoranții) sunt substanțe sau amestecuri de substanțe de origine naturală sau sintetică, cu proprietatea de a conferi gust dulce alimentelor ce le conțin.**

**Puterea de îndulcire**, este raportul dintre concentrația de zaharoză dintr-un mediu oarecare și concentrația de edulcorant care dezvoltă un gust dulce de aceeași intensitate, în același timp:

$$P_i = \frac{C_{\text{zaharoza}}}{C_{\text{edulcorant}}}$$

Nivelul actual al cunoștințelor în acest domeniu, face imposibilă prezicerea exactă a gustului unei anumite substanțe. Se pare, că gustul dulce este perceput datorită combinării unei molecule cu o anumită formă, mărime și polaritate, cu o componentă glico-proteică din membrana plasmatică a celulelor receptoare din mucoasa bucală. În urma acestui proces, se modifică potențialul electric al membranei celulare și se activează un neurotransmițător responsabil de percepția gustului dulce.

Îndulcitorii se clasifică în:

- îndulcitori naturali (nenutritivi și nutritivi);
- îndulcitori sintetici.

### **10.1. Îndulcitori naturali nenutritivi (cu putere calorică mică)**

În industria alimentară, se utilizează pentru realizarea de produse alimentare speciale cu gust dulce pentru bolnavii de diabet, sau pentru unele produse cu conținut caloric mic, ce intră într-o serie de diete în Europa sau SUA. Din punct de vedere tehnologic, aceștia se utilizează pentru stabilitatea lor termică, pentru înlocuirea glucidelor care tind să se caramelizeze, pentru stabilitatea microbiologică, higroscopicitatea redusă și în unele cazuri, pentru proprietatea de potență arome. Câteva exemple sunt date în cele ce urmează:

**CURCULINA** - este o proteină extrasă din fructele de *Curculigo latifolia*, cu masa moleculară foarte mare (peste 10 000); are o putere de îndulcire de 550 de ori mai mare decât o soluție de zaharoză de

concentrație 6,8%. Gustul dulce se dezvoltă lent și durează câteva minute; reapare dacă este consumată cu apă și se intensifică dacă este combinată cu o soluție diluată de acid citric.

**FILODULCINA** – este un derivat al izocumarinei, izolat din frunzele unor varietăți de *Hydragea*, cu o putere de îndulcire de 400 de ori mai mare decât o soluție de zaharoză de concentrație 3%. Are un gust dulce persistent și se folosește în mod curent în Japonia, pentru îndulcirea ceaiului. Până în prezent, nu există studii toxicologice complete asupra acestui îndulcitor.

**GLICIRIZINA** – se extrage din rădăcina de lemn dulce; potențează gustul dulce al zaharozei; gustul său dulce este îmbunătățit prin asociere cu lactoză sau sorbitol. Poate provoca hipertensiune arterială, edeme, tetanie (manifestările dispar după 3-4 săptămâni de la întreruperea consumului). Se utilizează în produse cum ar fi: caramele, ciocolate, gumă de mestecat, diverse siropuri, iar în bucătăria japoneză pentru mascarea gustului sărat.

**MIRACULINA** – extrasă dintr-un arbust tropical (sapotier), se prezintă ca monomer sau dimer cu masă moleculară foarte mare (24 000 sau 43 000); stabilitatea sa este redusă. Gustul său dulce nu se revelează decât în prezența unui acid (de unde-i provine și numele).

**TAUMATINA (E957)** – este termenul general utilizat pentru trei proteine (taumatina 0, I și II) extrase din fructele de *Thaumatococcus Danielli*. Amestecul de taumatina I și II este denumit „talin” și are o putere de îndulcire de 1 400 de ori mai mare decât o soluție de zaharoză cu concentrația 15% și o persistență de 10-20 minute de la ingerare. În doze mici nu pune probleme de inocuitate. Se folosește la produse zaharoase, gemuri, înghețate și gume de mestecat.

## **10.2. Îndulcitori naturali nutritivi. Ingrediente**

**ZAHĂRUL** – sub această denumire este cunoscută zaharoza comercială, de puritate înaltă, cristalizată. În industria alimentară este utilizat pentru îndulcire, conservare (prin reducerea activității apei și creșterea presiunii osmotice, până la niveluri la care micoorganismele osmofile nu se mai pot dezvolta), conferirea de volum și textură, reglarea umidității, formarea unor compuși specifici de gust, aromă și culoare și ca suport pentru diverse ingrediente sau aditivi.

Zahărul se comercializează sub diverse tipuri:

- zahărul cristal alb, cu puritate de 99,5% sau chiar mai mare;
- zahărul brun – obținut prin cristalizare din siropuri cu puritate mai redusă, se prezintă sub formă de cristale de culoare galben deschis și brun. Se utilizează în principal pentru consum direct și mai puțin în industrie;
- zahărul melasat – obținut prin acoperirea cristalelor de zaharoză cu siropuri, având diverse purități; se aseamănă cu zahărul brun;
- zahărul amorf – pulbere – nu are aplicații industriale semnificative;
- zahărul lichid – soluții comerciale de zaharoză cu purități mai mari de 99%. Se poate doza ușor, are încărcătură microbiologică redusă, dar necesită condiții speciale de depozitare și transport.
- zahărul invertit – mierea artificială – se obține prin hidroliza chimică sau enzimatică a zaharozei, când rezultă un amestec de glucoză, fructoză și zaharoză, în diferite proporții. Are următoarele avantaje: se evită cristalizarea; are capacitatea de a reține umiditatea; are stabilitate microbiologică bună; contribuie la reglarea gustului dulce și a intensității aromei; contribuie la îmbunătățirea texturii prin reglarea vâscozității; prezintă presiune osmotică crescută.

## SIROPURILE

Siropul de palmier și arțar – se obține din seva acestor plante. Seva unor palmieri conține zaharoză în procente de peste 10% uneori, iar seva de arțar conține 1-3% zaharoză, dar de puritate ridicată; se concentrează până la 66-74% substanță uscată; sunt destinate consumului direct.

Melasele – sunt siropuri de zaharoză cu puritate relativ redusă. Se consumă direct în industria de panificație, produse zaharoase, la unele sosuri condimentate etc. Gustul, culoarea și aroma melaselor variază în game largi, astfel încât există următoarele tipuri:

- melase sulfatate - cu gust dulce, aromă tipică de sirop tratat termic, utilizate în siropuri pentru consum direct, toppinguri, unt de arahide, paste de fructe, produse alcoolice;
- melase pentru panificație – cu gust dulce, aromă tipică de melasă, utilizate pentru prăjituri de fructe, produse de patiserie, briose;
- melase pentru produsele zaharoase – cu gust dulce moderat și aromă puternică de melasă, utilizate pentru bomboane sticloase, caramele, alte produse zaharoase;

- melase pentru produse aromatizate – cu gust dulce, ușor picant, utilizate pentru produse condimentate, fermentate, sosuri;
- melase puternic aromatizate – cu aromă puternică, utilizate pentru produse fermentate și afânate chimic, sos de soia, tutun, produse de tip „snack”.

**MIEREA DE ALBINE** – caracteristicile variază în funcție de natura florilor din care provine și de condițiile climaterice. Are un conținut de zaharuri de 60-75% și umiditatea de 16-18%. Sub 15% sau peste 18% umiditate, mierea are tendința de a se separa în straturi, cu formarea unui depozit de cristale. Este un produs care face obiectul încercărilor de falsificare prin adaosul de: zahăr invertit, glucoză, hidrolizate de amidon, gelatină, coloranți, chiar clei și făinuri. Se utilizează ca atare, sau se adaugă în produse zaharoase și produse de patiserie; se mai folosește la obținerea hidromelului (produs obținut prin fermentație alcoolică), a oțetului de mere și miere etc.

**ÎNDULCITORI DIN AMIDON** – sunt utilizați pe scară largă; în funcție de gradul de conversie al amidonului, se obțin: maltodextrine, dextroză, siropuri de glucoză și/sau maltoză, oligozaharuri, izosiropuri. Ele se caracterizează prin **echivalentul în dextroză (DE)**, care reprezintă capacitatea reducătoare a unui hidrolizat al amidonului, exprimată ca dextroză (D-glucoză chimic pură) și raportată procentual la substanța uscată.

**Maltodextrinele** – se obțin prin hidroliza parțială a amidonului, cu  $\alpha$ -amilaze termostabile, până la atingerea unui grad de hidroliză de maxim 20%. Conțin oligo- și polizaharide (91-99%), glucoză, maltoză, substanțe proteice. Există mai multe tipuri de maltodextrine, în funcție de gradul de hidroliză al amidonului (2-20%). Se utilizează sub formă de siropuri concentrate (mai rar), sau sub formă de pulbere de culoare albă, obținută prin uscarea acestora. Au gust neutru sau slab dulce, sunt solubile în apă la rece, au capacitate de înmuiere și higroscopicitate redusă, conferă consistență, împiedică cristalizarea și prezintă o digestibilitate bună. Se utilizează în panificație, produse zaharoase, produse din lapte, produse pentru copii, produse deshidratate, suporturi pentru substanțe de aromă, hidrolizate proteice, edulcoranți, vitamine, enzime.

Mai există așa numitele maltodextrine formatoare de gel, cu proprietăți compoziționale și funcționale diferite de celelalte tipuri de

maltodextrine și care se folosesc ca înlocuitori de grăsimi în maioneze, dresing-uri, creme, înghețată, umpluturi, produse lactate, produse din carne, materii auxiliare pentru uscare, hidrolizate albuminice, substanțe de aromă, stabilizatori în băuturi și în alimente nutritive ușor digerabile.

**SIROPURI DE MALTOZĂ** – se obțin prin hidroliza enzimatică a amidonului, utilizând  $\beta$ -amilaze cerealiere,  $\alpha$ -amilaze fungice sau  $\beta$ -amilaze bacteriene. Conținutul mare de maltoză (79-80%) a acestor siropuri, se datorează utilizării simultane a enzimelor. Se caracterizează prin gust slab dulce, vâscozitate și higroscopicitate reduse, capacitate mică de îmbrunare.

**SIROPURILE DE GLUCOZĂ** – se caracterizează printr-o valoare a DE mai mare de 20% și se obțin prin hidroliză acidă și/sau enzimatică. Se comercializează fie sub formă de siropuri, fie sub formă deshidratată, având următoarele funcții (dacă sunt menținute la pH acid de 3,5 – 5,5):

- reglarea gustului dulce și a intensității aromelor;
- îmbunătățirea texturii prin reglarea vâscozității și a consistenței;
- inhibarea cristalizării zaharurilor;
- scăderea punctului de congelare;

Se utilizează pentru produse zaharoase, produse din fructe, produse înghețate, băuturi răcoritoare, produse dietetice.

**DEXTROZA** – se obține prin hidroliza amidonului printr-un procedeu enzimatic, ce decurge în două faze:

- lichefierea – dextrinizarea cu  $\alpha$ -amilază bacteriană;
- zaharificarea cu glucoamilază fungică.

Hidrolizatul obținut este purificat și concentrat până la 87% substanță uscată, după care:

- se usucă prin pulverizare-cristalizare, obținându-se o pulbere cristalină, numită zahăr total cu un DE de 96%;

- se trece la cristalizare după o însămânțare prealabilă cu dextroză anhidră cristalină (0,2%), ce constituie germenii de cristalizare. Produsul se usucă, obținându-se dextroză anhidră;

- se răcește și se supune cristalizării, în vederea obținerii dextrozei monohidratate; produsul este separat prin centrifugare, afănat, spălat și uscat până la 10% umiditate.

Se utilizează pentru băuturi răcoritoare și băuturi instant, deserturi instant, produse dulci, gumă de mestecat, soluții perfuzabile sau produse farmaceutice (se asimilează rapid).

#### IZOSIROPURILE (siropurile de fructoză)

Materia primă pentru obținerea acestora este glucoza, care se izomerizează enzimatic (glucozizomeraza) la fructoză. Se caracterizează prin higroscopicitate și fermentescibilitate mari, se amestecă ușor cu alți îndulcitori, controlează cristalizarea zaharozei, sunt formatoare de textură, scad punctul de congelare, conferă gust dulce asemănător cu al zahărului invertit. Se utilizează în băuturi nealcoolice și băuturi instant, produse de panificație și de patiserie, produse pe bază de fructe, băuturi alcoolice și produse zaharoase.

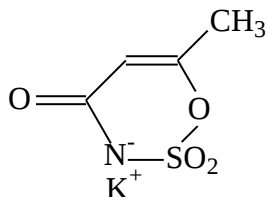
LACTOZA – este un diglucid de origine animală, constituit din galactoză și glucoză legate  $\beta$ -D-(1,4) glicozidic. Se prezintă sub mai multe forme, în funcție de modul în care se realizează cristalizarea. Se utilizează în panificație, în produse dietetice sau lactate simulate (cu precauție în cazul diabeticilor), la obținerea prin metode chimice sau enzimatic de diverși alți compuși utilizați în industria alimentară, cum ar fi: hidrolizatul de lactoză, lactuloza, lactitolul și tagatoza.

OLIGOZAHARIDELE PREBIOTICE – sunt formate din trei până la 10 unități de monoglucide și îndeplinesc două condiții esențiale: nu sunt atacate de sucurile gastrice, ajungând astfel în colon și sunt utilizate preferențial de bifidobacteriile din colon, care prin efect antagonic, inhibă sau chiar suprimă activitatea bacteriilor de putrefacție și micșorează cantitatea de produși toxici formați în colon prin fermentație. Se obțin prin extracție, sinteză chimică, sau prin procedee enzimatic. Avantajele utilizării acestora sunt în mare măsură aceleași cu cele ale utilizării fibrelor alimentare, cu câteva diferențe importante: nu au aceleași proprietăți fizice (capacitatea de reținere a apei, efect de volum, vâscozitate), dozele suficiente sunt mici (3g/zi), sunt complet solubile în apă, nu dau caracteristici texturale și de gust neplăcute, nu leagă substanțele minerale, sunt stabile și ușor de utilizat în produsele alimentare.

### 10.3. Îndulcitori sintetici. Aditivi

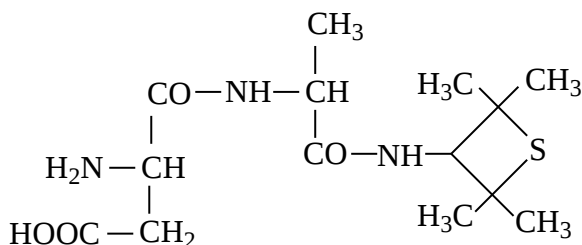
Îndulcitorii sintetici sunt din ce în ce mai prezenți în produsele alimentare, în unele țări consumul lor depășind limitele maxime admise. Dintre aceștia cei mai utilizați sunt:

ACESULFAM – K (SUNETT, E 950) – are formula moleculară  $C_4H_4NO_4KS$  și formula structurală:



Se prezintă sub forma unor cristale incolore, sau a unei pulberi cristaline de culoare albă, solubilă în apă. Gustul dulce se instalează rapid și la concentrații mici, este apropiat de cel al zaharozei. Folosirea sa în SUA este condiționată de o reevaluare, deoarece există presupunerea că determină apariția cancerului. De multe ori, se utilizează în combinație cu aspartamul pentru a îndulci băuturile răcoritoare carbogazoase. Este prezent în guma de mestecat, produsele zaharoase, de patiserie, produsele lactate, în doze de maxim 5 mg/kilocorp.

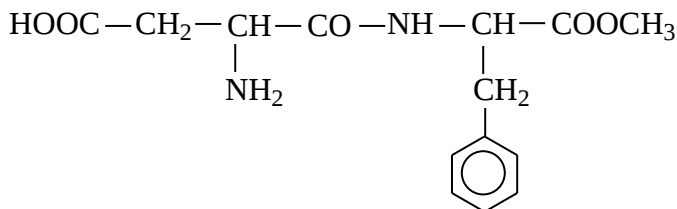
ALITAMUL – are formula moleculară  $C_{13}H_{24}N_3O_4S$  și formula structurală:



Se prezintă sub forma unei pulberi cristaline, ușor solubile în apă. În domeniul de pH 2-4, caracteristic majorității băuturilor carbogazoase, stabilitatea sa este de 2-3 ori mai bună decât a aspartamului. Puterea de îndulcire este de 2000 de ori mai mare decât a unei soluții de zahăr cu concentrația 10%. Din punct de vedere tehnologic, poate fi utilizat în

majoritatea produselor alimentare, inclusiv în cele tratate termic. Este în curs de evaluare în privința toxicității.

**ASPARTAMUL (E951)** – are formula moleculară  $C_{14}H_{18}N_2O_5$  și formula structurală:



Este o pulbere cristalină albă sau granulată, solubilă în apă și alcool etilic. Nu se utilizează în produsele care suferă tratament termic. Are un gust dulce, apropiat de cel al zaharozei.

După ingerare, aspartamul este hidrolizat la acid aspartic, fenilalanină și metanol, iar compușii de hidroliză sunt metabolizați ca atare.

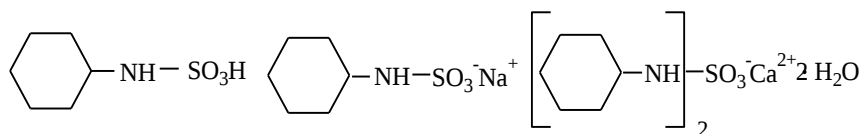
Acidul aspartic afectează procesul de dezvoltare al creierului și funcțiile acestuia. De asemenea, acidul aspartic formează chelați cu cromul (element necesar pentru funcționarea corectă a glandei tiroide).

Fenilalanina are efecte neurotoxice și este susceptibilă de a produce fenilketonurie și stări de apoplexie. Se estimează că aproximativ 10% din consumatorii de băuturi îndulcite cu aspartam, nu pot metaboliza fenilalanina și această incapacitate genetică există în special la copii, conducând în timp, la retardare mentală.

Metanolul se metabolizează prin oxidare și formează formaldehida și acidul formic. Formaldehida este o substanță neurotoxică, care interferează în procesul de replicare al ADN-ului și determină efecte teratogene. S-a stabilit o limită maximă a metanolului de 7,8 mg/zi, iar dintr-o singură băutură răcoritoare sunt eliberate în jur de 50 de mg de metanol! Cele mai cunoscute efecte ale intoxicației cu metanol afectează vederea și produc, în timp, orbirea.

În prezent, aspartamul se introduce în peste 4000 de produse diferite, în special în băuturi răcoritoare, cereale pentru micul dejun, deserturi, gumă de mestecat, produse lactate, produse instant.

**CICLAMAȚII (E952)** – caracterul edulcorant al acidului ciclamic și al sărurilor sale de sodiu și calciu a fost descoperit întâmplător. Au formulele structurale:



acid ciclamic

ciclamat de sodiu

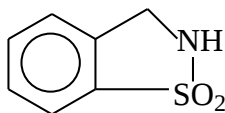
ciclamat de calciu

Se prezintă sub formă de cristale incoloro sau pulbere cristalină de culoare albă. Puterea de îndulcire este de 25-80 de ori mai mare decât a zaharozei (în funcție de concentrația față de care se face comparația). Prezintă sinergism în amestec cu zaharina.

Au fost interziși în SUA în 1968, datorită testelor care au arătat că produc cancer la rinichi. Studiile recente asupra șobolanilor, arată că produc atrofie testiculară ireversibilă. Pretinzând însă că reacțiile negative asupra maimuțelor au fost mai puțin severe decât la șobolani și că s-ar putea să fie reversibile, în prezent ei au început să fie refolosiți, deoarece unii cercetători, inclusiv FAO, consideră că ingerarea unor doze moderate de până la 11 mg/kilocorp este admisibilă. Pentru industrie, avantajul folosirii ciclamaților este costul lor extrem de scăzut.

Se utilizează pentru băuturi răcoritoare, biscuiți și produse de patiserie, conserve de fructe, produse zaharoase.

**ZAHARINA (E954)** - are formula moleculară  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ , iar formula structurală:



Deoarece este greu solubilă în apă, pentru scopuri tehnologice se folosesc sărurile de sodiu, potasiu, calciu și amoniu. Gustul dulce se dezvoltă mai lent decât al altor îndulcitori, dar după atingerea intensității maxime, este destul de persistent. Principalul dezavantaj senzorial este gustul rezidual amar/metalic, care devine foarte pregnant la concentrații mari. Puterea de îndulcire variază în domeniul 200-500, în funcție de concentrația soluției de zaharoză în raport cu care se face comparația.

După ingerare, este excretată fără modificări, dar pot apărea unele acumulări în vezica urinară. Unii cercetători, au ajuns la concluzia că poate duce la apariția cancerului vezicii biliare și că este mutagenică. Ipoteze relativ recente sugerează că acestea, s-ar datora impurităților însoțitoare. Doza zilnică admisă pentru zaharină este de 5 mg/kilocorp, conform FAO.

Datorită bunei stabilități, este utilizabilă în aproape orice produs alimentar. Se folosește în special pentru băuturi răcoritoare, băuturi instant, produse pe bază de fructe, produse de patiserie, dulciuri, gumă de mestecat.

SUCRALOZA ( SPLENDA, **E955**) – este un derivat triclorurat în pozițiile 4; 1' și 6' al zaharozei. Se prezintă sub forma unei pulberi cristaline albe, fără miros, ușor solubilă în apă și alcool. Are stabilitate bună și este de 450 – 700 ori mai dulce decât zaharoza, dar gustul dulce este afectat de o componentă reziduală. Manifestă sinergie accentuată în prezența acesulfamului K și a ciclamaților. Conform studiilor efectuate până în prezent, nu prezintă toxicitate, nu se acumulează în organism și nu este metabolizată, aportul său energetic fiind nul (după unii cercetători afectează totuși timusul, glanda care este în legătură cu sistemul imunitar). Doza zilnică admisă este de 15 mg/kilocorp. Se folosește pentru băuturile nealcoolice, produsele lactate congelate, sucurile de fructe, gelatinele, guma de mestecat, salatele asortate.

POLIALCOOLII - sunt substanțe obținute prin hidrogenarea mono-, di- și oligoglucidelor provenite din amidon, zaharoză, zer: sorbitol (**E420**), manitol (**E421**), maltitol (**E965**), izomalt (**E953**), xilitol (**E967**), lactitol (**E966**). Se utilizează la guma de mestecat, produsele zaharoase și deserturi, sosuri, gemuri etc.

## **XI. SUBSTANȚE PENTRU REALIZAREA CULORII CĂRNII SĂRATE**

Culoarea roșie specifică pentru carne, este dată de pigmenții **mioglobina** și **hemoglobina**. **Mioglobina (Mb)** este o cromoproteidă localizată în **fibrele musculare roșii**, iar **hemoglobina (Hb)** este o cromoproteidă localizată în **eritrocitele sângelui**. Contribuția celor doi pigmenți la culoarea cărnii este egală, deoarece sunt caracterizați de coeficienți de extincție similari. Însă, concentrația lor în carne este diferită și depinde de tipul de animal și de tehnologia de prelucrare.

**Mioglobina** prezintă mai mulți derivați, dintre care, mai importanți din punctul de vedere al inginerului de industrie alimentară, sunt:

a) **derivații feroși** – au culoarea roșie; exemple:

- mioglobina redusă (deoximioglobina) (**Mb**), se formează în straturile profunde ale cărnii, unde presiunea oxigenului este mai mică de 0,1 mmHg și are culoarea **roșie-purpurie**;

- oximioglobina (**MbO<sub>2</sub>**), se formează la presiuni mari ale oxigenului și are culoarea **roșie-aprinsă**;

- nitrozmioglobina (**NOMb**), se formează prin acțiunea NaNO<sub>2</sub> asupra Mb în condiții de anaerobioză, sau prin reacția dintre metmioglobina (**MMb**) și azotit de sodiu, în prezența acidului ascorbic, compușilor sulfhidrici sau a reducătorilor nucleotidici. Are culoarea roșie deschisă. Derivații NO ai mioglobinei cu partea proteică (globina) denaturată, se numesc ferohemocromi, au culoarea roșu-aprins și sunt sensibili la fotooxidare;

- carboximioglobina (**COMb**) conferă culoare roșie, stabilă chiar și la denaturarea părții proteice, dar labilă la acțiunea luminii.

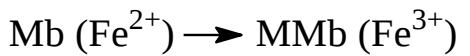
b) **derivații ferici**

- metmioglobina (**MMb**), în care al 6-lea ligand este apa (sau OH), are culoare **brună** și e incapabilă de a lega oxigenul;

- ferihemocromii, formați prin denaturarea **MMb**.

**Interconversiunea formelor feroase și ferice ale mioglobinei** este responsabilă de starea „dinamică” a culorii cărnii.

Reacția centrală este:



oxidarea necesitând reducerea altor specii de molecule. În cazul în care MbO<sub>2</sub> trece în MMb, avem de-a face cu o autooxidare și cel care se reduce este oxigenul. Pentru prevenirea autooxidării, este necesară menținerea cărnii la **presiuni foarte mari ale oxigenului**, sau dimpotrivă **foarte mici**. În condiții de refrigerare, carnea „respiră” (consumă oxigen) și prin ambalarea ei în filme impermeabile la oxigen, pigmentul cărnii se va găsi sub formă de Mb redusă. La deschiderea ambalajului culoarea va deveni roșu-aprins, prin formarea de oximioglobină. Însă, dacă carnea este menținută la presiuni ridicate ale oxigenului, atunci nivelul de Mb redusă va fi mic și autooxidarea va fi minimă. Pentru a controla autooxidarea se recomandă:

- **menținerea unui pH ridicat;**
- **prevenirea contaminării cu metale grele;**
- **depozitarea cărnii la temperaturi scăzute.**

La sărarea cărnii (umedă sau uscată), în funcție de concentrația de NaCl și de durata sărării, se obține o colorație brună-cenușie a țesutului muscular, datorită formării de metmioglobină, stabilizată apoi sub formă de ferihemocromi dacă este tratată termic.

Pentru menținerea culorii roșii se utilizează diverși aditivi cum ar fi: **azotații și azotiții de sodiu, glucono-δ-lactona, acidul ascorbic și sărurile sale, sorbatul de sodiu.**

**AZOTATUL DE SODIU (E251):** se prezintă sub formă de cristale incolor, transparente. Este un oxidant inodor, cu gust ușor amar, salin, stabil în mediu uscat, solubil în apă. Acesta nu are efect direct asupra culorii cărnii; servește ca sursă de azotit, transformarea având loc pe cale bacteriană (nitratoreductaze); la adăugarea azotatului (0,5g/kg amestec de sărare) se observă următoarele:

- imediat după adaos, carnea rămâne de culoare roșie aprinsă la suprafață și roșie purpurie în profunzime
- apare azotitul și ca urmare, se formează pigmentul de sărare, care în contact cu aerul este oxidat și devine cenușiu; într-un stadiu și mai avansat, carnea devine roșie și acidă;

- azotitul se consumă și drept urmare, nu mai are cum să acționeze asupra formării culorii;

- produsele, după tratament termic prezintă culoarea roșie închisă.

Azotații nu sunt considerați toxici în doze mici, fiind utilizați de foarte multă vreme ca diuretici. Sunt absorbiți rapid în intestinul subțire și excretați prin rinichi. În cantități mari, prezintă risc de reacții alergice, potențial cancerigen, produc dureri de cap, tulburări respiratorii, amețeală, hiperactivitate, hipertensiune.

**AZOTITUL DE SODIU (E250):** se prezintă sub formă de cristale albe, care în prezența aerului absorb apa și se oxidează lent în azotat; gustul este salin. Este solubil în apă, dar puțin solubil în alcool etilic. Adăugat în amestecul de sare, azotitul îndeplinește următoarele funcții:

- reacționează cu mioglobina, formând culoarea caracteristică cărnii sărate;

- contribuie la aroma cărnii;

- servește ca antioxidant blând, împiedicând apariția de gust și miros străin;

- servește ca agent antimicrobian.

Azotii prezintă atât toxicitate directă cât și indirectă. Toxicitatea directă se datorează puterii oxidante a azotizilor, în prezența cărora pigmentii heminici trec la forma met, prin oxidarea  $Fe^{2+}$  la  $Fe^{3+}$ . Hemoglobina sub forma met nu mai asigură transportul oxigenului, fapt ce conduce la moarte prin asfixiere. Dozele letale sunt de ordinul a câtorva grame pentru adulți și de 0,2 - 0,5g pentru copii. Efectul oxidant se manifestă și asupra citocromilor și ansamblului sistemului oxidoreducător al organismului, cât și sub aspectul carenței vitaminelor A și E. Toxicitatea indirectă a azotitului, se datorează participării acestuia la formarea de nitrozamine, substanțe cu acțiune cancerigenă dovedită pe animalele de experiență. Doza zilnică admisibilă = 0,2 mg/kilocorp.

În amestecurile de sare se adaugă ascorbați și alți aditivi de chelare.

**ACIDUL ASCORBIC și/sau SAREA DE SODIU al acestuia (E300, E301):** contribuie la transformarea completă a azotitului de sodiu în oxid de azot, reducându-se riscul formării de nitrozamine cu acțiune cancerigenă. În plus, au acțiune antioxidantă, antifungică și antilevurică și contribuie la formarea culorii.

**GLUCONO- $\delta$ -LACTONA (E575):** se prezintă sub formă de cristale albe, aproape fără miros, sau sub formă de pudră cristalină cu gust dulce, senzația finală de gust fiind cea acidă. Hidrolizează cu apă rece la acid gluconic, reacția mediului devenind slab acidă, favorabilă formării nitrozopigmenților. Glucono- $\delta$ -lactona are proprietăți reducătoare, contribuind la transformarea azotitului în monoxid de azot. În salamurile crude, utilizarea sa duce la acidifierea compoziției, eliminându-se riscul alterării; proteinele din compoziție se aduc mai rapid la punctul izoelectric, unde capacitatea de reținere a apei este minimă, ceea ce face ca procesul de uscare să fie scurtat; nu se cunosc efectele.

### **11.1. Substanțe formatoare de spumă, de stabilizare a spumei, de control a spumării și substanțe antispumante**

**Spuma = dispersie de bule de gaz într-o fază lichidă sau solidă.** Pentru realizarea spumelor și pentru menținerea stabilității lor, se utilizează **substanțe de spumare**, care îndeplinesc un dublu rol:

- micșorează tensiunea superficială a dizolvantului și măresc capacitatea de udare față de gaze;
- intră în alcătuirea membranelor protectoare ale bulelor de gaze, stabilizând în acest fel spuma formată.

Pentru a putea fi utilizate în industria alimentară, substanțele formatoare de spumă trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să fie solubile în apă și în soluții concentrate de zahăr (în unele cazuri);
- solubilitatea să se manifeste într-un domeniu larg de pH;
- să aibă capacitate mare de spumare;
- să fie eficientă într-un domeniu larg de temperatură;
- să fie acceptabile pentru industria alimentară;
- să aibă preț de cost redus.

### **11.2. Substanțe de spumare neproteice**

Extractul de ciun (decoctul); utilizat la fabricarea halviței, se obține din rădăcinile uscate de ciun alb sau roșu. Acestea au un conținut de 5-20%

saponine; saponinele au proprietatea de a forma cu apa spumă abundentă. Sunt toxice dacă sunt injectate intravenos, deoarece produc hemoliză (datorită capacității de fixare la interfață, ceea ce duce la micșorarea tensiunii superficiale a apei). Se folosește la prepararea halviței, în proporție de 0,03%.

Extractul de lemn dulce: conține o glicirizină cu gust dulce pronunțat (combinație a acidului glicirizic cu K și Ca), care prin agitare cu apă dă o spumă abundentă. În industria alimentară, extractul de lemn dulce se utilizează ca îndulcitor, ca aromatizant și ca spumant.

Emulgatorii: unii din emulgatorii folosiți în industria alimentară (cum ar fi monogliceridele distilate), asigură și stabilitatea spumelor formate; ei au fost prezentați anterior.

### **11.3. Substanțe de spumare proteice**

Agenții de spumare proteici sunt de natură vegetală sau animală și se utilizează ca atare, sau în stare modificată. Proteinele pentru spumare trebuie să fie solubile în faza apoasă, să scadă tensiunea interfacială. Ele trebuie să se concentreze la interfață unde se depliază, pentru a forma straturi adezive în jurul bulelor de aer, când acestea se formează. Straturile adezive trebuie să aibă o anumită vâscozitate, pentru a preveni ruperea spumei.

Stabilitatea spumelor proteice, este determinată de echilibrul care există între tendința polipeptidelor din stratul proteic de a se contopi în agregate intermoleculare pe de o parte, și de tendința de autoasociere excesivă, respectiv de migrare din nou în mediul apos, pe de altă parte.

Formarea și stabilitatea spumelor proteice este condiționată de:

- vâscozitatea stratului la suprafața bulelor de aer, care este determinată de denaturarea și asocierea proteinelor;
- concentrația proteinelor în stratul de la suprafața bulelor de aer;
- pH-ul fazei disperse;
- agenții tensioactivi suplimentari (alte proteine și polizaharide pot contribui la mărirea stabilității spumelor);
- prezența lipidelor care cauzează destabilizarea stratului proteic;
- agenții denaturanți.

Derivatele proteice din soia: pentru spumare se utilizează izolate, concentrate și făinuri, care au capacități de spumare diferite (izolatele sunt superioare). Înainte de utilizare, derivatele din soia trebuie tratate cu alcool, care îndepărtează lipidele polare, responsabile de reducerea capacității de spumare și micșorarea stabilității spumelor.

Albumina din lapte: la o concentrație de 11% are o capacitate de spumare comparabilă cu a gălbenușului de ou, dar spuma obținută este mai sensibilă. Dacă în mediul de dispersie se adaugă zahăr, capacitatea de spumare și stabilitatea spumei scad cu 50%.

Pe baza proteinelor din lapte, s-au realizat o serie de produse de spumare care înlocuiesc albușul de ou. Un kilogram de astfel de produs, obținut prin concentrarea laptelui degresat (până la 30% substanță uscată), prin adăugarea de hidroxid de calciu până la pH 9,8-10, repauzare timp de 3-4 ore și uscare prin pulverizare, poate echivala cu folosirea a 180-220 albușuri de ou.

Albușul de ou: are capacitate de spumare datorită proteinelor pe care le conține (în proporție de 10,5%); majoritatea proteinelor sunt solubile în apă.

Albușul proaspăt, are capacitate bună de spumare dacă baterea este blândă. În aceste condiții, ovomicina, care se găsește în albușul dens, se distribuie uniform în toată masa acestuia.

La depozitarea albușului timp de câteva ore la temperatura camerei, are loc o modificare a acestuia, care se reflectă și în modificarea capacității de spumare. De asemenea, la ouăle învechite, pH-ul albușului care în mod normal este 7-7,2 crește, până la pH aproximativ 9, datorită eliminării dioxidului de carbon. În aceste condiții albușul dens se lichefiază, datorită modificării proteinelor (ovomicina și lizozim-ul). În albuș, aceste două proteine se găsesc sub formă de complex, între ele stabilindu-se legături electrostatice. Prin creșterea pH-lui, complexul ovomicină-lizozim se desface și capacitatea de spumare scade.

Dacă albușul se acidifică prin fermentație lactică sau prin adaos de acid, se favorizează formarea complexului, deci capacitatea de spumare se îmbunătățește. Prin adaos de săruri de Na (în particular pirofosfat și hexametafosfat) în doze de 1%, se măresc densitatea spumei și stabilitatea acesteia.

Albușul lichid, uscat prin pulverizare, trebuie în prealabil tratat cu drojdii sau glucozoxidază, în vederea epuizării zaharurilor reducătoare, care micșorează stabilitatea la păstrarea albușului. Pentru utilizare și pentru a se realiza o suspensie coloidală, albușul pulbere se reconstituie (o parte albuș și 6 părți apă) și se menține timp de cel puțin 60 de minute în apă la 26°C.

#### **11.4. Proteine vegetale și animale, modificate**

Modificarea proteinelor prin deferite procedee (chimic, enzimatic sau mixt), se realizează cu scopul de a conferi acestora proprietăți funcționale superioare.

Astfel, modificarea chimică, studiată pe albuș de ou, gluten, cazeină, proteine din zer, miozină, proteine din soia etc., se realizează prin reacții de acilare. Ca agenți de acilare se utilizează anhidridele acetice și succinice, deoarece sunt ieftine și conduc la produși acilați cu proprietăți funcționale foarte bune. Ca urmare a acestor reacții, crește sarcina electrică negativă, se modifică conformația, crește capacitatea proteinei de a disocia în subunități (depliere) și deci de a forma filme interfaciale și de a se solubiliza.

Modificarea enzimatică a proteinelor se realizează cu ajutorul unor enzime care hidrolizează parțial proteinele, astfel că se măresc solubilitatea și proprietățile funcționale. S-au efectuat astfel de modificări la proteinele din pește, din carnea de vită, la cazeină, la proteinele din soia, folosindu-se enzime proteolitice: pepsină, papaină, ficină, tripsină, proteaze microbiene. Hidroliza trebuie condusă în anumiți parametri care se controlează riguros, în scopul obținerii de produse cu capacitate de spumare foarte bună. Astfel, se controlează pH-ul, temperatura, durata, concentrația substratului și a enzimei.

Modificarea mixtă a proteinelor este convenabilă, în sensul că se obțin produse având capacitatea de spumare mult mai mare. Astfel, dacă se realizează în prealabil o modificare chimică a proteinelor, se favorizează deplierea și proteina devine mai susceptibilă atacului enzimei. Invers, dacă se realizează mai întâi hidroliza enzimatică, se pun în libertate mai multe grupări reactive, necesare în etapele de modificare chimică.

Una dintre substanțele utilizate pe scară largă ca **stabilizator de spumă** este alginatul de propilenglicol. Acesta se prezintă sub formă de pulbere, de culoare ivory-deschis, lipsit de miros, ușor solubil în apă (cu care formează o soluție vâscoasă); se folosește sub formă de soluție 1,2%; se întrebuințează în procesul de obținere a berii.

Pentru **controlul spumării** la bere, unul din produsele utilizate este așa-numitul ASSAF-100 (Enzymes et Derivates), pulbere de culoare crem-cafenie deschis, solubilă în apă. Se folosește în cantitate de 1-4 g/hl must (obligatoriu nu trebuie adăugat odată cu drojdia folosită la fermentare). Prin folosirea acestui antispumant, se realizează următoarele: creșterea capacității utile a vasului de fermentare, o mai bună utilizare a hameiului, o mai ușoară curățire a vasului de fermentare, îmbunătățirea persistenței spumei în berea finită.

În categoria **substanțelor antispumante** intră polisorbații, sorbitanii, acizii grași sau uleiurile vegetale. Multe dintre acestea, au fost prezentate când s-a abordat capitolul "Emulgatori".

## **XII. IMITAȚII DE GRĂSIMI ȘI FIBRE ALIMENTARE**

### **12.1. Imitații de grăsimi**

Rolul grăsimilor care intră în compoziția unui produs finit alimentar, constă în: influențarea unor caracteristici fizice, reologice, chimice și senzoriale și creșterea valorii nutritive. În cazul produselor cu un conținut redus de grăsime, gusturile de sărat, dulce, acru, amar, devin mai evidente. Pe de altă parte, grăsimile, mai ales cele cu grad mare de saturare, au implicații majore în bolile cardiovasculare. De aceea, pe plan mondial s-au depus eforturi pentru obținerea de înlocuitori (imitații) de grăsime pe bază de proteine, polizaharide și grăsimi diferite de cele naturale.

#### **12.1.1. Imitații de grăsimi pe bază de proteine**

Au o utilizare foarte restrânsă, neputând fi utilizate la prăjire sau la produse ce urmează a fi prăjite, datorită faptului că la temperaturi ridicate, se produce denaturarea și coagularea proteinelor. În plus, pot lega anumite componente de aromă, ceea ce conduce la diminuarea aromei sau la apariția unor arome nedorite. Printre cele mai utilizate sunt proteinele serice și cazeina.

#### **12.1.2. Imitații de grăsimi pe bază de carbohidrați**

Aceste imitații pot fi realizate cu:

- amidonuri modificate, maltodextrine și dextrine;
- polidextroză;
- celuloză modificată și pectină;
- gume (în principal carageenani).

Imitațiile pe bază de carbohidrați, au proprietatea de a stabiliza cantități mari de apă în structura gelului, astfel că acesta capătă proprietăți lubrifiante și de curgere ca și grăsimile; măresc vâscozitatea și corpolența, dând senzația de catifelare și cremozitate în cavitatea bucală. Ele nu pot fi utilizate ca mediu de prăjire și datorită capacității de înglobare a unei mari cantități de apă, micșorează durata de păstrare a produselor în care se utilizează. Imitațiile bazate pe carbohidrați diminuează aroma produselor în care sunt folosite, în timp ce gumele nu influențează în mod negativ aroma. Particulele de amidon din imitația de grăsime trebuie să aibă

diametrul de aproximativ 2 $\mu$ m (obținute prin hidroliza acidă a amidonului nativ și „atriției mecanice”). Maltodextrinele și dextrinele, sunt hidrolizate de amidon cu grad de polimerizare mai mic de 20; în concentrații mari, contribuie la corpolența și vâscozitatea produsului în care se încorporează. Dacă gradul de polimerizare este mai mare, sau dacă se mărește cantitatea adăugată, se pot produce îmbrunări de tip Maillard, ceea ce nu constituie un defect în cazul pâinii, dar modifică culoarea în cazul folosirii la dresinguri pentru salate, sosuri, creme etc.

Polidextroza, este un polimer de condensare a glucozei, care conține și sorbitol și acid citric. Este utilizat în principal ca agent de îngroșare, dar poate fi folosit și ca imitație de grăsime în produse de panificație, băuturi, deserturi congelate și budinci.

Celuloza-gel sau celuloza microcristalină este forma nefibroasă a celulozei, la care pereții fibrelor au fost fragmentați fizic până la câțiva microni. Acestea, alături de pectină și unele gume (guma guar, guma locust, carageenani), sunt folosite pentru a da vâscozitate și cremozitate produselor în care se introduc.

### **12.1.3. Imitații pe bază de grăsimi**

Acestea, sunt cele mai asemănătoare grăsimilor naturale, prin proprietățile lor fizice și termice; în această categorie intră următoarele substanțe:

a) emulgatorii: au rolul de a îmbunătăți activitatea grăsimilor, prin menținerea acestora în stare emulsionată în toată masa produsului; includ: mono- și di-acil-gliceridele, stearoil-lactilații de sodiu, esterii diacetil-tartrici ai mono- și di-acil-gliceridelor, lecitina; mai pot fi menționate tri-acil-gliceridele cu lanț mediu (12 atomi de carbon), lipidele structurate (tri-acil-gliceride cu lanț mediu esterificate cu acizi grași, cu lanț lung capric, caprilic și behenic) și anumiți compuși sintetici acalorici: esterii ai acidului alchil-malonic și malonic cu alcooli grași, acid policarboxilic, poliesteri ai sucrozei, etc.)

b) avându-se în vedere faptul că producția de boabe de cacao nu asigură necesarul producției de ciocolată, pe plan mondial s-au obținut echivalenți de unt de cacao, fie din grăsimi vegetale (seul de Borneo, grăsimea de Maaber, uleiul de palm, de mango, de ilipe), fie din cele animale (seu de oaie); echivalenții se introduc în proporție de până la 50%.

Sunt fabricate și produse care pot substitui total untul de cacao; aceste produse, în special cele de tip lauric, prezintă o micșorare a punctului de topire și un domeniu larg de plasticitate; se obțin din ulei de cocos și de palmier, prin hidrogenare selectivă.

## 12.2. Fibre alimentare

**Nu există o definiție completă a acestora. A fost acceptată o definiție referitoare la rolul fiziologic al fibrelor alimentare, propusă de către Trowell (1985), conform căreia, fibrele alimentare „reprezintă un ansamblu de compuși, constituenți ai țesutului vegetal, care sunt în mod curent consumați de către oameni și care nu pot fi degradați de către enzimele digestive”.**

Ca urmare a acestei definiții, în categoria fibrelor intră numai componentele structurale vegetale de natură glucidică (celuloza, hemiceluloza, pentozani, pectina) sau neglucidică (lignina). Alți compuși nedigerabili (proteine structurate, amidon modificat etc.) nu intră în această categorie.

După structura chimică și sursa de fibră, acestea se clasifică astfel:

| Constituenți             | Fructe | Cereale | Legume |
|--------------------------|--------|---------|--------|
| Polizaharide, celuloză   | x      | x       | x      |
| Hemiceluloze:            |        |         |        |
| • xiloglucani            | x      | -       | x      |
| • glucuronoxilani        | x      | -       | -      |
| • glucuronoarabinoxilani | -      | x       | -      |
| • galactomonani          | -      | -       | x      |
| $\beta$ -8-glucani       | -      | x       | -      |
| Substanțe pectice        | x      | x       | x      |
| Alte substanțe:          |        |         |        |
| • lignină                | x      | x       | -      |
| • esterii fenolici       | -      | x       | -      |
| • proteine               | -      | x       | -      |
| • glicoproteine          | x      | -       | x      |

Fibrele alimentare au o serie de **proprietăți funcționale**:

a) Solubilitatea-insolubilitatea: majoritatea fibrelor alimentare utilizate sunt insolubile în apă. Aceasta, conferă produselor alimentare o textură „scăzută”, cu o senzație gustativă granulară (nisipoasă). Fibrele bogate în constituenți solubili dau texturi „lungi”, consistență vâscoasă, eventual gelificată (ex. fibrele de mere foarte fine).

Efectele utilizării fibrelor solubile și insolubile rezultă din următorul tabel:

| <b>Caracteristici</b>        | <b>Fibrele solubile</b>                           | <b>Fibrele insolubile</b>                                     |
|------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>efect fiziologic</b>      | hipocolesterolemic                                | tranzit intestinal                                            |
| <b>influență fiziologică</b> | absența zaharurilor                               | acțiune asupra diventicului (riscul cancerului de colon etc.) |
| <b>valoare energetică</b>    | redușă, dar dacă există, ele fermentează în colon | practic nulă                                                  |
| <b>valoare funcțională</b>   | conferă vâscozitate și textură uniformă           | absorbția apei, textură structurată                           |

b) Granulozitatea: importantă nutrițional, dar mai ales tehnologic. Fibrele fine (80-100 $\mu$ m) sau cele foarte fine (30-40 $\mu$ m), se pot utiliza ca ingrediente pentru produsele fluide sau semifluide, dacă se dorește obținerea unei texturi uniforme, negranulare. Când se dorește un produs cu o structură percepută senzorial ca „fibroasă”, se utilizează fibre mari (400 $\mu$ m - 2-3 mm). Nutrițional, sunt mai eficace fibrele cu dimensiuni mai mari.

c) Capacitatea de reținere a apei (prin adsorbție, absorbție și în proporție mai mică pe suprafața exterioară a matricei fibră-apă liberă): este de 2-8g/g fibră.

d) Vâscozitatea și gelifierea: se datorează componentelor solubile ale fibrelor ( $\beta$ -gluconi, pectine) și sunt importante din punct de vedere tehnologic și fiziologic.

e) Capacitatea fermentescibilă a fibrelor: se referă la degradarea lor în colon, sub acțiunea bacteriilor de fermentație (are importanță

nutrițională). Această proprietate este influențată de conținutul în fibre solubile (complet fermentescibile), ceea ce face ca fibrele extrase din fructe și legume sau tărațe de ovăz, să fie degradate în colon în proporție de 80%.

În alegerea unei fibre alimentare ca ingredient al unui produs, se au în vedere o serie de factori tehnologici, fiziologici, economici și de marketing.

### **Proprietăți fiziologice ale fibrelor alimentare**

Fibrele alimentare se utilizează ca ingrediente în numeroase tipuri de produse dietetice, ca urmare a rolului fiziologic pe care îl au; ele variază din punct de vedere compozițional în funcție de sursă, grad de maturare al acestora, iar în cadrul aceleiași surse, în funcție de procedeul de separare, concentrare și rafinare al fibrelor.

În funcție de sursa din care se extrag, fibrele pot fi:

#### **12.2.1. Fibre din cereale**

- tărața de grâu: este cea mai folosită datorită tradiției și a numeroaselor studii; prezintă dezavantaje datorită gustului, culorii și a încărcăturii microbiene mari, mai ales a fibrinei, care are efect asupra balanței minerale.

- tărața de ovăz: are un conținut de fibre mai mic decât al altor tipuri de tărațe, datorită conținutului mai ridicat în grăsimi, amidon și proteine, care sunt mai greu de separat din învelișul bobului de ovăz; se utilizează pe scară largă într-o serie de produse alimentare.

- tărața de orz: are conținut mare de fibre (în medie 85%) și este una din cele mai utile fibre cerealiere.

- tărața de orez: se obține prin decorticarea bobului de orez, are multe vitamine (B și E) și substanțe minerale. Ea trebuie stabilizată împotriva proceselor oxidative (are conținut mare în grăsimi) și a dezvoltării gustului de ranced, printr-un tratament termic uscat, realizat prin extrudare.

#### **12.2.2. Fibre din fructe**

Fructele, sunt surse de fibre solubile ce conțin hemiceluloză, pectine, gume. Datorită umidității și a conținutului mare în glucide digerabile,

utilizarea lor ridică unele probleme legate de deshidratare și de eliminare a unor componenți nedorți.

Proprietăți:

- calitate nutrițională mare, ca urmare a conținutului mare de fibre;
- aromă agreabilă;
- proprietăți funcționale bune: vâscozitate, gelificare cu formare de textură uniformă;

Exemple:

- fibrele de mere: cele mai utilizate (conținut mare de pectine);
- fibrele de citrice: au dezavantajul gustului amar (pentru cele extrase din coajă) și al prețului ridicat;
- fibrele de cacao: utilizate la ciocolată, în patiserie și cofetărie. Obținerea lor este dificilă datorită calității variabile a materiei prime, a calității bacteriologice, prezenței unor reziduuri chimice etc.

### **12.2.3. Fibre din legume**

• fibre de mazăre: au un grad mare de utilizare, datorită unei ridicate neutralități din punct de vedere al gustului și aspectului. În formă rafinată, fibra de mazăre conține până la 90% fibră totală. Comercial există 2 tipuri de fibre de mazăre: fibra externă, care provine din învelișul bobului și conține 85-90% celuloză și fibra internă, extrasă din cotiledoane, prin separarea fibrelor de alți constituenți (concentrația în fibre este mai mică 45-55%).

• fibre de soia: sunt fibre externe (extrase din înveliș), sau interne (extrase din bob).

• fibre de sfeclă: se obțin din borhot, după extragerea zahărului; au o concentrație mare în hemiceluloză și pectină (fibre solubile ce conferă proprietăți funcționale foarte utile, în special capacitatea de reținere a apei).

Principalele fibre alimentare comerciale sunt redate în tabelul următor:

| <b>Tip de fibră</b> | <b>Caracteristici principale</b>                                                                   | <b>Avantaje și utilizări</b>                                                                                                                                |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tărâțe de grâu      | produs tradițional nestandardizat, ce prezintă și unele dezavantaje                                | preț scăzut, utilizare curentă                                                                                                                              |
| Mazăre              | centrată în fibră sau nu, rafinată (cu sau fără gust de mazăre)                                    | gust neutru, culoare albă (rafinată); proprietăți funcționale ce depind de fibre; se pot obține fibre foarte fine                                           |
| Soia                | fibră externă<br>fibră internă                                                                     | cea externă are conținut mare de fibre solubile și funcționabilitate bună; cea internă are 2/3 fibre solubile, calitate bună gustativă și funcționabilitate |
| Ovăz                | fibre externe concentrate, fără fibre solubile<br>fibre interne cu conținut mare de fibre solubile | prezentare atractivă, hipocolesterolică (unică printre fibrele solubile)                                                                                    |
| Orz                 | cele mai bune fibre cerealiere disponibili din punct de vedere nutrițional                         | gust neutru, culoare alb-gălbuie, conținut mare de fibre, % mare de fibre solubile                                                                          |
| Porumb              | provine din învelișul bobului                                                                      | preț rezonabil                                                                                                                                              |
| Portocale           | gust și aspect plăcut                                                                              | aspect și gust aromatic pentru unele produse alimentare                                                                                                     |
| Mere                | gust și aspect atractiv pentru anumite produse, dar sunt foarte eterogene                          | gust foarte aromat, aspect, culoare, efect gelifiant pentru fibrele foarte fine                                                                             |
| Sfecla              | fibre bune pentru un produs alimentar cu gust și culoare neutre                                    | reținerea apei foarte bună, bine prezentate pe plan nutrițional                                                                                             |

### **XIII. SUBSTANȚE PENTRU MATURIZAREA FĂINII DE GRÂU ȘI CONDIȚIONAREA ALUATULUI**

Prin măcinarea grâului, se obțin făinuri cu diferite grade de extracție.

Consecințele măcinării sunt:

#### **NUTRIȚIONALE**

- se elimină glucidele nedigerabile, acidul fitic; aceasta determină ameliorarea digestibilității făinii;

- are loc o diminuare a calității proteinelor, datorită pierderii lizinei;

- se elimină germenii, ceea ce implică eliminarea acizilor grași nesaturați, cu consecințe asupra unei mai bune stabilități la depozitare; prin aceasta, se pierde însă și o sursă importantă de acizi grași esențiali și de vitamină E;

- sunt eliminate parțial unele substanțe nutritive valoroase (vitamine) și minerale (50-75%).

#### **TEHNOLOGICE**

- deteriorarea parțială a unui număr de granule de amidon, care devin mai accesibile amilazelor;

- deteriorarea pereților celulari, ceea ce favorizează contactul dintre enzime și substrat (lipaze);

- are loc o concentrare a proteinelor de rezervă în făină, rezultând o ameliorare a aptitudinii de panificare.

#### **13.1. Maturizarea făinii de grâu**

Este un proces biofizic complex, care se desfășoară lent, după măcinare, având drept scop îmbunătățirea însușirilor de panificație ale pâinii. O făină proaspăt măcinată determină obținerea unui aluat lipicios, neelastic și a unui produs finit cu volum redus, miez dens și coajă crăpată. Fenomenele ce au loc la maturare sunt:

- uniformizarea umidității;

- modificarea biochimică a principalelor componente (proteine, lipide, glucide), având ca rezultat îmbunătățirea însușirilor tehnologice ale proteinelor formatoare de gluten și creșterea acidității făinii;

- oxidarea acizilor grași nesaturați, a pigmentilor caracteristici, a grupărilor SH, cu implicații asupra proprietăților reologice ale aluatului și asupra culorii.

Factorii care influențează maturizarea făinii sunt:

- aerarea la depozitare;
- temperatura de depozitare (maturizarea este rapidă la 20-45°C);
- durata de păstrare.

Accelerarea maturizării făinii se poate face:

- pe cale fizică: prin aplicarea unui tratament termic la 80°C; este un procedeu greoi, cu influență negativă asupra enzimelor din făină;

- pe cale enzimatică: se face prin utilizarea unor enzime exogene din clasa oxidoreductazelor și hidrolazelor. Aceste enzime, favorizează: eliberarea de acizi grași nesaturați din lipidele făinii, oxidarea acizilor grași eliberați, cu formare de peroxizi, care întăresc glutenul și albesc făina, punerea în libertate a apei oxigenate, a oxigenului activ sau molecular, schimburile -SH / S-S, în vederea dezvoltării aluaturilor;

- pe cale chimică: se vizează ca prin utilizarea de substanțe chimice care trebuie să fie stabile în timp, să nu se mărească conținutul de cenușă al făinii, să nu fie toxice nici substanțele și nici produșii lor de degradare și să nu modifice valoarea nutritivă a produsului.

Printre aceste substanțe, cele mai importante sunt:

**DIOXIDUL DE CLOR (ClO<sub>2</sub>)**: în proporție de 30mg/kg făină (fără rezerve) și 50-70mg/kg făină în cazuri speciale, acționează asupra grupărilor -SH din proteine și din constituenții neproteici (glutation, cisteină), pe care le transformă în grupări S-S. Are o acțiune pozitivă asupra însușirilor reologice ale aluatului, care reține mai bine gazele la dospire, precum și asupra albirii făinii; efectul nedorit este diminuarea cu peste 50% a conținutului de tocoferoli.

**AZODICARBONAMIDA (ADA)**: se comercializează sub formă de premix (Maturag, Maturox) pe suport de amidon de porumb, în doze de 5-20mg/kg. Prin adăugarea ADA, glutenul devine mai elastic și mai puțin extensibil, pâinea are volum mai mare, iar textura miezului este mai bună; nu are efect distructiv asupra pigmentilor și nici asupra vitaminelor.

**PEROXIDUL DE ACETONĂ**: acesta crește rezistența aluatului la întindere și scade extensibilitatea lui, prin transformarea grupărilor - SH în grupări S-S, ceea ce îmbunătățește volumul, textura și porozitatea pâinii;

are și efect de albire a făinii și nu distruge vitaminele; se comercializează sub forma unui premix pe suport de amidon (Kenotox sau Keetox).

### **13.2. Condiționarea aluatului**

Condiționarea aluatului se face prin folosirea unor substanțe, care:

- produc întărirea proteinelor glutenice;
- au acțiune hidrolitică/oxidantă (preparate enzimatice și emulgatori);
- produc slăbirea proteinelor glutenice.

#### **Substanțe utilizate pentru întărirea glutenului**

Acestea determină oxidarea grupărilor –SH și stabilizarea punților -S-S- existente în acel moment. În urma frământării aluatului, ca urmare a acțiunii mecanice, are loc deplierea proteinelor globulare, iar grupările -S-S- intramoleculare, sunt transformate în grupări -S-S- intermoleculare. Ca urmare, glutenul devine mai rezistent și elastic, cu o capacitate redusă de a fi hidrolizat de proteaze. În prezența oxidanților, chiar și enzimele proteolitice sunt trecute într-o formă inactivă. Aceste transformări, conduc la îmbunătățirea capacității de reținere a gazelor și de menținere a formei aluatului, la creșterea volumului și a porozității pâinii, la deschiderea culorii miezului.

Doza de oxidant depinde de: calitatea făinii, gradul de extracție al acesteia, procedeul de preparare a aluatului și intensitatea acțiunii mecanice exercitate asupra acestuia. Ca oxidanți se folosesc:

KIO<sub>3</sub>: cristale incoloro sau pulbere cristalină de culoare albă; este inodor, solubil în apă și insolubil în alcool. Se utilizează în doze de 0,0075 părți greutate / 100 părți greutate făină. Acționează la un pH mai ridicat și produce un aluat mai uscat, cu proprietăți mecanice bune.

BrIO<sub>3</sub>: substanță cristalină sau granulară de culoare albă; este inodor, solubil în apă, greu solubil în alcool. Acționează mai lent și determină scăderea perioadei de fermentare; dă rezultate mai bune la scăderea pH-ului. La coacerea pâinii se transformă în bromură și ca atare, este toxic. Se admite tratarea făinii fără rezerve, cu doze de 0-20mg/kg și cu rezerve, cu doze de 20-75mg/kg.

PEROXIDUL DE CALCIU: pulbere albă care se descompune prin încălzire; insolubil în apă dar solubil în soluții acide, când formează apă

oxigenată; este eficient în reducerea adezivității aluatului; doza optimă este de 0,004%.

**ACIDUL ASCORBIC:** acționează oxidativ, îmbunătățind în prezența oxigenului reologia aluatului; are însă efect negativ în cazul făinurilor puternice. Se introduce sub formă de soluție, de exemplu dizolvat în suspensia de drojdie, sau în soluția de sare în doze de 0,001 și 0,005 față de făină. Alături de acidul izoascorbic, este eficient la prelucrarea făinurilor de grâu încolțit, deoarece se reduce activitatea amilazelor de 1,5ori.

**PERSULFATUL DE AMONIU:** se prezintă sub formă de cristale incolore sau pulbere albă; este higroscopic, inodor, solubil în apă, puțin solubil în alcool etilic. Este utilizat și ca antioxidant, acționând și ca agent de albire, ca dezodorizant și decolorant al uleiurilor și grăsimilor.

### **Condiționarea aluatului prin folosirea de preparate enzimatice și emulgatori**

Se utilizează:

- proteaze, pentru scurtarea duratei de frământare;
- pentozaharoze, pentru hidroliza pentozanilor solubili și insolubili, cu efect asupra reologiei aluatului și a calităților senzoriale;
- lipaze, pentru creșterea cantității de mono- și digliceride, cu rol de emulgator, prin hidroliza parțială a lipidelor.

### **Substanțe care produc „slăbirea” glutenului**

Acestea sunt substanțe reducătoare (sulfitul și metabisulfitul de sodiu, dioxidul de sulf, cisteina, enzimele proteolitice), care reduc punțile -S-S- la grupări -SH, diminuând coeziunea rețelei glutenice, făcând ca proteinele făinii să fie mai ușor atacabile de enzimele proteolitice. Substanțele reducătoare, acționează asupra enzimelor proteolitice sensibile la reducători, pe care le trec din formă oxidată, inactivă, în formă redusă, activă. Astfel, aluatul devine mai puțin tenace, cu rezistență mai mică la presiunea gazelor de fermentare, permițând obținerea de produse cu volum mărit.

## **13.3. Substanțe de afânare**

La fabricarea unor produse făinoase și de patiserie (biscuiți, grisine, turtă dulce, vafe etc.), aluatul trebuie să fie în prealabil afânat, sau afânarea să se producă în timpul coacerii.

Afânarea se poate realiza:

- pe cale mecanică: se aplică la produsele cu un conținut mare de grăsimi și zahăr, și se realizează prin batere, până la starea de spumă;
- pe cale biologică: prin fermentarea aluatului cu drojdie de panificație, care metabolizează zaharurile fermentescibile, cu producere de alcool etilic și dioxid de carbon, în condițiile înmulțirii lor (25-28°C);
- pe cale chimică: cu substanțe numite afânători, care acționează singuri sau în combinație cu substanțe de acidulare. Acești agenți, trebuie să producă o cantitate mare de gaze pentru o masă minimă, să nu fie toxici, viteza reacției să fie controlată, să-și păstreze calitatea și în condiții diverse de păstrare, să fie ieftini și economici.

Principalii afânători sunt: bicarbonatul de sodiu, carbonatul și bicarbonatul de amoniu; ei produc afânarea prin dioxidul de carbon eliberat în timpul coacerii aluatului, respectiv dioxid de carbon și amoniac. Afânătorii cu amoniac se recomandă pentru produsele subțiri (biscuiți, vafe), care încălzindu-se la temperatura de coacere, nu mențin în masa lor amoniacul; se recomandă și în produse cu un conținut mic de apă.

Cantitatea de dioxid de carbon produsă de substanțele de afânare, crește în prezența unor substanțe acide (acid tartric, citric, glucono- $\delta$ -lactonă). Afânătorii trebuie să fie solizi la temperatura camerei, economici, ușor de manipulat și să nu aibă efect asupra glutenului.

Cei mai utilizați sunt: acidul tartric, fosfatul monocalcic, dicalcic, fosfatul de aluminiu și sodiu hidratat sau anhidru, tartratul acid de potasiu, sulfatul de aluminiu și sodiu etc.

Se pot utiliza și amestecuri de substanțe de afânare, care trebuie să pună în libertate cel puțin 12% CO<sub>2</sub>. Un exemplu de astfel de amestec este: bicarbonat de sodiu + fosfat monocalcic + amidon de porumb + pirofosfat acid de sodiu + lactat de calciu, în diferite proporții.

## **XIV. ALTERNATIVE PENTRU ADITIVII DE SINTEZĂ**

### **14.1. Conservanți naturali. Antioxidanți prezenți în alimente**

#### **Bioflavonele:**

Sunt cunoscute mai ales ca vitamina C<sub>2</sub>, P, sau flavone (vezi cursul 3). Acțiunea lor este fie directă, de inhibare a radicalilor liberi, fie indirectă, prin protecția sau regenerarea antioxidantilor primari. Sunt substanțe potențatoare, de efect, pentru minerale și vitamine (mărind efectul acestora de la 20 la 200 de ori). Au fost descoperite de către Albert Szent-Gyorgyi.

Cele mai cunoscute bioflavonoide sunt: quercetina, rutina, hesperidina, naringina.

O sursă importantă de bioflavone o reprezintă plantele și produsele derivate, astfel că, prin acești compuși biologic activi, ele pot interveni eficient în conservarea lipidelor. Se găsesc în multe fructe (coajile de mere și pere, citrice, fructele care au culori intense) și verdețuri. Bioflavonoidele diferă de la fruct la fruct, de la frunză la frunză.

Dintre efectele benefice ale flavonoidelor, amintim:

- cresc rezistența capilarelor, reglându-le permeabilitatea; împiedică formarea de varice;
- au efect tonic cardiac; anti-aterosclerotic și anti-trombotic;
- sunt esențiale pentru protecția vitaminei C;
- au activitate antivirală și anticancerigenă;
- au efect antiinflamator moderat și desensibilizant (maladii alergice și astm bronșic);
- tulburările de natură aterosclerotică ale vaselor urechii interne de care suferă diabeticii, par să răspundă tratamentului combinat: vitamină C + bioflavonoide;
- administrate împreună cu vitamina C, prezintă efecte benefice în tratamentul distrofiei musculare și al depresiei cronice;
- bioflavonoidele din **afine** sunt eficiente în tratarea unor tulburări de vedere, putând ameliora vederea crepusculară, reducând fenomenele de neacomodare la întuneric; se opun degenerărilor retiniene de origine hipertensivă, diabetică și miopiei evolutive;

- rănilor se vindecă mai repede și fără cicatrici;
- preîntâmpină ridarea și îmbătrânirea pielii, menținându-i elasticitatea și tinerețea;
- carența de bioflavonoide este asemănătoare carenței de vitamină C: pierderi de sânge, fragilitate capilară, hematoame; carența constituie un factor predispozant pentru reumatism.

Inhibitorii acțiunii bioflavonelor (antagoniști) sunt: fumatul, stresul, antiinflamatoarele steroidiene și nesteroidiene, antibioticele, cafeaua;

Absorbția bioflavonoidelor este facilitată de: vitamina C, calciul și magneziul.

### Catechinele

Sunt eficiente ca antioxidanți (mai ales în emulsii de tip ulei în apă), efectul lor depinzând de natura mediului de reacție (vezi cursul 3). Catechinele din **ceai verde**, sunt mai bine absorbite decât cele din fructe și se găsesc în cantitate mult mai mare decât în ceaiul negru. În unele cazuri (în prezența de cupru liber), catechinele, își pierd în totalitate sau parțial capacitățile antioxidante, devenind chiar promotori ai oxidării. De aceea, este ecomandat ca antioxidanții în general și catechinele în special, **să nu fie ținute în contact cu metale**.

### Picnogenolii

Au o denumire generică mai corectă decât “picnogenolul”, deoarece definește un grup de substanțe înrudite (și nu una singură), cu efecte sinergice, înmănunchiate.

- aparțin familiei chimice a polifenolilor, clasa flavonoide; este un complex de substanțe (proantocianine): acidul cafeic, ferulic, fenolic, catechina, epicatechina etc.;

- surse: semințele de struguri, extractul de pin, scoarța de salcie, aloe vera, ceaiul verde, unele fructe și verdețuri;

- au o capacitate de peste 30 de ori mai mare comparativ cu vitaminele A, C și E la un loc, în combaterea radicalilor liberi, în menținerea integrității membranelor celulare a ADN-ului, împiedicând peroxidarea lipidică;

- au efect antioxidant față de ionul superoxid, inhibând și enzima generatoare a acestui RL (xantin-oxidaza);

- contribuie la reglarea tonusului muscular al arterelor;

- participă la sinteza lichidului biliar și la eliminarea bilei din vezica biliară (efect coleretic-colecistokinetic).

#### Resveratrolul:

Este unul dintre cei mai valoroși antioxidanți naturali și ar trebui utilizat, nu numai pentru capacitatea sa antioxidant-conservantă, ci mai ales pentru efectele sale terapeutice.

Cea mai bogată sursă este coaja (pieleț) de strugure (conține mai mult decât dublul oricărei alte surse identificate).

- În general, se găsește în fructele de culoare violet -neagră (dar nu numai), în: sucul de struguri negri, sâmburii de struguri, dude, mure, coacăze, prune, afine, dar și în varza de Bruxelles (care poate fi consumată și fiartă), în fragi, alune.

- Are un efect direct de distrugere tumorală (blochează formarea de vase de sânge în jurul tumorii, dar și metastazarea celulelor maligne).

- Conferă o protecție deosebită materialului genetic (ADN), ferindu-l de mutații.

- Are un potențial anti-oxidant de 50 de ori superior vitaminelor C și E, la un loc.

- Este de 10-20ori mai puternic decât vitamina E în protecția anti-oxidativă a colesterolului (LDL).

- Scade nivelul sangvin al colesterolului total și al trigliceridelor.

- Este un vasodilatator arterial.

- Se opune expansiunii fibroase a cicatricei post-infarct miocardic.

- Încă din 1985, se știe că are capacitatea de a inhiba agregarea plachetară indusă de trombină și ADP (Kimura) => efect anti-trombotic.

- Are efecte anti-SIDA, antivirale (virusurile hepatice, dar nu numai!), antialergice (inhibând eliberarea histaminei), antibacteriene și antiinflamatoare.

- Mărește elasticitatea articulațiilor, stimulând sinteza fibrelor de collagen (are și rol cosmetic).

- Preîntâmpină ridarea și îmbătrânirea pielii, menținându-i elasticitatea și tinerețea.

- Are efect protectiv față de boala Alzheimer.

- Există studii încurajatoare referitoare la potențialul său terapeutic privind și alte boli neuro-degenerative.

- Resveratrolul poate reduce dezvoltarea melanomului malign și poate micșora nivelul colesterolului total sangvin.

- Mărește durata de viață și potențialul reproductiv (la animalele de experiență pe care a fost testat, s-au înregistrat creșteri semnificative, cu 15-30%).

- Previne și combate eficient osteoporoza.

### Licopenul

Este unul din pigmenții din clasa carotenoidelor, responsabil de culoarea caracteristică a roșiilor; este unul din cei mai eficienți antioxidanți naturali. S-a demonstrat că procesarea termică a sucului de roșii, mărește capacitatea de adsorbție a licopenului ca nutrient. Este singurul anti-oxidant a cărui cantitate crește de circa 4-6 ori prin fierbere ! (bulionul/pasta de roșii).

- Licopenul îl întâlnim în aproape orice aliment de culoare roșie: tomate, căpșuni, grape-fruit roșu, ardei iute și capia, gogoșari, dar și-n struguri, ulei de cătină.

- Cea mai mare cantitate de licopen se găsește în tomate (300-400mg/kg); pentru calitățile cromatice, gustative și medicinale ale tomatelor, italienii le-au denumit „pomo d'oro“ (măr de aur), iar germanii „paradiesapfel“ (măr al paradisului).

- Datorită conservatorismului prost înțeles și aplicat, tomatele au fost introduse și cultivate la noi în țară pe scară largă, abia în urmă cu un secol!

- Uleiul de măsline amplifică substanțial absorbția licopenului; prezintă biodisponibilitate și efect antioxidant scăzut în medii apoase, în timp ce mediile lipidice îl fac puternic reactiv și biodisponibil.

- Licopenul modifică profilul acizilor grași din plasma umană.

- La concentrații relativ scăzute de licopen, acesta are efecte antioxidante în protecția celulelor, a membranelor celulare și ADN.

- Are o capacitate anti-oxidantă de 10 ori mai puternică comparativ cu vitamina E.

- Este o substanță cu efecte anti-tumorale.

- Reduce semnificativ riscul aterosclerozei (incidența infarctului miocardic scade cu 20-50%, la persoanele ce consumă frecvent fructe și legume bogate în licopen) și procesele de îmbătrânire celulară.

- Alături de vitaminele C și E, previne degenerescenta maculară a retinei și diminuează riscul de cataractă cu 50%.

- În consumul de licopen, se pun speranțe mari pentru prevenirea bolilor neoplazice, degenerative și a maladiei Alzheimer.

#### Luteina

Se găsește abundant în broccoli, spanac și gălbenuș de ou; este antioxidant, dar și bioconservant; este un alt membru al familiei carotenoizilor (“lutheus” = galben).

Surse de luteină: loboda, salata, spanacul, dovleacul galben, reventul, prazul, mazărea, vegetalele verzi și orice fruct sau legumă care are culori intense.

Se fixează în mod special la nivelul retinei, în special a maculei (pata galbenă) și la nivelul cristalinului.

- Cercetările privind degenerarea maculei la vârste înaintate, au dovedit rolul protector important al luteinei (6 mg/zi luteină timp de 6 luni, scade incidența degenerării maculei cu 43%).

- Există posibilitatea prevenirii cataractei prin utilizarea de AO, dar mai ales prin luteină (scade la 1/3 riscul apariției acesteia).

- La diabetici și hipertensivi, protecția prin luteină este excepțională la nivelul arterelor retiniene.

- Efectul antioxidant al luteinei, se manifestă nu numai la nivelul aparatului vizual, dar și la nivelul altor organe, precum și în cadrul unor lanțuri metabolice, putând fi utilizată cu rezultate bune de către toți cei cărora li s-a recomandat consumul de AO (pentru prevenirea bolilor cardiovasculare, cancerului prostatic etc.).

- Oxidarea grăsimilor este inhibată în cea mai mare măsură de luteină, cu consecințe deosebite în serul sangvin și la nivelul ochiului; scade colesterolul sangvin.

- Efectul luteinei este amplificat de licopen.

Zeaxantina: se găsește preponderent în boabele de porumb, cărora le imprimă o culoare portocalie.

Surse: ardei roșii, mango, portocale, spanac, gălbenuș de ou (în general însoțește  $\beta$ -carotenul).

Previne degenerescenta maculară a retinei și cataracta, alături de luteină (în special datorită capacității de a filtra lumina ultravioletă și cea albastră).

Cantaxantina: are culoarea roșie intensă.

Surse: ciupercile comestibile, păstravul, creveții și crustaceele.

Este un colorant alimentar, cu termostabilitate ridicată și nu este fotosensibil.

Apocarotenalul: imprimă culoarea portocalie spre roșu a alimentelor.

Surse: citrice (în special mandarine), legume verzi (în special spanac) și țesutul animal.

Este o provitamină A ca și  $\beta$ -carotenul; are jumătate din activitatea vitaminei A și a  $\beta$ -carotenului.

Acidul- $\alpha$ -apo-8-carotenal:

Nuanțele de culoare obținute de esterul acidului apocarotenal din alimente, sunt de la galben-lămâie până la galben-orange.

Surse: este larg răspândit în natură, în special în plante, cum ar fi: citricele, legumele verzi, lucerna, dar și gălbenușul de ou.

În organismul uman este parțial convertit în vitamina A.

Rubixantina se găsește în fructele de măceșe.

Citraurina este de culoare galbenă și se găsește în fructele citrice.

$\beta$ -carotenul, care se găsește în morcovi, este de asemenea foarte important în special ca precursor al vitaminei A (a fost detaliat în cursul 3).

Sulforafanul

Izotiocianat, prezent din abundență în vegetalele aparținând familiei crucifere, ceai verde, ceapă.

Este un antioxidant puternic mai puțin studiat, cu următoarele efecte terapeutice:

- capabil de distrugere tumorală directă;
- imunostimulator;
- efecte antiinflamatoare;
- hepatoprotector și detoxifiant.

Indol-3-carbinolul: prezent mai ales în vegetalele crucifere; împiedică dezvoltarea tumorală malignă.

Capsaicina

Se găsește și se extrage din ardeiul iute și capia.

Este o substanță puternic iritantă pentru mucoase (uneori și pentru tegumente); i s-au descoperit proprietăți anti-tumorale gastrice.

Acidul elagic: surse: struguri, căpșuni și cireșe; este capabil să neutralizeze acțiunea substanțelor pro-carcinogene.

**Sulfidele:** surse: usturoi, ceapă, praz; inhibă creșterea tumorală, fiind și captatori excepționali ai RL.

**(Tri-) terpenele:** surse : crucifere, cereale integrale și citrice; inhibă multiplicările rapide ale celulelor tumorale.

## **14.2. Enzime cu rol de antioxidanți-conservanți**

Unele **enzime** provenite din plante, în special din grâne încolțite, semințe și legume, cum ar fi: superoxid dismutaza, catalaza, glutatión peroxidaza și metionin reductaza, pot fi utilizate drept antioxidanți-conservanți; acestea prezintă și avantajul că sunt hipoalergenice.

### **Superoxid dismutaza (SOD)**

Se numără printre cei mai puternici AO cunoscuți. Știați că după vârsta de 25 de ani producția de SOD scade, fiecare organ micșorându-se din punct de vedere geometric și al densității sale (creierul unei persoane de 80 de ani este cu 30% mai mic decât la 25 de ani)?

- SOD este produs în sânge de către gena M (Matusalemică) în prezența Mn, Zn și Cu.

- SOD există sub mai multe forme: cu Zn și Cu (intracitoplasmatic), cu Mn (în matricea mitocondrială) și cu Fe (în bacterii și în plante).

- Surse alimentare: pulberea (sucul) de orz verde, pepenele galben (rezistente la pasajul gastric).

- SOD catalizează distrugerea anionului  $O_2^-$ , cu o rată de 10.000 de ori mai mare decât rata spontană de dismutare la pH fiziologic, determinând astfel anularea respingerii electrostatice dintre anionii superoxid.

- Cea mai cunoscută enzimă este CuZnSOD aflată în hematii; este compusă dintr-o aglomerare de aminoacizi, în care atomii de Cu și Zn sunt chelați în comun, prin ciclul imidazol al HYS. SOD; este alcătuită din 2 subunități identice, nelegate covalent, conținând 2Zn și 2Cu, pentru o masă moleculară de 33.000.

- La mamifere, există și o a doua SOD ce conține 2-4 atomi de Mn/moleculă, la o masă moleculară de 80.000, compusă din 4 subunități. Dacă primele două SOD au o localizare strict intracelulară, coexistând în aceeași celulă, există o altă dismutază extracelulară, ce se află în spațiul interstițial, mai ales în cel pulmonar și care conține 4Cu și 4Zn.

SOD este valoroasă și datorită următoarelor aspecte:

- Are proprietăți anti-tumorale de excepție.
- Tumorile de la nivelul unor organe interne, supuse tratamentului cu antibiotice antraciclinice, își măresc conținutul în SOD, deoarece aceste medicamente acționează prin eliberarea de  $O_2^-$  și  $H_2O_2$ .
- Stimulează creșterea/regenerarea părului și previne apariția calviției androgenice, interferând cu reacția imunologică din jurul foliculului pilos.
- Utilizarea terapeutică a SOD: cataractă, displazie bronhopulmonară, intoxicații chimice, artrita reumatoidă, efecte secundare ale tratamentului radioterapic sau cu citostatice.

### **Glutation peroxidaza**

Din punct de vedere chimic, glutatunul este un tripeptid ( $\gamma$ -glutamil-cisteinil-glicina).

Împreună cu seleniul (Se), formează enzima glutatun-peroxidaza, care are deasemenea un puternic efect AO.

A fost descoperită și o altă formă de Glutacion (peroxidază) care nu conține Se în centrul activ, și având o specificitate mai mică față de diverse substraturi organice.

S-a constatat că în cazul unui deficit de Se, apar leziuni ale endoteliului unor vase, printre care și aorta, cât și tulburări ale agregării trombocitare, prin dereglarea biosintezei prostaciclinelor.

Surse de Glutacion exogen: avocado, pepene verde, sparanghel, grape-fruit, cartof, tomate, portocale, pepene galben, morcovi, spanac, piersici. La prepararea termică sau la simpla încălzire a surselor alimentare de glutacion, acesta este distrus complet.

Efectele sale sunt potențate de antocianine. Activitatea enzimei se completează cu cea a catalazei.

Intracelular, Glutacionul este localizat în mitocondrii și peroxizomi împreună cu catalaza, iar în citoplasmă este cuplat cu SOD. În acest fel, prin cuplajul a două enzime și a unor AO neenzimatici, se asigură atât protecția structurilor subcelulare, dar și reglarea activării  $O_2$ , evitându-se formarea radicalului  $OH^-$ .

Comparativ cu SOD și catalaza, care se găsesc în cantități relativ mari în celule, dar în general constante, Glutacionul, deși prezent în toate țesuturile, este indus enzimatic, cantitatea fiind variabilă. Acest fapt a fost constatat în plămânii și hematiile fumătorilor, deoarece se cunoaște faptul

că fumul de țigară conține mari cantități de RL, oxizi de azot și hidroperoxizi, ce acționează ca substrat.

Printre efectele benefice ale acestei enzime amitim:

- Poate recicla vitamina C, potențându-i efectele.
- Este mai eficace decât vitamina C în ameliorarea biodisponibilității Fe, menținându-l cât mai mult posibil în starea de oxidare +2, opunându-se efectelor substanțelor methemoglobinizante.

- Protejează celulele, țesuturile și organele, reușind să le mențină tinere.

- Combate procesele de îmbătrânire la 2 niveluri: sistem circulator și tub digestiv.

- Substanță anti-tumorală (distrugere tumorală directă): pulmonar, colo-rectal, vezică urinară, prostată.

- Substanță anti-SIDA majoră (inhibă replicarea HIV de 10 ori).

- Posedă o mare capacitate kelatoare, determinând eliminarea metalelor grele și toxice din organism: Pb, Hg, Cd, Al.

- Ajută la regenerarea ficatului și prevenirea alterărilor provocate de către consumul excesiv de alcool; scade frecvența hepatitei B și a cancerului hepatic.

- **Neutralizează** efectele toxice ale: nitriților, nitraților, derivaților benzenului, toluenului, anilinei.

- Ameliorează utilizarea de către organism a cisteinei și cistinei.

- Inhibă parțial sau total efectele dăunătoare apărute ca urmare a expunerii la nivele înalte de radiații, chimioterapie sau raze X.

- Elimină RL care se formează în urma peroxidării lipidice, ce pot cauza ruptura membranelor celulare (cu impact negativ ulterior asupra materialului genetic).

- Elimină grăsimile oxidate din alimentele ingerate, blocându-le efectele ulterioare potențial dăunătoare.

- Împiedică RL să se lege de proteinele fibroase ale corpului, evitând astfel întărirea și scurtarea collagenului (menținând astfel elasticitatea tegumentelor și a arterelor); astfel, menține tinerețea sistemului circulator.

- Acumularea formei oxidate a glutationului, GSSG; este un indicator al stresului oxidativ la nivel celular.

- Glutathionul intervine ca reglator în biosinteza prostaglandinelor, prin inhibarea lipooxigenazei.

- Stimulator al sistemul imunitar.
- Protejează de efectele dăunătoare ale fumatului, alături de alți AO.
- Studiile, i-au demonstrat efectele benefice și în diabet.
- Previne degenerarea maculară.

*Odată cu trecerea anilor, nivelul Glutathionului sangvin se reduce și devenim în mare măsură, dependenți de sursele exogene de AO, atât pentru reciclarea AO endogeni, dar mai ales pentru anti-oxidarea ca atare.*

### **Catalaza**

Este o enzimă prezentă la toate organismele vii, care descompune  $H_2O_2$  în  $H_2O$  și  $O_2$ , protejând astfel celulele în fața agresiunii  $H_2O_2$  și a peroxizilor. Se folosește și drept conservant, în amestec cu alte preparate enzimatice (vezi cursul 3).

Este o proteină conjugată cu 4 molecule de protoporfirină IX și 4 atomi de Fe.

Cantitatea mare de catalază din ficat și hematii (fiind mai ales localizată în mitocondrii și peroxizomi), justifică implicarea ei în procese unde se produc cantități crescute de  $H_2O_2$ . Formarea  $H_2O_2$  este foarte riguros controlată în organism, pentru descompunerea acesteia acționând trei enzime: catalaza, glutathion peroxidaza și peroxidazele. Așa se explică, de ce în deficite congenitale ale uneia dintre ele, persoanele respective nu au prea mult de suferit. Acest deficit devine decelabil clinic, în condiții de stres oxidativ, infecții, când se produc afte sau ulcerații în cavitatea bucală, din cauza dezvoltării unor bacterii ce secretă multă  $H_2O_2$ , capacitatea antioxidantă enzimatică fiind depășită.

Se pare că, în afara acțiunii sale asupra apei oxigenate, ea are o activitate peroxidazică (oxidează corpurile prin oxigenul eliberat).

Favorizează cicatrizarea normală, producerea de fibroblaste, cât și revascularizația.

Catalaza este una dintre cele mai rapide enzime cunoscute: fiecare moleculă de enzimă poate descompune milioane de molecule de  $H_2O_2$  pe secundă!

### **14.3. Conservanți cu acțiune antimicrobiană - alternative pentru E-uri**

#### **14.3.1. Producția reacției Maillard**

Reacțiile Maillard (RM), sunt acele reacții dintre gruparea amino a unor compuși (ex. aminoacizii liberi sau legați în proteine) și compușii conținând grupări reducătoare (ex. zaharurile reducătoare). Ele sunt reacții comune și apar în timpul tratamentelor termice, în alimentele bogate în zaharuri reducătoare și aminoacizi, iar rezultatul lor poate fi brunificarea neenzimatică a produsului, însoțite de modificări de aromă, culoare, proprietăți funcționale și valoare nutritivă ale alimentelor. Numeroase procese din industria alimentară se bazează pe controlul brunificării neenzimatice: producția de caramel, obținerea ciocolatei, fabricarea pâinii, toastarea cafelei. În bucătăria casnică, reacția este adeseori dorită, pentru a produce culoare și aromă produselor preparate.

Conform unor referințe bibliografice, pe lângă proprietățile **antioxidante**, producția reacției Maillard (PRM) pot acționa și pentru stoparea acțiunii unor microorganisme. Deși până în prezent, s-a dovedit efectul inhibitor al PRM asupra activității enzimatică (proteolizele și brunificarea enzimatică), rezultatele cercetărilor privind efectul PRM asupra **microorganismelor** sunt contradictorii: în unele cazuri s-a dovedit efectul inhibitor, iar în altele, efectul stimulator. Stecchini și colaboratorii săi (1991) au investigat activitatea PRM împotriva microorganismelor care degradează alimentele, incluzând *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella typhimurium* și *Aeromonas hydrophila*. Efectul inhibitor al PRM asupra creșterii microorganismelor, depinde de tipul produșilor de reacție, pH, temperatura de reacție, concentrația acestor produși și de tipul bacteriilor testate. După rezultatele obținute de Stecchini și colaboratorii săi (1993), este posibil ca produșii obținuți în prima parte a RM să ajute la dezvoltarea microorganismelor, în timp ce produșii de reacție obținuți în a doua parte a reacției, să aibă un efect inhibitor asupra dezvoltării microorganismelor.

Cercetări efectuate de Nicoli și colaboratorii săi (1991), evidențiază faptul că PRM au efecte care duc la mărirea conservabilității produselor alimentare și de inhibare puternică a proceselor de **brunificare** enzimatică.

Deocamdată, sunt contradictorii și rezultatele care s-au obținut în legătură cu efectele toxicologice și mutagenice ale PRM.

În prezent, este folosit drept colorant un produs al reacțiilor Maillard, bine “garnisit” cu diferite adausuri și arome:

**CARAMELUL (E150):** este un colorant maroniu, obținut prin încălzirea până la topire a zahărului, glucozei solide, sau a siropului de glucoză cu adaos de cantități mici de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_3$ . Se prezintă ca o masă solidă, higroscopică, ce se solubilizează într-o cantitate redusă de apă, obținându-se un lichid siropos.

Se obține în principal din trestie de zahăr, sfeclă de zahăr, dar și din amidon de porumb modificat genetic.

Posibil să producă: modificări genetice, scăderea numărului celulelor albe, distrugerii ale vitaminei B6.

Este folosit la bere, pâine neagră, ciocolată, biscuiți, brandy, dulciuri, deserturi asortate, checuri, specialități marine, tablete de glucoză, înghețată, deserturi, lactate, murături, sosuri, băuturi dulci (coca-cola), oțet, vin și whisky.

#### **14.3.2. Conservanți antiseptici naturali**

Numeroase ierburi și plante din flora spontană, au fost utilizate de mii de ani pentru calitățile terapeutice, aromatice și în același timp, pentru activitatea antimicrobiană a unor compuși obținuți din aceste plante. În multe cazuri, aceste substanțe antimicrobiene numite și **“green chemicals”**, sunt implicate în sistemul de apărare a plantelor împotriva bolilor microbiologice sau a insectelor.

În general, ierburile, condimentele și câțiva constituenți antimicrobieni ai acestora, sunt trecuți în GRAS (Generally Recognized as Safe), fie datorită *utilizării lor tradiționale* (fără să apară informații privind vreun efect secundar nociv), fie ca rezultat al unor *studii toxicologice*. Aplicarea lor la conservarea alimentelor, ar trebui să fie facilitată de această calitate, dar până la această dată, plantele reprezintă o SURSĂ alternativă de agenți antimicrobieni încă SLAB EXPLOATATĂ.

Potențialul imens al plantelor ca sursă de compuși antimicrobieni, este bine ilustrat prin:

- studiul documentar al lui Wilkins și Board (1989), care raportează peste 1389 de plante ca potențiale surse de fitoantimicrobieni, identificând în jur de 250 noi metaboliți antifungici din plante;
- lucrările lui Grayer și Harbone (1994), care menționează că ar exista peste 1993 de plante cu proprietăți conservante.

#### **14.3.2.1. Fitoalexine**

Fitoalexinele, sunt substanțe sintetizate de planta gazdă, cu masă moleculară mică; sunt compuși cu spectru **antimicrobian** larg (în special împotriva fungilor fitopatogenici), a căror sinteză este indusă în plantă ca răspuns la infecțiile microbiene, sau la tratarea plantei cu compuși naturali sau sintetici. Până în prezent, au fost identificate mai mult de 200 de fitoalexine, în mai mult de 20 de familii de plante.

Activitatea antimicrobiană a fitoalexinelor este adesea direcționată împotriva fungilor (Van Etten, 1976), dar s-a determinat și o activitate antibacteriană (Lund și Lyon, 1975), bacteriile Gram-pozitive având o sensibilitate mult mai mare decât cele Gram-negative.

-**Izoflavonoidele**, caracterizate de o structură de bază  $C_6 - C_3 - C_6$ , reprezintă cel mai important grup chimic din cadrul fitoalexinelor (exemple **pisatina** din *Pisum sativum*, **faseolina** din *Phaseolus vulgaris* și **gliceolina** din *Glycine max*) (Smith ș.a., 1986).

-**Fitoalexinele terpenoide**, cum ar fi **risitina**, se găsesc în principal în familia *Solanaceae*, de exemplu în tuberculii de cartof.

Activitatea de inhibare *in vitro* a ristinei față de bacterii, a fost determinată indirect prin nivele scăzute de concentrație a cationilor bivalenți  $Ca^{2+}$  și  $Mg^{2+}$ , aceasta indicând faptul că, acești compuși acționează asupra membranei citoplasmatică a microorganismului țintă.

- **Proteinele** sintetizate de plantă ca răspuns la atacul agenților patogeni: **chitinaze**, **tionine**, **zeamatine**, **taumatine** etc. Unele dintre aceste proteine sunt implicate în sintezele altor fitoalexine sau compuși fenolici, ca enzime constitutive sau inductive, iar altele au un efect antimicrobian direct. Deoarece sunt de natură proteică, ele vor fi complet digerate în stomac și de aceea, nu ar trebui să aibă un impact negativ asupra sănătății consumatorului.

**Chitinazele** atacă chitina, un constituent major al pereților celulari ai celor mai rezistenți fungi fitopatogeni și al structurii scheletice a celor mai multe nevertebrate, insecte și paraziți. Plantele sănătoase normale conțin

concentrații scăzute de chitinaze, dar producerea lor este indusă de atacul patogenilor. Utilizarea chitinazelor ca agenți antifungici a fost studiată cu succes în laboratoare timp de aproape 10 ani (Roberts ș.a., 1988; Schlumbaum, 1986), dar aplicarea practică nu s-a realizat încă. Același lucru se poate spune și pentru **tionine**, un mic grup de polipeptide cu activitate antifungică și antibacteriană, care apar în endospermul cerealelor, ca de ex.: orz, ovăz și porumb (Bohlmann ș.a., 1991). Un compus înrudit este **vâscotoxina** din vâsc; extracte din această plantă au fost utilizate împotriva diverselor boli și intră în compoziția multor remedii pe bază de plante.

Deși utilizarea fitoalexinelor la conservarea produselor alimentare a fost semnalată în multe publicații (Giese ș.a., 1991; Gould, 1991; Huss ș.a., 1995; Nychas, 1995), sunt încă puține exemple ale utilizării actuale ale acestor compuși. **Aceasta, se datorează probabil faptului că, fitoalexinele au în general un efect antimicrobian adecvat, la concentrații relativ mari ale substanței active.**

Aspecte care ÎMPIEDICĂ deocamdată, utilizarea fitoalexinelor ca agenți de conservare a produselor alimentare:

- sunt din surse exogene și citotoxicitatea lor e ocazională;
- dozele necesare pentru a fi eficiente în matricea alimentară sunt prea mari.

Găsirea unor substanțe analoage, cu o activitate specifică mai mare și o toxicitate redusă, ar putea facilita aplicarea acestor tipuri de compuși în practică.

#### **14.3.2.2. Acizi organici din surse naturale**

Acizii: citric, succinic, malic și tartric, se găsesc în fructe (citrice, struguri, revent, ananas) și legume (broccoli, morcovi). Prin folosirea lor în produsele alimentare ca agenți de acidulare sau antioxidanți, beneficiem de asemenea, de proprietățile lor antimicrobiene. Acizii lactic și propionic, nu apar în mod natural în compoziția alimentelor decât în cantitate foarte mică, deci se formează aproape complet în timpul fermentațiilor naturale.

Acizii organici acționează la nivelul membranelor celulare, enzimelor metabolice, sistemelor de sinteză proteică. De aceea, spectrul lor de **acțiune antimicrobiană** este foarte larg.

### 14.3.2.3. Compuși fenolici

Fenolii nativi din plante, sunt factori de conservare a alimentelor și au ca grup, un spectru antimicrobian impresionant, deși utilizarea deliberată și pe post de conservanți alimentari este rar exploatată.

La începutul secolului XX, se credea că plantele conțin compuși toxici cu rol antifungic (Ward, 1905). Inițial, prezența din abundență a compușilor fenolici, combinată cu activitatea lor antimicrobiană *in vitro* asupra multor microorganisme, a dus la concluzia că acești compuși ar putea juca un rol primar în sistemul chimic de **apărare** al plantelor. Oricum, rolul fenolilor în sistemul chimic de apărare este încă neclar. Cu toate acestea, s-a stabilit că un mare număr de compuși fenolici contribuie la mecanismele de apărare a țesutului vegetal al plantelor proaspete sau procesate, ca și la cel senzorial (gust, aromă, aspect) și nutrițional.

Fenolii sunt caracterizați de un inel aromatic, purtător al unui sau mai frecvent al mai multor radicali hidroxilici, incluzând derivați funcționali. Compușii fenolici apar uzual în structuri complexe (de exemplu cu zaharuri, cum ar fi:  $\beta$ -D-glucopiranozidază).

Compușii fenolici sunt clasificați în mai multe categorii:

- fenoli simpli;
- fenoli acizi: *p*-cresol, 3-etilfenol, hidrochinonă, protocatechinic, vanilic, galic, siringic, elagic;
- derivații acidului hidroxicinamic: *p*-cumaric, cafeic, ferulic, sinapic;
- flavonoide.

Ultimul grup este cel mai important din cadrul fenolilor din alimente, cuprinzând *catechine, proantocianine, antocianidine, flavone, flavonoli și glicozidele lor*. Activitatea antimicrobiană a fenolilor naturali din **măsline, ceai și cafea**, a fost studiată mult mai detaliat decât a celor proveniți din alte surse. S-a stabilit experimental, că fenolii naturali din **măsline, ceai și cafea**, precum și cei din condimente cum ar fi **gingerona, capsaicina și zigherona**, au activitate de inhibare a germinării sporilor bacterieni. Despre polifenoli, s-a mai amintit la paragraful 1.2.

### 14.3.2.4. Uleiuri esențiale și componentele lor

Uleiurile esențiale, sunt în cele mai multe cazuri derivate din plante aromatice și ierburi, dar pot fi de asemenea izolate din fructe, rădăcini și

tulpini de plante. Unele uleiuri și compuși izolați din plante, sunt utilizați deja în alimente ca agenți de aromatizare. Având în vedere funcționalitatea lor în plante, acești compuși demonstrează o activitate biologică de larg interes.

Activitățile antimicrobiene ale extractelor obișnuite din condimente, ierburi și alte plante aromatice sau din părți ale acestora, folosind solvenții organici sau distilarea în abur, sunt recunoscute de mulți ani. Plantele și extractele din plante, au fost utilizate încă din antichitate în medicina naturistă și în scopul **conservării produselor alimentare**, având o gamă largă de componenți farmacologici recunoscuți. S-au identificat numeroși compuși antimicrobieni activi și uleiuri esențiale. Fiind componenți *extrași din condimente și plante aromatizante, acești compuși contribuie în același timp la miros și aromă*. Uleiurile esențiale sunt solubile (în majoritatea cazurilor) în alcool și foarte puține sunt solubile în apă. Acestea reprezintă amestecuri de esteri, aldehide, cetone și terpeni. Componentele uleiurilor esențiale cu un spectru antimicrobian larg, includ: **timolul** din cimbru și oregano, **cinamaldehida** din scorțișoară și **eugenolul** din usturoi. Efectul uleiurilor esențiale asupra unor bacterii și în special asupra unor patogeni, a fost studiat foarte mult în laborator și s-au determinat modificări importante, funcție de condițiile de testare. De exemplu, *Escherichia coli* s-a dovedit mult mai sensibilă la uleiurile esențiale din salvie, rozmarin, chimion, usturoi și cimbru, în comparație cu *Pseudomonas fluorescens* sau *Serratia marcescens* (Farag ș.a., 1989), în timp ce *Salmonella typhimurium*, a demonstrat o sensibilitate mai mare la uleiurile din cimbru și oregano, în comparație cu *Pseudomonas aeruginosa* (Paster ș.a., 1988).

Tassou și Nichas (1995), au arătat că uleiul din *Pistacia lentiscus* var. *chia* inhibă dezvoltarea unor patogeni alimentari, ca *Salmonella neteritidis*, în laptele degresat. Utilizarea **uleiului de muștar** în carnea conservată a fost investigată de Drdak și colaboratorii săi (1993). O concentrație de 0,1% **alilizotiocianat** (compusul antimicrobian activ din uleiul de muștar), a dus la obținerea unui produs sigur din punct de vedere microbiologic și fără modificări senzoriale nedorite.

*Staphylococcus aureus*, *Lysteria monocytogenes*, *Aeromonas hydrophila*, *S. typhimurium* și *Clostridium botulinum*, sunt câteva din bacteriile patogene sensibile la extracte din portocale, lămâi, grape-fruit,

mandarine, salvie, rozmarin, oregano, cimbru, scortişoară, alte condimente și ceapă.

Cele mai multe cercetări, au ajuns la concluzia că **eficiența uleiurilor esențiale scade semnificativ când sunt aplicate in vivo**. Aceasta, s-ar putea datora componentilor specifici din matricea alimentară, cum ar fi proteinele și grăsimile, care imobilizează și inactivează componenții uleiului esențial.

Efectele **antifungice** ale compușilor existenți în uleiurile esențiale din ierburi, condimente și alte materiale vegetale, au fost cercetate împotriva unor specii implicate în degradarea produselor alimentare, cum ar fi *Penicillium* și *Aspergillus*, dar s-au obținut rezultate contradictorii (Aktug și Karapinar, 1987; Azzouz și Bullerman, 1982; Caccioni și Guizzardi, 1944; Paster ș.a.,1988). În timp ce unii cercetători au stabilit o acțiune inhibitorie, alții au determinat un efect stimulat. Din nou, matricea alimentului pare a avea o influență decisivă și de aceea, efectul inhibitor trebuie stabilit și standardizat în funcție de produsul alimentar și de condițiile practice de testare.

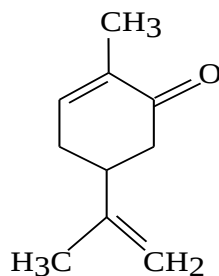
### **Exemple de aplicații ale antimicrobienilor din plante**

Dintre componenții uleiului esențial, monoterpenele și aldehydele volatile au atras un interes recent al cercetării și industriei alimentare, deoarece pot fi folosite drept conservanți alimentari, care lasă o cantitate neglijabilă de reziduuri.

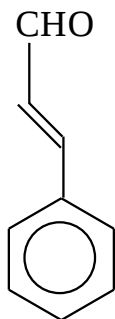
În ceea ce privește aplicarea lor în practică, exploatarea proprietății de volatilitate a celor mai importanți componenți din uleiuri, necesită realizarea unor tehnici de degajare lentă, sau a unor sisteme de amabalare care să le mențină funcționalitatea pe o durată suficient de mare.

Un exemplu este **carvona**, principala monoterpene din uleiul esențial de semințe de chimion (*Carum carvi* L.). Această component, a demonstrat un puternic efect antifungic, fiind deja exploatată, pentru protecția tuberculilor de cartofi în condiții de depozitare.

Oricum, carvona se pierde în timp din spațiul de depozitare și trebuie readministrată după anumite perioade de timp.



S (+) carvonă



**Cinamaldehydă**, componentul major din uleiul de scorțișoară, a demonstrat o activitate antifungică față de *Penicillium* ssp., *Fusarium* ssp. și *Aspergillus* ssp. (Pauli ș.a., 1987).

Cinamaldehydă a demonstrat de asemenea, un potențial antiaflatogenic (Mahmoud, 1994); când este expusă la aer, este deja oxidată la acid cinamic. De aceea, aplicarea în faza gazoasă este mai puțin eficientă, comparativ cu faza lichidă.

Oricum, activitatea ei fungică foarte puternică, asociată cu o toxicitate redusă, face ca acest compus natural să devină un candidat interesant, pentru aplicarea lui ca dezinfectant de suprafață al produselor alimentare. Un exemplu de utilizare a cinamaldehydei în conservarea produselor alimentare, este utilizarea ei ca dezinfectant de suprafață la tomate (Sikkema ș.a., 1992).

Tomatele, sunt foarte vulnerabile la degradarea microbiologică. Cei mai importanți patogeni care afectează viața postrecoltă a fructelor de tomate sunt: *Alternaria alternata*, *Botrytis cinerea* și *Rhizopus stolonifer*. Caliciul, este prima parte a tomatelor în care apar fungi. S-a demonstrat că dezinfecția tomatelor cu hipoclorit de sodiu înainte de ambalare, reduce (ca o consecință) degradarea microbiologică.

Având în vedere că o serie de țări au abandonat utilizarea hipocloritului la dezinfecția produselor alimentare, compuși naturali derivați din plante, cum ar fi *cinamaldehydă*, având o toxicitate redusă asupra mamiferelor, ar putea fi o bună alternativă pentru industria alimentară.

Compuși fungici și bactericizi din surse naturale, cum este și cinamaldehydă, pot oferi posibilități noi pentru dezinfecția legumelor și fructelor procesate minimal.

O **piedică** în utilizarea practică a acestor compuși, nu este eficiența lor, ci mai degrabă **mirosurile puternice** specific asociate cu aceștia, la doze mari.

#### 14.3.2.5. Bacteriocine

Bacteriocinele, sunt proteine cu molecule mici produse de mai multe bacterii, inclusiv de cele acido-lactice. Cele mai multe dintre bacteriocinele

produse de bacteriile acido-lactice, inhibă creșterea altor bacterii acido-lactice, iar unele sunt bactericide chiar pentru anumiți patogeni alimentari și bacterii de degradare a produselor alimentare. În toate cazurile, toate aceste bacterii au fost Gram +. Deși au fost identificate cam 30 de bacteriocine diferite, iar potențialul conservant pentru alimente este vizibil, singura aplicație industrială este nizina, produsă de *Lactococcus lactis*.

Bacteriocinele au fost descoperite cu multe decenii în urmă. Bacteriocinele produse de bacteriile patogene, cum ar fi *Escherichia coli* (colicin) sau *Staphylococcus aureus* (epidermin), nu sunt indicate pentru aplicații pe alimente. O sursă mult mai interesantă pentru bacteriocine, este reprezentată de bacteriile acido-lactice. De secole, acestea au fost folosite în conservarea prin fermentație a unor produse alimentare, obținându-se produse stabile, ca: lactate (brânzeturi), carne (cârnați) și legume (murături), în principal prin acțiunea acidului lactic.

Începând din 1928, când a fost identificată pentru prima dată bacteriocina produsă de *Lactococcus lactis*, subspecia *lactis*, aceasta a fost studiată aprofundat, mai târziu primind denumirea de **nizină**.

Pentru conservarea produselor alimentare, avantajele utilizării unor bacteriocine sunt relativa lor rezistență la tratamente termice înalte și capacitatea de inhibare a unor microorganisme de degradare patogene, Gram +. O atenție deosebită s-a acordat cercetărilor privind inhibarea lui *Listeria monocytogenes*. Această bacterie tolerantă la frig, are o rată a mortalității ridicată și poate apărea în multe produse, cauzând probleme specifice în produsele lactate (brânzeturi moi) și produsele din carne (pateuri, cârnați). De asemenea, impactul bactericid al unor bacteriocine asupra bacteriilor formatoare de spori, cum ar fi *Bacillus* și *Clostridium*, a fost subiectul cercetărilor pentru multe decenii și indică potențialul pe care l-ar putea avea acestea în conservarea alimentelor (Muriana, 1992; Schillinger, 1990).

### **Pediocina**

Reprezintă numele dat bacteriocinelor produse de bacteriile acido-lactice din genul *Pediococcus*. Primul raport despre producerea acesteia datează din 1975, când s-a determinat că *Pediococcus pentosaceus* duce la creșterea producției de acid lactic și inhibarea lui *Lactobacillus plantarum*, un competitor nedorit în saramura de conservare a castraveților, prin fermentație lactică. Agentul activ, denumit pediocina A, inhibă atât diferite

alte bacterii acido-lactice, cât și câteva specii din genul *Clostridium*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*. Rezultatele au demonstrat că, producerea de pediocină ar putea fi favorabilă pentru culturile starter în fermentarea cârnaților și legumelor, unde intră în competiție cu stafilococii și cu flora naturală de bacterii acido-lactice.

În ceea ce privește siguranța alimentară, au fost determinate câteva aplicații ale pediocinelor. Pediocina PA-1 produsă de specia *Pediococcus acidilactici*, a inhibat creșterea speciei *L. monocytogenes* inoculată în amestecul de brânză dulce cu smântână pentru o săptămână (la 4°C), în timp ce la martor (probe fără adaos de bacteriocine), s-a observat o creștere rapidă a densității celulelor. Activitatea pediocinei PA-1 nu a fost afectată de prezența grăsimii sau a proteinelor în alimente, în timp ce o acțiune sinergică a fost observată între bacteriocină și acidul lactic. În șunca pesată a fost utilizată o bacteriocină produsă de *Pediococcus acidilactici*, în combinație cu doze reduse de nitriți, pentru prevenirea producerii de toxine, ducând la creșterea ulterioară a sporilor de *C. botulinum*. Acționând ca o așa numită “Cultură de Protecție”, cultura de *P. acidilactici* H se va dezvolta în condiții de creștere a temperaturii, producând acid lactic și pediocine inhibitoare. S-a demonstrat că tulpinile de *P. acidilactici* H izolate din cârnații fermentați, produc bacteriocinele numite Pediocină tip AcH. Studii extinse au arătat că această pediocină este non-toxică, non-imunogenetică și este total hidrolizată de enzimele gastrice. Activitatea antilisterică și eficiența pediocinei AcH și a altor pediocine ca bioconservanți, a fost foarte bine stabilită experimental până acum, pentru cârnați semiuscați și carne proaspătă.

### **Sakacine**

Reprezintă un grup de bacteriocine produse de *Lactobacillus sake*, iar descoperirea lor a fost rezultatul unor intense cercetări, direcționate în găsirea de noi compuși antimicrobieni naturali, capabili să mărească conservabilitatea cărnii neprelucrate, prin inhibarea unor microorganisme de degradare a cărnii și prin controlul speciei *L. monocytogenes*. Câțiva antimicrobieni, sunt cunoscuți ca fiind produși de tulpinile de *Lb. sake*, care se găsesc în mod normal în produsele din carne. Aceste microorganisme sunt bine adaptate la condițiile din carne și prin urmare, sunt cei mai buni competitori în acest mediu.

Lactocina S. produsă de tulpina *Lb. sake* 45 izolată din cârnații fermentați natural, este inhibitorie pentru o gamă de bacterii acido-lactice. O bacteriocină similară, este produsă de tulpina de *Lb. sake* izolată din cârnații uscați spanioli; oricum, domeniul bactericid al acestui compus este mult mai larg, incluzând atât bacterii acido-lactice, cât și patogeni alimentari ca *L. monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Clostridium botulinum*, *Clostridium sporogenes*. *Lb. sake* – tulpina *Lb.706* izolată din carnea ambalată în vacuum; aceasta, produce o bacteriocină numită sakacina A, care a inhibat *L. monocytogenes* din carnea tocată folosită la umplerea produselor din carne de porc, tip “Mettwurst”.

### **Alte bacteriocine**

Cele mai multe dintre bacteriocinele identificate sunt interesante, în principal din punctul de vedere al calității alimentului, în timp ce activitatea lor bactericidă este strâns legată numai de bacteriile acido-lactice producătoare. Bacteriocinele cel mai mult studiate au fost produse de: *Lactobacillus helveticus* (helveticina și lactocina), *Lactobacillus acidophilus* (lactacina și acidophylucina) și *Lactobacillus plantarum* (plantaricina și plantacina). Cu privire la siguranța alimentară, s-a raportat inhibarea lui *Clostridium botulinum* și chiar a unor bacterii Gram-negative, ca *Aeromonas hydrophila*, de către plantacina BN produsă de *Lb. plantarum*.

### **Tehnologia de obținere și aplicare pe produse**

Bacteriocinele pot fi aplicate în produsele alimentare prin trei metode principale, și anume:

- o cultură pură de bacterii acido-lactice producătoare de bacteriocine; succesul metodei constă în capacitatea acestor bacterii de a crește și de a produce bacteriocine în produsul alimentar, cu un anumit pH și la o anumită temperatură;

- un preparat (semi-) purificat de bacteriocină; această metodă, este limitată doar de legislația în vigoare privind aditivii alimentari;

- un preparat crud de bacteriocină, obținut prin creșterea bacteriilor producătoare pe un substrat natural complex, cum ar fi laptele; această metodă, este utilizată la scară industrială pentru producerea nizinei.

Având în vedere că bacteriile Gram-negative, drojdiile și mușcăiurile nu sunt sensibile la nizină, s-au găsit modalități de a combina efectul bacteriocinei, cu adăul unor agenți chelatori ca: EDTA, Triton-X

sau prin șoc osmotic (concentrație mare de sare), pentru ca schema să devină eficientă din punct de vedere al siguranței alimentare.

## **14.4. Ingrediente cu rol de conservant**

### **14.4.1. Sarea (clorura de sodiu)**

Sărarea este una dintre cele mai vechi metode de conservare a produselor perisabile, fiind utilizată ca fază de sine stătătoare, dar corelată cu folosirea frigului, sau ca fază premergătoare afumării. Această metodă se utilizează în special în industria cărnii și cea a peștelui.

În industria cărnii, sărarea se aplică împreună cu afumarea la toate preparatele din carne, la conservarea slăninei, a pastramei, a salamurilor crude etc., iar în scop de ameliorare a gustului, în practic marea majoritate a produselor alimentare, cu excepția celor dietetice.

În afara produselor alimentare, sărarea se utilizează la conservarea unor materii prime necomestibile: mațele, glandele endocrine provenite din sacrificarea animalelor ș.a.

#### **Mecanismele conservării prin sărare**

Prin imersarea produsului care urmează a fi conservat în soluții apoase de clorură de sodiu cu concentrații de până la 30%, se produce o mărire a presiunii osmotice a substratului, ceea ce conduce la plasmoliza sau parțiala deshidratare a celulelor, astfel încât este stingherită sau complet frânată (haloosmoanabioză), dezvoltarea microorganismelor responsabile de alterare.

Efectul de conservare al sării are la bază următoarele procese:

- deshidratarea celulelor microbiene, care conduce la inhibarea sau dereglarea metabolismului acestora;
- deshidratarea țesuturilor produsului, care modifică condițiile de metabolism la microorganismele potențiale;
- inhibarea sau reducerea activității enzimatice a microorganismelor pe care le produc ioni de sodiu;
- activitatea antagonistă a unor microorganisme, care se pot dezvolta în soluție de sare și care distrug bacteriile de putrefacție.

Acțiunea conservantă se poate explica astfel: **sodiul și clorul disociați** în saramură, se **unesc** cu **substanța proteică** prin legătura

dipeptidică, formând un complex proteină – sare, iar prin aceasta împiedică acțiunea proteolitică asupra produsului.

În sare se găsesc o serie întreagă de microorganisme, care diferă în funcție de calitatea sării și de condițiile în care a fost păstrată de la extracția din salină, până în momentul utilizării.

Dintre acestea, pot fi amintite:

- microorganismele **cromogene**, care determină culoarea specifică a unor produse conservate prin sărare (coci, drojdii, bacilli ș.a.);

- microorganismele **proteolitice anaerobe**, care descompun proteinele prin hidroliză enzimatică;

- microorganismele **care produc fermentații lactice**.

După prepararea saramurilor și utilizarea lor, în acestea se găsesc și alte microorganisme, care sunt aduse de celelalte componente ale saramurii, în afara sării (apă, zahăr, azoțiți, fosfați, azotați ș.a.).

Pentru că sarea și saramura nu au nici un efect asupra toxinelor formate pe produsul alimentar, nu se admit la sărare decât produse sănătoase, libere de germeni patogeni.

### **Procesele fizico - chimice ale sărării**

Conservarea, se realizează prin adaos în proporții stabilite fie a sării ca atare, fie a unei saramuri concentrate.

Sarea folosită în acest scop trebuie să fie lipsită, pe cât posibil, de compuși ai **magneziului** și să nu aibă un conținut de **substanțe insolubile** ( $\text{CuSO}_4$ ) mai mare de 1, 5%.

Pregătirea saramurii necesare conservării, implică dizolvarea sării la fierbere, răcirea soluției rezultate și clarificarea ei prin filtrare sau decantare.

Mecanismele proceselor fizico–chimice ale sărării pot fi împărțite în trei categorii, care corespund celor trei etape ale procesului de conservare.

*În prima etapă*, complexul saramură – produs, se află sub acțiunea presiunii osmotice accentuate și în consecință, se produce un transfer puternic al particulelor de sare dinspre saramură către interiorul produsului și o migrare a apei din țesuturile produsului către saramură.

În această etapă, au loc pierderi importante de greutate a produsului, deoarece sarea reținută în țesuturi, are masă mai mică decât apa cedată de produs.

Tot în această etapă, au loc modificări chimice în țesuturile produsului, prin inhibarea glicolizei (proces de reacții metabolice prin care glucoza este transformată în acid lactic), datorată acțiunii sării asupra unor proteine sarcoplasmatiche, care au funcții enzimatică și asupra miozinei (proteină structurală a țesutului muscular cu rol în mecanismele de contracții musculare).

În etapa II-a, activitatea complexului produs - saramură devine mai lentă, iar migrarea sării către țesuturi și respectiv cedarea apei din produs, își micșorează mult viteza. În această etapă se produce denaturarea și coagularea proteinelor.

În etapa III-a, se realizează starea de echilibru osmotic (presiunea osmotică atinge valoarea de echilibru); sarea continuă să difuzeze către țesuturi, iar produsul câștigă semnificativ în greutate.

Durata procesului de sărare este proporțională cu pătratul grosimii stratului de produs. În consecință, micșorarea grosimii stratului de produs obținută prin fragmentare sau feliere, în cazurile unde este posibil acest lucru, conduce la reducerea substanțială a duratei sărării.

### **Metode de sărare**

Sunt utilizate trei metode de sărare: uscată, umedă și mixtă.

*Sărarea uscată*, se aplică prin amestecarea sării sau a amestecului de sărare cu produsul respectiv, sau aplicarea pe suprafața exterioară a produsului; se utilizează la sărarea peștelui, a slăninei, a șrotului ș.a.

*Sărarea umedă*, se aplică prin prepararea mai întâi a saramurii, adică prin dizolvarea sării în apă, la care se adaugă și alte substanțe, cum ar fi: azotiți, azotați, zahăr ș.a. Se realizează, fie prin scufundarea produsului în bazine sau recipienți cu saramură, fie prin injectarea saramurii în produs.

*Sărarea mixtă*, constă în utilizarea succesivă a celor două metode amintite anterior.

### **Utilaje de sărare**

Pentru realizarea sărării uscate se folosesc malaxoarele; acestea sunt realizate într-o gamă diversă de variante constructive. Malaxoarele realizează o mai bună înglobare a saramurii, o reducere a duratei procesului, o culoare mai uniformă și o compactizare a produsului, datorate acțiunii adezive a albuminelor eliberate prin distrugerea celulelor de la suprafața produsului.

Pentru sărarea umedă se folosesc:

- bazine sau recipiente de saramurare;
- utilaje sau aparate de injectare a saramurii, care cuprind:
  - instalația, sau sistemul de realizare a presiunii necesare injectării (pompa, compresor, sursă de dioxid de carbon sub presiune);
  - instrumentul de injectare (pistol de injectare sau dispozitiv cu ace multiple);
  - dispozitivul de cântărire a produsului în timpul injectării.

#### **14.4.2. Fumul – conservant natural**

##### **Generalități privind conservarea prin afumare**

În tehnologiile de fabricare a mării majorități a preparatelor din carne, afumarea este faza finală și de cele mai multe ori, chiar faza principală a tratamentului termic. Prin afumare, preparatele din carne capătă culoarea caracteristică, gustul, aroma și conservabilitatea necesară.

Fumul este un **aerosol**, format dintr-un amestec de aer și produși ai arderii incomplete a lemnului sau rumegușului; agentul de dispersare este aerul, iar faza dispersă este atât lichidă, cât și solidă, sau gazoasă. Particulele de fum au o instabilitate foarte mare față de soluțiile coloidale, prezentând o mișcare browniană foarte intensă și se coagulează ușor; din această cauză, pătrunderea în produs a componentilor activi ai fumului este dificilă. Compoziția fumului depinde de felul combustibilului și de condițiile de ardere. În general, în fum se găsesc următorii componenți:

- gaze ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , vapori de apă);
- lichide formate din acizi (acidul formic, capronic, acetic, furanic, angelic, lignocerinic și lactona acidului valerianic);
- alcooli (metilic, etilic, alilic, izoamilic și izobutilic);
- cetone (acetone și diacetilul);
- aldehide (aldehida formică, acetică, dimetil acetaldehida și furfurotul);
- gudroane ușoare, conținând un amestec de hidrocarburi aromatice, fenoli, crezoli, gaujacol, xilenol, pirocatechină și derivații lor;
- particule solide constituite din cărbune (funingine), cenușă etc.

Tabel 2.

Efectul antiseptic al unor componente din fum

| Tipul microorganismelor       | Adâncimea de acțiune antiseptică a componentelor din fum [mm] |                |                  |               |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------|------------------|---------------|
|                               | Fenoli                                                        | Acizi organici | Substanțe neutre | Baze organice |
| <i>Bacillus (B.) Subtilis</i> | 15                                                            | 24             | 5                | 2             |
| <i>B. megatherium</i>         | 23                                                            | 25             | 3                | 4             |
| <i>B. mezentericus</i>        | 22                                                            | 27             | 5                | 0             |
| <i>E. coli</i>                | 18                                                            | 15             | 6                | 2             |
| <i>B. proteus</i>             | 14                                                            | 8              | 0                | 0             |
| <i>S. aureus</i>              | 20                                                            | 20             | 8                | 2             |

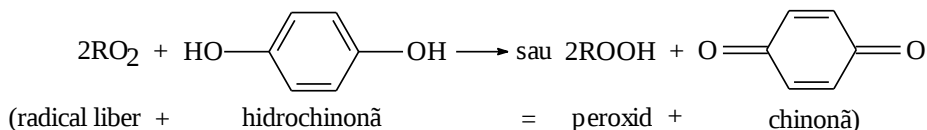
După cum se poate observa în tabelul 2, dintre compușii din fum, acțiunea cea mai importantă o au fenolii și aldehydele aromatice și ciclice, precum și acidul acetic.

Fumul are următoarele proprietăți: antiseptice, antioxidante, aromatizante, de colorare și luciu ale produsului.

Proprietățile antiseptice: sunt datorate acțiunii bactericide a fenolilor, aldehydelor și acizilor.

Acțiunea antiseptică (bacterică) a diferiților componenți ai fumului este diferită ca intensitate; cea mai puternică acțiune o au acizii și fenolii. Acțiunea antiseptică este dată și de temperatura fumului; ea are efect numai la suprafața produsului, sau pe adâncimi mici în masa acestuia; din această cauză, afumarea nu este folosită ca metodă sigură de conservare, ci este asociată cu sărarea și uscarea.

Acțiunea antioxidantă: este datorată în cea mai mare parte fenolilor și anume acțiunii acestora cu grupe ale eterilor metilici ai pirogalolului, la temperaturi de fierbere mai ridicate (250°C). Ea constă în faptul că, substanțele fenolice intră în reacție cu radicalii liberi, conform reacției:



Compușii formați ROOH nu pot fi oxidați mai departe, astfel că lanțul reacției se întrerupe și oxidarea nu mai are loc.

Proprietățile aromatice ale fumului: datele privind natura componentelor din fum care determină gustul și mirosul de afumat, sunt foarte diferite și multiple.

Aroma fumului este dată în principal de *fenoli* și *acizi*, precum și de aldehide și cetone. Aroma specifică de afumat, apare și în urma acțiunii reciproce dintre compușii fumului și aminoacizi sau zahăr.

Culoarea de afumat este indicele principal după care se apreciază gradul afumării; această culoare este determinată de esența lemnului din care se produce fumul. Culoarea produsului afumat depinde de proprietățile fizico-chimice ale mediului de afumat, adică de densitatea fumului, temperatură, umiditate, grad de dispersie, viteza și caracterul mișcării fumului față de produs. Un alt factor care determină gradul de colorare este tipul membranei utilizate; membranele groase se afumă mai bine decât cele subțiri. Produsele din carne de porc iau o culoare mai deschisă decât cele din carne de bovine.

Luciul membranei este determinat de peptizarea proteinelor; sărarea și zvântarea favorizează luciul acesteia; el este determinat și de natura chimică a produșilor din fum; influența cea mai mare în această privință o au rășinile fenolformaldehidice; influența cea mai mare în această privință, o au rășinile fenolformaldehidice.

Procesul de afumare are loc în două faze:

- faza I-a, constă în depunerea substanțelor de afumare pe suprafața produsului, prin gazele din fum care circulă liber;
- faza II-a, constă în difuzia substanțelor depuse înspre interiorul produsului.

Viteza de difuzie este direct proporțională cu: durata afumării, temperatura, densitatea și viteza de circulație a fumului. Difuzia unor componente ai fumului continuă și în timpul uscării. Viteza de pătrundere a fenolilor din fum este mai mare în produsele fără membrană, iar la cele cu membrană este mai mare la cele cu membrane naturale. La afumarea în atmosferă umedă, viteza de pătrundere este mai mare; din această cauză, la salamul de Sibiu, care deși se afumă la fum rece, conținutul fenolilor este ridicat.

Pentru accelerarea procesului de afumare, s-au experimentat o serie de metode, între care și afumarea în câmp electrostatic. Prin această metodă, durata procesului se scurtează de 5-10 ori.

Întrucât în fum se găsesc o serie de substanțe cancerigene, cum sunt: 1,2,5,6-dibenz-antracen 3,4-benz-piren și 3,4-fenantracen, s-a căutat limitarea sau evitarea acestor substanțe.

Factorul principal care contribuie la apariția substanțelor cancerigene în fum, este temperatura prea ridicată la care distilă lemnul; producerea fumului la o temperatură sub 300°C poate preveni formarea 3,4-benzpirenului, a 1,2,5,6-dibenzantracenului și a altor produși presupuși a fi dăunători.

Prin utilizarea directă a filtrelor electrostatice în generatoarele de fum, este posibilă eliminarea din fum a compușilor cancerigeni.

În vederea limitării conținutului de 3,4-benzpiren, s-a experimentat obținerea de condensat de fum, având o compoziție asemănătoare fumului și în care să se neutralizeze substanțele cancerigene; substanța astfel obținută, reprezintă fumul lichid.

Metoda de afumare cu fum lichid se utilizează în industria afumăturilor, întrucât prin această metodă, se îmbunătățește pe de o parte starea sanitară a produselor, iar pe de altă parte, se îmbunătățesc condițiile de securitate și protecție a muncii din unitățile preparatoare de carne.

Prin afumare, produsele pierd în greutate și suferă unele modificări chimice, fizico-chimice și structurale.

*Pierderile în greutate* sunt determinate de temperatura, umiditatea și viteza aerului din afumătorie, precum și de caracteristicile produsului; ele sunt în raport direct cu durata afumării.

Deshidratarea este determinată și de felul afumării, întrucât în urma acțiunii fumului, are loc o tăbăcire a substanțelor proteice din stratul superficial.

Pierderile în greutate variază în limite mari, din cauza raportului de grăsime-proteine și a dimensiunilor produsului, având valori între 6-12%, în funcție de compoziția și durata afumării.

*Modificările chimice* sunt legate pe de o parte de procesul de sărare, în care prin acțiunea nitritului se obține culoarea roșie caracteristică; în urma afumării, cantitatea de nitrit scade cu cca. 25%. Cauza micșorării conținutului de nitriți la afumarea caldă se datorește acțiunii căldurii, iar la

afumarea la rece, activității bacteriilor denitrifiante și mai puțin acțiunii fumului. Mare parte din modificările chimice sunt datorate temperaturii, care produce o denaturare a proteinelor.

În timpul afumării, acizii din fum pătrund în produs determinând mărirea pH-ului, care se constată foarte bine îndeosebi la suprafața produsului. În timpul păstrării produselor afumate, aciditatea straturilor superficiale scade teptat, iar a celor interne se mărește, întrucât acizii de la suprafața produsului difuzează în interior, încât cu timpul, pH-ul se uniformizează în întregul produs. La prelucrarea produselor cu fum cald, pH-ul se modifică sub influența altor factori, încât prin coagularea proteinelor, pH-ul se modifică spre alcalin.

Îmbunătățirea proprietăților organoleptice și a digestibilității sunt influențate atât de acțiunea componentilor fumului, cât și de acțiunea temperaturii, care au ca urmare o umflare a collagenului și deci o mărire a suculenței și frăgezimii produsului, mărind indicele de digestibilitate.

#### Metode de afumare

Metodele de afumare se clasifică astfel: după mediul în care se face afumarea, după temperatura de afumare și după durata de afumare.

După mediul de afumare, există: *afumarea în curent de fum* și *afumarea cu preparate lichide*. Afumarea cu preparate lichide se poate face prin stropirea produsului cu lichidul respectiv, prin imersia produsului în lichid sau prin înglobarea lichidului de afumat în tocătura produsului și care este supus ulterior acțiunii termice sau uscării fără fum.

După temperatura și durata de afumare, există: *afumarea cu fum cald* (60-100°C) denumită în industrie *hițuire*, cu o durată scurtă (1/2-3 ore); *afumarea cu fum* la temperatura de 20-35°C, cu o durată de 12-18 ore, aplicată la salamuri semiafumate și afumături de porc; *afumarea cu fum rece* (10-18°C), cu o durată de 5-15 zile, aplicată la produse cu o conservabilitate ridicată.

După tehnica afumării, se deosebesc: *afumarea în camere cu tiraj natural* sau *artificial*, în care produsele sunt afumate cu fum produs în cameră și *afumarea cu fumul produs în afara camerei de afumat*, în instalații speciale, de unde este condus prin conducte în camera de afumat.

## **XV. LUCRĂRI DE LABORATOR (identificări, dozări, proprietăți aditivi)**

### **15.1. Lucrarea nr. 1 (Coloranți)**

*Diferențierea coloranților din produse alimentare (a celor naturali de cei sintetici)*

Culoarea alimentelor reprezintă o caracteristică importantă din punct de vedere tehnologic, comercial și nutritiv, jucând un rol important în aprecierea calității produselor alimentare. Ea depinde de conținutul de pigmenți (clorofilă, carotenoide, antociani, polifenoli), de conținutul unor coloranți naturali și sintetici. În industria alimentară sunt utilizați atât coloranți naturali, cât și sintetici. Utilizarea coloranților sintetici în industria alimentară a constituit obiectul a numeroase preocupări și discuții în mass media. Această situație se datorește caracterului periculos pentru sănătate, dată fiind acțiunea cancerigenă a unora dintre acești compuși, precum și a dificultăților deosebite în stabilirea toxicității respectiv a inocuității lor. Datorită acestui ultim motiv, s-a ajuns în situația regretabilă uneori, de a se admite utilizarea coloranților cu mare potențial cancerigen, ale căror efecte nocive au fost demonstrate mult mai târziu. Iată de ce în prezent, există tendința de a limita la maxim utilizarea coloranților sintetici în alimente.

Dozarea coloranților alimentari prezintă câteva aspecte particulare. Astfel, analiza acestor aditivi trebuie să stabilească:

1. Proveniența colorantului (dacă este sintetic sau natural);
2. Structura chimică a colorantului și identificarea lui.

Analiza chimică se desfășoară în mod obișnuit în două etape: a) Extracția, purificarea și **stabilirea naturii colorantului**; b) Identificarea și dozarea cantitativă.

***Extracția, purificarea și stabilirea naturii (provenienței) colorantului***

Operația se face în două etape: extracția cu diferiți solvenți, separarea din soluție și purificarea prin vopsire pe fibră sau folosirea rășinilor poliamidice.

### ***Extracția colorantului din alimente***

Extracția se face în funcție de natura colorantului folosit, ca și de natura probei de analizat. Cel mai frecvent se folosesc următorii solvenți: apă distilată, soluții apoase acide sau bazice, alcooli, eteri, esteri etc. Utilizarea judicioasă a diferitelor tipuri de dizolvanți, face posibilă, uneori, separarea mai mult sau mai puțin completă a unui amestec de coloranți. De exemplu: acetatul de etil dizolvă bine derivații halogenați ai ftaleinelor, Ponceau 4R (E124), orange III (E 160a ii) și IV (E 160b), galben orange S (E 110); alcoolul absolut dizolvă amarantul (E 123), eritrozina (E 127); alcoolul 95% dizolvă coloranții insolubili în alcool absolut (Roșu Allura AC, E 129). Alți dizolvanți, formează cu soluțiile apoase sisteme heterogene bifazice, permițând prin modificarea mediului, trecerea colorantului dintr-o fază în alta și separarea lui de componentele care fac dificilă determinarea. Un asemenea exemplu, este extracția și separarea coloranților liposolubili. Dintre dizolvanții amintiți, cel mai indicat este alcoolul izoamilic, deși se reproșează faptul că dizolvă și mici cantități de zaharuri și rășini, care pot îngreuna identificarea ulterioară. De asemenea, apa sau soluțiile apoase sunt folosite frecvent în același scop. Extracția coloranților din produsul alimentar se face prin macerare cu porțiuni proaspete de solvent, prin fierbere la reflux, prin extracție în percolatoare de tip Soxhlet sau prin extracția în pâlnia de separare (mai ales în cazul alimentelor lichide). Desfășurarea procesului de extracție se poate urmări, cu excepția refluxării prin modificările de culoare ale dizolvanțului specific.

#### **Scopul lucrării:**

Identificarea coloranților naturali și sintetici în produsele alimentare.

**Principiul metodei:** se bazează pe proprietățile proteinelor sau a firelor de lână de a adsorbi coloranții sintetici, pe când cei naturali nu sunt adsorbiți.

**Produsul analizat:** produse alimentare lichide (sucuri, băuturi, alte produse colorate).

#### **Materiale și reactivi:**

- acid clorhidric (HCl, d= 1,19, diluat 1: 9 v/v);
- soluție de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10%;

- soluție de NaOH, 5%;
- soluție de NH<sub>4</sub>OH, 5%;
- fire de lână special preparate pentru analiză;
- pH - metru sau hârtie indicatoare de pH, baie de apă.

### **Modul de lucru:**

#### ***Degresarea firelor de lână***

Firele de lână naturală se degresează cu eter (temperatura de 40-60°C) în aparatul Soxhlet; trebuiesc efectuate 25-30 de sifonări. Lâna se usucă și apoi se tratează termic timp de câteva minute în soluție de NaOH 5%; după aceea, lâna se spală atent cu apă și se usucă din nou la aer; nu se recomandă atingerea firelor de lână cu mâna.

#### ***Pregătirea probei pentru analiză***

1. Pentru analiză, se iau 30-40cm<sup>3</sup> de produs și se determină valoarea pH-ului. În cazul în care produsul este concentrat, se iau numai 10-15cm<sup>3</sup> pentru analiză și se diluează cu apă distilată până la volumul de 30-40cm<sup>3</sup>.

2. Dacă valoarea pH-ului soluției a fost mai mică de 6 -7, proba se neutralizează cu soluție de NH<sub>4</sub>OH (5%) până la valoarea pH-ului 7,0. Neutralizarea se efectuează fie cu hârtie de pH, fie astfel: în soluție se introduc electrozii pH-metrului; cu ajutorul biuretei se adaugă soluția NH<sub>4</sub>OH 5 %, până când pH-ul atinge valoarea 6,7-7,0; soluția se agită permanent.

3. După neutralizare, în soluție se introduc 5ml de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%; paharul cu soluție se încălzește în baia de apă până la fierbere; în soluție se introduce o porțiune de fire de lână degresate în prealabil; se lasă în repaus 5 minute.

4. Peste 5 minute, firele se scot din soluție și se spală bine cu apă rece; se analizează culoarea fibrelor; prezența coloranților sintetici este indicată prin colorarea lânii.

5. Soluția din care au fost scoase firele de lână se acidulează cu 3-4 picături de HCl, până la pH-ul de 3,0-5,0; în soluție se introduce o altă porțiune de fire; se lasă în repaus 10 minute.

6. După 10 minute, lâna se scoate, se spală și se examinează culoarea; se formulează concluzii privind colorarea lânii în mediul acid; prezența coloranților sintetici în produsele alimentare este indicată de colorarea lânii. Coloranții bazici se fixează mai bine pe firele de lână în

mediu neutru sau slab alcalin. Coloranții acizi se fixează în medii acide, însă pot fi fixați slab și în medii neutre. În cazul în care coloranții din produsele alimentare testate sunt naturali, atunci lâna rămâne necolorată.

### **Interpretarea rezultatelor**

În baza datelor experimentale, se formulează concluzii referitoare la natura coloranților din produsele alimentare analizate.

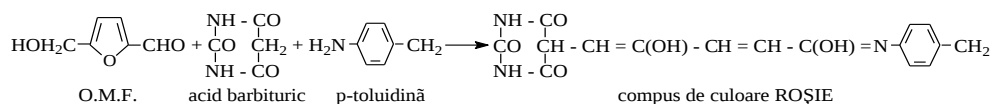
Observații: operațiile de purificare cu ajutorul firelor textile se bazează pe capacitatea de vopsire și fixare diferită a coloranților pe acestea. Metoda prezintă interes, deoarece permite separarea colorantului din soluție și concentrarea pe fire; concomitent, se îndepărtează și interferenții, ca substanțele rășinoase etc., care pot împiedica identificarea ulterioară. De asemenea, în acest fel se poate estima proveniența coloranților. Criticile care se aduc acestei proceduri, constau în apariția unor denaturări în structura coloranților, ulterioare operațiunilor repetate de încălzire și tratament chimic, pentru montarea și demontarea coloranților pe fire.

## 15.2. Lucrarea nr. 2 (Coloranți)

### *Determinarea 5-oximetilfurfurolului în produsele alimentare tratate termic*

Tratarea termică a produselor alimentare și în special a celor de origine vegetală, provoacă diferite reacții chimice (caramelizarea mono- și dizaharidelor, interacțiunea aminoacizilor și proteinelor cu zaharurile reducătoare etc). Ca rezultat, se formează substanțe de culoare brună, **melanoidinele**, substanțe de **caramelizare**, compuși polimerizați. 5-Oximetilfurfurolul (5-O.M.F.) se formează în procesele de caramelizare prin mecanismul **reacției Maillard**, acumulându-se în produsele tratate termic. Concentrația O.M.F. din produsele alimentare (sucuri concentrate, lapte concentrat, alimente pentru copii, miere etc.) constituie un parametru prin care se poate estima intensitatea procesului de tratare termică și măsura în care a fost afectată valoarea nutritivă a alimentelor. De exemplu, o concentrație a 5-O.M.F. încadrată în limitele 1,0-5,0mg/kg, este apreciată ca pozitivă pentru calitatea produselor alimentare.

**Scopul lucrării:** Determinarea conținutului de oximetilfurfurol (5-O.M.F.) în produsele alimentare. Aprecierea gradului de modificare a calității produselor examinate, în funcție de concentrația de 5-O.M.F.



**Principiul metodei:** Determinarea O.M.F. se bazează pe metoda lui Winkler. O.M.F., în prezența acidului butiric și a p-toluidinei, formează o substanță roșie. Prin metoda colorimetrică, la lungimea de undă 540nm, se determină densitatea optică - absorbanta complexului colorat, valoarea aceasta fiind folosită apoi la calcularea concentrației O.M.F.

**Produsul analizat:** nectar, suc concentrat, pastă, gem, jeleu sau marmeladă – 50g

### **Reactivi și materiale:**

- acid barbituric, concentrația – 5 mg/cm<sup>3</sup>;
- p – toluidină, concentrația – 0,1 g/cm<sup>3</sup>;
- soluție Karrer (K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] ), concentrația - 0,15 g/cm<sup>3</sup>;
- soluție Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> sau ZnSO<sub>4</sub>;
- refractometru ; fotocolorimetru;
- pipete de 1cm<sup>3</sup>, 2cm<sup>3</sup>, 5cm<sup>3</sup>, 10cm<sup>3</sup>;
- cilindru gradat 50cm<sup>3</sup>;
- eprubete cu dop de 50cm<sup>3</sup>; baloane conice de 100cm<sup>3</sup>; pâlnie, hârtie de filtru.

### **Modul de lucru:**

1. În produsul inițial, se determină substanța uscată solubilă prin metoda refractometrică.

2. Într-un pahar Berzelius de 50cm<sup>3</sup>, se cântăresc 10-15g de produs cu o precizie de ±0,2g. Proba cântărită se dizolvă cu 20-30cm<sup>3</sup> de apă distilată și se trece cantitativ într-un balon cotate de 100cm<sup>3</sup> (volumul soluției în balon nu trebuie să depășească 80 cm<sup>3</sup>).

3. Pentru limpezirea soluției, în balonul cu probă se introduc: 1,5cm<sup>3</sup> soluție Karrer; 1,5 cm<sup>3</sup> soluție de ZnSO<sub>4</sub> sau Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>; amestecul se aduce la semn cu apă distilată. Substanțele colorate din probă formează un precipitat (care conține polifenoli, proteine).

4. După 10 minute, soluția din balonul cotate se filtrează prin filtru de hârtie. Filtratul este apoi analizat fotocolorimetric.

5. Pregătirea probelor pentru fotocolorimetrie: în două eprubete (1 și 2) se introduc câte 3cm<sup>3</sup> de filtrat și câte 5cm<sup>3</sup> soluție de p-toluidină; soluțiile se agită bine. Apoi, în eprubeta 1 se introduce 1,0cm<sup>3</sup> apă distilată (proba martor), iar în eprubeta 2 se introduce 1cm<sup>3</sup> de soluție de acid barbituric (conform tabel 1); eprubetele se agită bine.

6. Proba martor din eprubeta 1 și proba pentru cercetare (eprubeta 2) se introduc în 2 cuve de 10mm. Se fotocolorimetrează la lungimea de undă 540± 10nm.

**Tabel 1.** Pregătirea probelor pentru fotocolorimetrie

| Nr. crt. | Denumire                   | Eprubeta 1<br>Proba<br>MARTOR<br>(cm <sup>3</sup> ) | Eprubeta 2<br>Proba pt.<br>TESTAT (cm <sup>3</sup> ) |
|----------|----------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 1        | Produs diluat și filtrat   | 4                                                   | 4                                                    |
| 2        | Soluție de p-toluidină     | 5                                                   | 5                                                    |
| 3        | Soluție de acid barbituric | –                                                   | 1                                                    |
| 4        | Apă distilată              | 1                                                   | –                                                    |

**Atenție!** Determinarea densității optice a soluției de cercetare se efectuează timp de 2-3min, înregistrând valoarea maximă a densității optice. După 3-4min, complexul roșu al O.M.F. se descompune și densitatea optică scade brusc. Pentru calcularea concentrației 5-O.M.F. se alege valoarea maximă a densității optice.

**Modul de calcul:**

Concentrația 5-O.M.F. în produs, se calculează cu ajutorul relației (1):

$$O.M.F. (mg/dm^3) = 0,066 \times [(D \times V_o) / (G \times V_1)] \times 1000, (1), \quad \text{unde:}$$

- O.M.F. – concentrația 5-oximetilfurfurolului în produs, mg/dm<sup>3</sup>;
- 0,066 – cantitatea de 5-O.M.F. mg/ml din curba de etalon;
- D – densitatea optică maximă a probei de cercetat;
- V<sub>o</sub>– volumul inițial al produsului dizolvat (V<sub>o</sub>= 100 cm<sup>3</sup>);
- V<sub>1</sub>– volumul de soluție folosit pentru fotocolorimetrie (10 cm<sup>3</sup>);
- G – masa probei (produsului testat).

În cazul în care proba nu a fost dizolvată cu apă distilată, concentrația O.M.F. în produs se calculează cu ajutorul relației (2):

$$O.M.F. = 0,66 \times (D/G) \times 1000 (2)$$

**5. Interpretarea rezultatelor:**

Pe baza datelor experimentale, se trag concluzii referitoare la influența tratamentului termic asupra conținutului de 5-oximetilfurfurol în produsele alimentare testate, încadrarea în limitele maxime admise a valorii obținute pentru concentrația de O.M.F.

### 15.3. Lucrarea nr. 3 (Coloranți)

#### *Procesul de caramelizare. Influența unor adausuri de caramelizare*

Prin încălzirea zaharozei sau a unor soluții de zaharoză se formează caramelul, un produs de culoare brună. În componența caramelului au fost identificați cca. 100 de componenți, majoritatea acestora având caracter reducător.

În industria alimentară, caramelul se utilizează ca și colorant alimentar (E 150) și ca substanță aromatizantă, intensitatea culorii și aromei putând fi ajustate prin condițiile de obținere. De exemplu, din sirop de glucoză, prin încălzire în prezența amoniacului sau cu un volum foarte mic de acid sulfuric, se obține un caramel, care prin diluție 1/1500 are proprietăți colorante intense.

Procesul de caramelizare este accelerat de impuritățile din glucidele care sunt supuse tratamentelor termice; el este foarte rapid la temperaturi de peste 130°C. Principalele procese chimice care au loc în timpul caramelizării sunt: inversia, tautomeria oxo-citrică, izomerizarea aldo-cetonică, eliminarea de apă intramoleculară (formarea de anhidride zaharoase), reversia, deshidratarea enolilor și formarea reductonilor. Prin condensarea compușilor nesaturați și prin ciclizări se formează heteromolecule, unii compuși de culoare brună, polimeri nesaturați, ciclopentanoli, **diacetil-formozina** care are aroma specifică caramelului și ciclopentenoli, glioxal, și 3-dezoxihexozona.

Caramelul este o substanță de culoare maro, până la negru. Este solubil în apă și etanol, rezistent la lumină și căldură. Are gust amar și aromă caracteristică de ars. Diferitele clase de caramel se obțin cu gust și culoare diferită, prin acțiunea controlată a căldurii asupra glucidelor, în prezența sau absența unor promotori de caramelizare. Principalele clase de caramel sunt următoarele:

- E150a (promotori acizi, baze săruri cu excepția sulfiților și a compușilor amoniacali, folosit pentru extracte de cafea);
- E150b (caramel sulfitic, folosit pentru lichior, rom, coniac, aperitive pe bază de vin);
- E150c (caramel amoniacal, folosit pentru bere, oțet, sosuri);
- E150d (caramel amoniacal-sulfitic, folosit pentru băuturi carbonatate, produse de patiserie).

**Scopul lucrării:** cunoașterea particularităților procesului de caramelizare a glucidelor din compoziția produselor alimentare. Aprecierea nivelului de modificare a calității produselor examinate.

**Principiul metodei:** prin încălzire la temperaturi ridicate, glucidele formează o gamă largă de produși chimici. Evoluția tratamentelor termice în direcția dorită, poate fi urmărită prin evaluarea modificărilor spectrelor de absorbție și a conductibilității electrice, la soluțiile obținute din produsele caramelizate.

**Produsul testat:**

- pentru caramelizare- zaharoză, glucoză, fructoză 10g/probă;
- adausuri de caramelizare (promotori): sulfat de sodiu, acid sulfuric, bicarbonat de amoniu;
- produse alimentare, băuturi cu conținut de caramel (precizat pe etichetă).

**Reactivi și materiale:**

- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sulfat de sodiu, bicarbonat de amoniu;
- spatule, capsule de porțelan, baie de nisip, spectrofotometru, balanță, etuvă, conductometru.

**Modul de lucru:**

Probele cântărite se supun tratamentelor termice, utilizând diferite substanțe promotoare, diferite temperaturi și diferite aparate de încălzire. După caramelizare, probele sunt diluate în câte 100ml apă distilată, după care se determină spectrele de absorbție UV-VIS și conductibilitatea electrică a soluțiilor obținute.

**Interpretarea rezultatelor:**

Se stabilesc lungimile de undă caracteristice din spectrele de absorbție pentru procesele care au loc și se reprezintă grafic variațiile observate funcție de adausurile folosite. Se reprezintă grafic variațiile de conductibilitate electrică funcție de condițiile de lucru și promotorii de caramelizare folosiți.

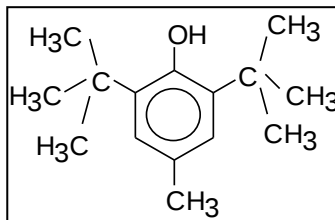
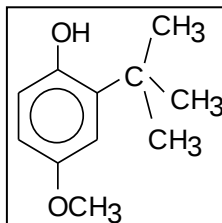
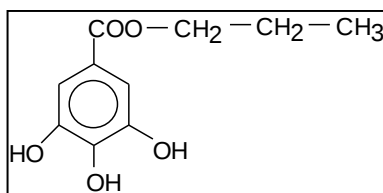
## 15.4. Lucrarea nr. 4 (Antioxidanți)

### *Identificarea unor antioxidanți sintetici (aditivi-substanțe de conservare a grăsimilor)*

Substanțele antioxidante reprezintă un grup de compuși chimici de proveniență naturală sau sintetică, care se utilizează pentru a prelungi durata de păstrare a grăsimilor sau a produselor alimentare care conțin grăsimi. Mecanismul de acțiune al antioxidanților se explică prin capacitatea lor reducătoare (preluând acțiunea oxigenului) sau complexantă (blochează metale grele care catalizează procesul de alterare).

Toxicitatea acestor compuși este relativ scăzută; cu toate acestea, au fost semnalate o serie de tulburări cum ar fi: încetinirea creșterii în prima și a doua generație sau acțiunea nefrotoxică și hipertrofia mucoasei gastrice (în special esterii acidului galic).

În ceea ce privește B.H.A. (Butilhidroxianisolu, E 320) și B.H.T. (Butilhidroxi-toluenul, E 321), toxicitatea mai mare prezintă B.H.T. Acesta se metabolizează foarte greu din cauza grupărilor butil; în plus, el produce o acțiune hepatotoxică, determinând creșterea lipidemiei și colesterolemiei și având și o acțiune teratogenă. În general, există posibilitatea acumulării antioxidanților în țesutul adipos de rezervă.



*Propil galat (E 310)  
Butilhidroxitoluen (E 321)*

*Butilhidroxianisol (E 320)*

**Scopul lucrării:** Identificarea unor aditivi antioxidanți de natură sintetică în produsele alimentare.

**Principiul metodei:** Metoda se bazează pe reacții de culoare specifice.

**Produsul analizat:** ulei, unt, margarină 15g.

**Reactivi și materiale:**

- eter de petrol;
- alcool etilic 50%;
- soluție concentrată amoniac;
- reactiv Erlich;
- soluție NaOH 1N;
- soluție de dianisidină;
- pâlnie de separare, baloane cotate 100ml, eprubete, filtru cutat, pâlnie, pipete.

**Modul de lucru:**

Presupune parcurgerea a două etape: 1) extracția din produsul testat  
2) identificarea.

1) Extracția din produsul testat se poate face în două moduri:

- *Cu apă caldă:* Se dizolvă 15g grăsime în 120ml eter de petrol până la solubilizarea completă; se trece cantitativ într-o pâlnie de separare și se extrage cu 20ml apă bidistilată încălzită la 50°C timp de 2 minute, prin răsturnarea pâlniei și evitând agitarea puternică, care poate cauza apariția de emulsii stabile; extracția se repetă de 5 ori; soluțiile apoase se colectează filtrându-le printr-un filtru uscat, într-un balon cotat de 100ml, care se aduce după răcire la semn cu apă distilată.

- *Cu alcool etilic 50%:* 10g de produs dizolvat în 50ml eter de petrol (eventual la cald); se extrage de 3 ori (în pâlnie) cu câte 25ml alcool etilic 72% și încă o dată cu 60ml; fazele alcoolice separate se aduc la un volum de 150-200ml cu alcool 72%.

2) Identificarea din extractul preparat conform indicațiilor de la punctul 1.

**Identificarea unor esteri ai acidului galic (galatului de propil E 310)**

- într-o eprubetă se iau 5ml de extract, peste care se adaugă 10-15 picături de amoniac concentrat; în prezența galatului de propil, apare o colorație roz-oranj, care tinde să devină galbenă.

**Identificarea unor esteri ai butilhidroxianisolului (B.H.A. E 230)**

- se iau 5ml din extractul alcoolic într-o eprubetă și se adaugă 1ml reactiv Erlich (acid p-diazo-benzen-sulfonic) și imediat încă 1ml de soluție NaOH 1N și se agită; apariția unei colorații roșii-purpurii indică prezența BHA.

**Identificarea unui ester ai butilhidroxitoluenului (B.H.T. E 231)**

- se iau 15ml din extractul alcoolic 72% într-o pâlnie mică de separare; se adaugă 10ml apă și 5ml soluție de dianisidină și se amestecă; se adaugă apoi 2ml nitrit de sodiu 0,3%; se amestecă și se lasă în repaus 5min; se adaugă 2ml de cloroform și se agită 30s, lăsând să se separe straturile; apariția unei colorații roz indică prezența B.H.T. Soluția de dianisidină (3,3-dimetoxi-benzidină) se prepară dizolvând 250mg substanță în 50ml etanol; se tratează apoi cu 100mg cărbune activ, agitând 5min. și se filtrează; se amestecă 40ml din filtratul clar cu 60ml HCl 1N; reactivul se prepară proaspăt.

Observații: reacția este destul de specifică, permițând identificarea B.H.T. în extractul ce conține și alți antioxidanți PG (E310) și B.H.A. (E 321).

**Interpretarea rezultatelor:**

Pe baza datelor experimentale se formulează concluzii referitoare la natura antioxidanților din produsele alimentare analizate. Se vor compara indicațiile de pe eticheta produsului cu rezultatele testelor.

## **15.5. Lucrarea nr. 5 (Antioxidanți)**

### *Determinarea capacității antioxidante - vitamina C (acidul L ascorbic, E 300)*

Directiva 95/2/EC din 20 .02. 1995 prevede: „antioxidanții sunt substanțe care prelungesc durata de păstrare (durata de viață) a produselor alimentare, prin protejarea lor față de deteriorarea cauzată de oxidare (rânțezire și modificare de culoare)”.

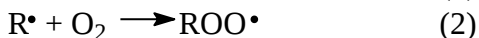
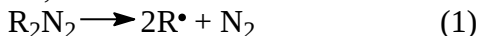
Antioxidanții (AO) sunt substanțe care au capacitatea de a stopa oxidarea sau de a inhiba reacțiile de oxidare inițiate de oxigen sau peroxizi. Unii antioxidanți sunt naturali (ex. tocoferolii, carotenoidele, vitamina C) și sunt utilizați pentru a împiedica lipoperoxidarea precum și degradarea (rânțezirea) anumitor produse alimentare (în special a celor bogate în grăsimi).

În ultimii ani, s-a acordat o importanță deosebită cercetărilor privind estimarea capacității antioxidante a produselor alimentare din dietă. Aceste studii au fost utile atât pentru conservarea alimentelor, cât și pentru menținerea antioxidantilor *in vivo*. Datorită complexității compoziției alimentelor, separarea fiecărui antioxidant și studierea lui individuală, s-a dovedit costisitoare și inefficientă. Prin dezvoltare experimentală, clinică și epidemiologică, s-au demonstrat efectele benefice ale antioxidantilor împotriva oxidării degenerescente, în combaterea unor afecțiuni grave.

De regulă, termenul de antioxidanți se referă la compușii care întârzie autoxidarea unui produs chimic. Autoxidarea este cauzată în primul rând de reacțiile dintre oxigen și substrat.

Autooxidarea, inițiată de un compus azo și acțiunea inhibitorilor săi include următoarele etape (abrevieri AH = antioxidant, LH = substrat,  $R_2N_2$  = compus azo și oxigenul în exces):

Inițiere:



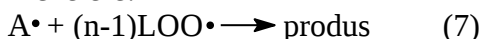
Propagare:



Inhibiție:



Încheiere:



Viteza de formare a peroxidului inhibat ( $R_{inh}$ ) și a celui neinhibat ( $R_{neinh}$ ) sunt exprimate prin ecuațiile:

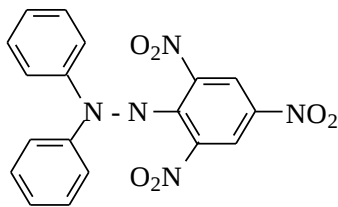
$$R_{neinh} = \{(k_3/2k_8)^{1/2}\} [LH] Ri^{1/2} \quad (9)$$

$$R_{inh} = \{k_3[LH]Ri\}/nk_6 [AH] \quad (10), \quad \text{unde:}$$

$k_3, k_6, k_8$  – constantele de viteză pentru propagare, inhibiție și încheiere.

Un radical care rupe catena, ar trebui să reacționeze mai rapid ( $k_6 - k_3$ ), pe când un radical antioxidant ( $A^\bullet$ ) nu reacționează sau reacționează mai lent cu LH.

**Determinarea activității antioxidante cu DPPH.** DPPH (2,2-difenil - 1- picrilhidrazil) este unul dintre radicalii organici cu azot cei mai stabili și are o absorbție maximă în UV-VIS la 517nm. În momentul reducerii soluția se decolorează, iar înaintarea reacției este monitorizată spectrofotometric. În acest mod, se poate evalua capacitatea antioxidantă a unui sistem.



DPPH

**Scopul lucrării:** evaluarea activității antioxidante a unui aditiv natural (acid ascorbic, vitamina C-E300) utilizând metoda cu DPPH și determinarea vitezei de reacție a antioxidantului.

**Principiul metodei:** capacitatea antioxidantă a unui sistem, se poate estima prin monitorizarea spectrofotometrică a reacțiilor de culoare care au loc în momentul reducerii DPPH, pe seama substratului testat – în cazul nostru soluții de vitamina C (soluția de DPPH în contact cu extractul analizat se decolorează, iar înaintarea reacției este monitorizată spectrofotometric la 517nm).

**Produsul testat:** Extracte prelevate din diverse produse care conțin vitamina C, soluții de vitamina C.

**Reactivi și materiale:**

- soluții apoase de acid L ascorbic de concentrații 1mM, 0,1mM, 0,01mM și 0,001mM;
- soluție alcoolică de DPPH 1mM;
- etanol 96% (EtOH);
- spectrofotometru.

**Modul de lucru:** determinarea activității antioxidante se va face pentru soluții apoase de acid ascorbic (vit. C) de concentrații 1; 0,1; 0,01 și 0,001mM, față de o soluție martor ce nu conține aditiv.

*Analiza spectrofotometrică:*

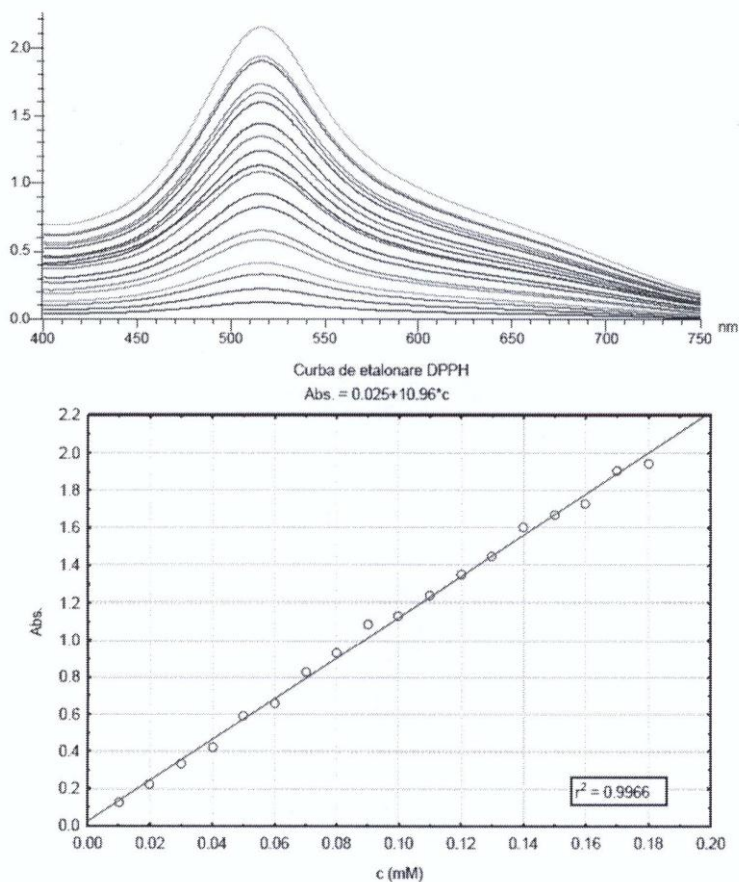
În cazul acestor soluții, analiza activității antioxidante se realizează cu ajutorul unui spectrofotometru, iar datele obținute se prelucrează cu un program statistic specific. Activitatea antioxidantă se determină astfel: în cuva pentru probă se introduc 2ml etanol 96% și 0,5ml soluție vitamina C, apoi 0,5ml soluție DPPH 1mM și se începe înregistrarea. Amestecul de reacție conține etanol, DPPH 1mM și probele de testat; după amestecare, se înregistrează absorbanta la 517nm; soluția se decolorează în timp, pe măsură ce AO reacționează cu radicalii liberi din sistem, iar înaintarea reacției este monitorizată spectrofotometric. Toate citirile se fac față de etanol 96%, ca referință.

### Calculul activității antioxidante

Activitățile antioxidante ale probelor se evaluează din curbele de dependență a absorbanței relative ( $A\%$ ), ca raport dintre absorbanta la timpul  $t$  și absorbanta inițială (la  $t = 0$ ) corespunzătoare soluției martor:

$$A\%(t) = \frac{A_{517nm}(t)}{A_{517nm}(t = 0)} \cdot 100$$

Cu cât  $A\%$  este mai mică, activitatea antioxidantă a probei studiate este mai mare.



**Figura 1. Spectrele UV-VIS pentru soluțiile de DPPH și curba de etalonare  $Abs=f(c, mM)$**

### *Evaluarea vitezei de reacție*

Evaluarea vitezelor de reacție a DPPH-ului în prezența probelor studiate, necesită obținerea unei curbe de etalonare *Absorbanță (517nm) = f(concentrație, mM)* (fig. 1).

Pe baza acestor variații ale absorbanțelor soluțiilor de DPPH în prezența probelor de vitamina C în timp, respectiv a curbei de etalonare a DPPH  $Abs(517nm) = f(conc., mM)$ , se poate determina variația concentrației de DPPH în timp, respectiv se pot evalua vitezele medii de reacție ale DPPH pe porțiunile pseudoliniare ale curbelor  $concentrație (\mu M) = f(timp, s)$ , conform relației:

$$v = dc_{DPPH} / dt \quad (\mu M/s) ,$$

unde:

v – viteza medie de reacție a DPPH ( $\mu M/s$ );

$dc_{DPPH}/dt$  – derivata de ordinul întâi a concentrației de DPPH în timp.

Din ecuația dreptei:  $c(\mu M) = a - b \cdot t(s)$ , rezultă  $dc/dt = -b$ ; deci, viteza medie pe porțiunea pseudolinară a curbei va fi chiar panta cu semn schimbat a ecuației dreptei de mai sus.

## 15.6. Lucrarea nr. 6 (Substanțe de conservare)

### *Identificarea dioxidului de sulf și a derivaților*

Dioxidul de sulf (E220) obținut prin combustia sulfului, numit și anhidridă sulfuroasă, este un gaz incolor, cu miros iritant și sufocant, solubil în apă și alcool. El acționează prin ionul  $\text{SO}_3^{-2}$ ; are acțiune bactericidă mediocră (numai în mediu acid) și foarte slabă față de germenii de putrefacție (anaerobi), dar este activ față de drojdii și mucegaiuri. Fiind reducător, protejează vitamina C de oxidare. În alimente, o parte din  $\text{SO}_2$  se poate lega la grupările carbonil ale unor componente ai acestora ( $\text{SO}_2$  legat), o parte se poate oxida la  $\text{SO}_4^{-2}$ , iar restul rămâne liber ( $\text{SO}_2$  liber);  $\text{SO}_2$  liber se îndepărtează în timpul fabricării alimentelor.

Are o toxicitate relativ ridicată ( $\text{DL}_{50}$  oral de iepure = 650 mg/kg corp); este iritant pentru mucoasele digestive, are un gust și miros dezagreabil și excesul se percepe în aliment.

În industria vinului se utilizează pentru dezinfecția echipamentului de fabricație și pentru controlul fermentației, în care caz dioxidul de sulf are rol antiseptic, de antioxidant, dizolvant (al pigmentilor antocianici și al taninurilor), de limpezire și de ameliorare gustativă.

Ca antiseptic, manifestă acțiune **bacteriostatică** și **bactericidă selectivă**, în funcție de următorii factori:

- conținutul de alcool: amplifică efectul antiseptic;
- temperatura ridicată: mărește acțiunea antiseptică;
- prezența zahărului: atenuază acțiunea  $\text{SO}_2$ ;
- specia de microorganisme: bacteriile sunt mai puțin rezistente decât drojdiile.

Prin combinarea cu acetaldehida, ameliorează gustul și conservă prospețimea aromei vinului. Ca substanță de limpezire, manifestă proprietăți floculante față de coloizii mustului.

Adaosul de dioxid de sulf se află sub incidența legislației viniviticele din România, dozele maxim admise depinzând de starea de sănătate a strugurilor, mustului și vinului, vârsta vinului și compoziția acestuia. Sulfitarea se execută pe tot parcursul procesului tehnologic, de la prelucrarea strugurilor, până la îmbutelierea vinului.

Printre compuși cu sulf utilizați în industria alimentară se numără sulfiții: sulfitul de sodiu anhidru ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) E221, sulfitul de sodiu hidratat ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), sulfitul de calciu ( $\text{CaSO}_3$ ) E226, bisulfitul de sodiu ( $\text{NaHSO}_3$ ) E222, bisulfitul de calciu [ $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ] E227, metabisulfitul de sodiu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) E223, metabisulfitul de potasiu ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) E225.

În afară de fructe deshidratate și vin,  $\text{SO}_2$  și derivații cu sulf se folosesc pentru obținerea de: dulcețuri, marmelade, gemuri, pastă de tomate, siropuri naturale, concentrate de fructe. Ca urmare a studiilor de toxicitate efectuate până în prezent, s-a estimat o doză zilnică admisă de 0,7 mg/kilocorp.

Dioxidul de sulf și derivații săi prezintă riscul producerii reacțiilor alergice, a vomei, durerilor abdominale, amețelii, dificultăților de respirație și distrug vitaminele B1 și B6.

**Scopul lucrării:** identificarea dioxidului de sulf și a sulfiților în diferite produse alimentare. Se va insista pe depistarea sulfiților adăugați fraudulos în preparatele de carne (pentru a masca descompunerea și alterarea acestor produse alimentare).

**1. Reacții de identificare cu verde malachit (metoda Korff și Kaplan).** În principiu, aceasta se bazează pe decolorarea unei soluții de verde malachit de către sulfit. Metoda este propusă pentru depistarea sulfiților adăugați în preparatele de carne, pentru a masca descompunerea și alterarea lor; totuși, testul are posibilități de aplicare mai largi, cu condiția respectării intervalului de pH în care este interpretabil și al condițiilor de interferență.

**Principiul metodei:** Se bazează pe reacția de culoare a dioxidului de sulf și a sulfiților cu verde malachit.

**Produsul testat:** carne tocată.

**Reactivi și materiale:**

- soluție verde malachit: se dizolvă 200mg verde malachit în 100ml apă și se diluează la 1litru; soluția este stabilă câteva săptămâni, dacă este păstrată în flacoane de polietilenă;
- spatulă, placă de faianță.

**Modul de lucru pentru carne:**

Se așează circa 3-4g carne tocată pe o placă de faianță de 8x8cm sau altă suprafață albă; se adaugă 0,5ml soluție verde malachit și se amestecă foarte bine cu o spatulă, timp de 2min; se observă culoarea după 10 minute. În prezența sulfiților, verdele malachit este decolorat (în cazul produsului lipsit de dioxid de sulf și sulfiți, carnea tratată cu soluție verde malachit va căpăta o culoare albastră-verde; dacă produsul a fost tratat cu dioxid de sulf pentru a masca alterarea, în prezența soluției de verde malachit carnea își va păstra culoarea intactă). Testul nu este interferat de nici una dintre substanțele chimice folosite la prepararea acestor produse, ca: azotiți, azotați, sare, glucoză, acid ascorbic. Mediul alcalin în exces ( $pH=11$ ) decolorează colorantul, iar aciditatea mai mare decât  $pH=3$ , duce la virarea în galben; între intervalele de  $pH=3-11$ , rezultatele sunt reproductibile.

Limita de sensibilitate este destul de scăzută și anume 25 p.p.m.; pentru decelarea sulfitului de sodiu, proba cu colorant se lasă 1oră.

## **2. Reacții de identificare - proba hidrogenului sulfurat**

**Principiul metodei:** se bazează pe reducerea dioxidului de sulf cu zinc în mediu acid, până la  $H_2S$ , care este apoi identificat ca sulfură de plumb.

**Produsul testat:** vin, sucuri de fructe, fructe deshidratate.

**Reactivi și materiale:**

- acid clorhidric diluat;
- granule de zinc;
- hârtie de filtru impregnată cu acetat de plumb 5%;
- eprubetă cu dop;
- vas pentru determinarea arsenului prin metoda Gutzeit.

**Modul de lucru:**

Se tratează 25g probă cu acid clorhidric diluat și câteva granule de zinc (fără sulf) într-un vas asemănător cu cel pentru determinarea arseniului prin proba Gutzeit. Hidrogenul sulfurat generat în prezența sulfiților, poate fi identificat cu hârtie de filtru impregnată cu acetat de plumb, introdusă în tubul dopului (trebuie avut în vedere că urme de sulfuri metalice ocazionale prezente în vegetale, au aceeași reacție ca și sulfiții).

**Interpretarea rezultatelor:**

Pe baza datelor experimentale, se formulează concluzii referitoare la prezența dioxidului de sulf (E220) și a sulfiților în probele de analizate.

## **15.7. Lucrarea nr. 7 (Substanțe de conservare, de fixare a culorii)**

### *Determinarea azotaților și azotiților*

Azotații și azotiții sunt utilizați în industria cărnii și peștelui, pentru acțiunea lor antiseptică (azotiții) și mai ales pentru fixarea culorii ( $\text{NO}_2$ +hemoglobina formează nitrozohemoglobina, care la fierbere trece în nitrozohemocromogen, roșu).

Culoarea roșie specifică pentru carne, este dată de pigmenții mioglobina și hemoglobina. Mioglobina (Mb), este o cromoproteidă localizată în fibrele musculare roșii, iar hemoglobina (Hb), este o cromoproteidă localizată în eritrocitele sângelui. Contribuția celor doi pigmenți la culoarea cărnii este egală, deoarece sunt caracterizați de coeficienți de extincție similari. Însă, concentrația lor în carne este diferită și depinde de tipul de animal și de tehnologia de prelucrare. Mioglobina prezintă mai mulți derivați, dintre care mai importanți sunt:

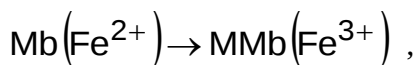
a) **derivații feroși** – au culoarea roșie; exemple:

- mioglobina redusă (deoximioglobina), se formează în straturile profunde ale cărnii, unde presiunea oxigenului este mai mică de 0,1 mmHg și are culoarea roșie-purpurie;
- oximioglobina ( $\text{MbO}_2$ ), se formează la presiuni mari ale oxigenului; are culoarea roșie-aprins;
- nitrozimioglobina (NOMb), se formează prin acțiunea  $\text{NaNO}_2$  asupra Mb, în condiții de anaerobioză, sau prin reacția dintre metmioglobina (MMb) și azotit de sodiu, în prezența acidului ascorbic, compușilor sulfhidrici sau reducătorilor nucleotidici; are culoarea roșie-deschis.
- carboximioglobina (COMb), conferă culoare roșie, stabilă chiar și la denaturarea părții proteice, dar labilă la acțiunea luminii.

b) **derivații ferici** – au culoare brună:

- metmioglobina (MMb), în care al 6-lea ligand este apa (sau OH) este de culoare brună, incapabilă de a lega oxigenul;
- ferihemocromi, formați prin denaturarea MMb.

Interconversiunea formelor feroase și ferice ale mioglobinei, este responsabilă de starea „dinamică” a culorii cărnii. Reacția centrală este:



oxidarea necesitănd reducerea altor specii de molecule. În cazul în care MbO<sub>2</sub> trece în MMb, avem de-a face cu o autooxidare și cel care se reduce este oxigenul. Pentru prevenirea autooxidării, este necesar să se mențină carnea la presiuni ale oxigenului foarte mari, sau foarte mici. În condiții de refrigerare, carnea „respiră” (consumă oxigen) și prin ambalarea ei în filme impermeabile la oxigen, pigmentul cărnii se va găsi sub formă de Mb redusă. La deschiderea ambalajului culoarea va deveni roșu aprins, prin formare de oximioglobină. Însă, dacă carnea este menținută la presiuni ridicate ale oxigenului, atunci nivelul de Mb redusă va fi mic și autooxidarea minimă. Pentru a controla autooxidarea se recomandă:

- menținerea unui pH ridicat;
- prevenirea contaminării cu metale grele;
- depozitarea cărnii la temperaturi scăzute.

La sărarea cărnii (umedă sau uscată), în funcție de concentrația de NaCl și de durata sărării, se obține o colorație brună-cenușie a țesutului muscular, datorită formării de metmioglobină, stabilizată apoi sub formă de ferihemocromi dacă este tratată termic.

Pentru menținerea culorii roșii se utilizează diverși aditivi, cum ar fi: acidul ascorbic și sărurile sale, sorbatul de sodiu (vezi cursul anterior), glucono-δ-lactona, azotații și azotiții de sodiu; aceștia au și rol de conservanți.

**Azotatul de sodiu (E 251)** – se prezintă sub formă de cristale inodore, transparente. Este un oxidant inodor, cu gust ușor amar, salin, stabil în mediu uscat, solubil în apă. Azotatul nu are efect direct asupra culorii cărnii – el servește ca sursă de azotit, transformarea având loc pe cale **bacteriană** (nitratreductaze).

Azotații ca atare, nu sunt considerați toxici în doze mici și sunt utilizați de foarte multă vreme ca diuretici. Sunt absorbiți rapid în intestinul subțire și excretați prin rinichi. În cantități mari prezintă risc de reacții alergice, potențial cancerigen, produc dureri de cap, tulburări respiratorii, amețală, hiperactivitate, hipertensiune.

**Azotitul de sodiu (E 250)** – se prezintă sub formă de cristale albe, care în prezența aerului absorb apa și se oxidează lent în azotat; gustul este salin;

este solubil în apă, dar puțin solubil în alcool etilic; adăugat în amestecul de sărare, azotitul îndeplinește următoarele funcții:

- reacționează cu mioglobina, formând culoarea caracteristică cărnii sărate;
- contribuie la aroma cărnii;
- servește ca antioxidant blând, împiedicând apariția de gust și miros străin;
- servește ca agent **antimicrobian**.

Azotii prezintă atât **toxicitate** directă cât și indirectă. Toxicitatea directă se datorează puterii oxidante a azotizilor, în prezența cărora pigmentii heminici trec la forma met prin oxidarea  $\text{Fe}^{2+}$  la  $\text{Fe}^{3+}$ . Hemoglobina, sub forma met nu mai asigură transportul oxigenului, fapt ce conduce la moarte prin asfixiere. Dozele letale sunt de ordinul a câtorva grame pentru adulți și de 0,2-0,5g pentru copii. Efectul oxidant se manifestă și asupra citocromilor și ansamblului sistemului oxidoreducător al organismului și sub aspectul carenței de vitamine A și E. Toxicitatea indirectă a azotitului se datorează participării acestuia la formarea de **nitrozamine**, substanțe cu acțiune cancerigenă dovedită pe animalele de experiență. Doza zilnică admisibilă a fost stabilită la 0,2 mg/kilocorp.

De multe ori, în amestecurile de sărare se adaugă ascorbați și alți aditivi de chelare.

Acidul ascorbic și/sau sarea de sodiu a acestuia (E 300, 301), contribuie la transformarea completă a azotitului de sodiu în oxid de azot, reducându-se riscul formării de nitrozamine cu acțiune cancerigenă. În plus, au acțiune antioxidantă, **antifungică** și **antilevurică** și contribuie la formarea culorii.

**Scopul lucrării:** - identificarea azotaților și azotizilor în diferite sortimente de mezeluri, compararea rezultatelor testelor cu informațiile de pe etichetele produselor; - însușirea mecanismului de acțiune al nitriților și nitraților asupra culorii cărnii și produselor din carne.

**Principiul metodei:** reacții de culoare cu indicatori specifici.

**Produsul testat:** produse din carne, saramură, sare amestec (materie primă).

**Reactivi și materiale:**

- vas Erlenmeyer;

- agitator mecanic;
- baie de apă;
- filtre de hârtie, pâlnii;
- balanță analitică;
- baloane cotate 100ml;
- brucină, acid sulfuric concentrat;
- reactiv Griess.

### **Modul de lucru:**

#### ***Extracția azotaților și azoților***

*Carne sau produse din carne.* Se cântăresc 10g de produs, se introduc cu 40ml apă distilată într-un agitator mecanic și se agită timp de 3 minute; proba omogenizată este trecută într-un flacon Erlenmeyer de 200ml, spălând agitatorul cu 15-20ml apă (nu mai mult); se încălzește lichidul pe o baie de apă timp de 1oră și după ce s-a răcit, se filtrează printr-o hârtie de filtru cutată cu bandă albastră, într-un balon de 100ml; se spală flaconul și filtrul cu reziduul de 3ori cu câte 10ml apă, aducând lichidul de spălare în același balon, se completează la semn cu apă distilată și se agită.

*Saramură.* Dacă se analizează saramura, determinarea se face direct, diluând-o cu apă distilată în proporție de 1/10.

*Preparate de carne uscate sau afumate.* Se cântărește 1g de produs alimentar mărunțit în prealabil și se trece cantitativ cu apă distilată în balonul cotate de 100ml și se agită; se lasă 30 minute în repaus (pentru a se face extracția), apoi se filtrează; 10ml din soluția astfel obținută, se diluează în 100ml apă distilată.

#### **Reacții de identificare a azotaților:**

*Reacția de brucină.* Într-o eprubetă, la o soluție formată din câteva cristale de brucină în acid sulfuric concentrat, se adaugă o mică cantitate de extract; în prezența azotaților, apare o colorație roșie, care trece repede în galben-aurie ( $H_2SO_4$  întrebuintat trebuie să fie lipsit de azotați, pentru a nu se obține rezultate eronate).

*Reacția de difenilamină.* Într-o eprubetă sau o capsulă de porțelan, se adaugă puțin din extractul de cercetat la 2-3ml soluție de difenilamină 0,02% în acid sulfuric (soluția se prepară dizolvând 0,02g difenilamină p.a. în 20ml  $H_2SO_4$  diluat 1:3 și apoi se aduce la 100ml cu  $H_2SO_4$  conc. D=1,84).

La suprafața de contact apare o colorație albastră; deoarece această reacție este dată și de azotiți, aceștia trebuie în prealabil îndepărtați.

**Observație:** îndepărtarea nitriților se poate face în mai multe feluri:

- la 100ml lichid de analizat se adaugă 0,2g uree și 5 picături de acid sulfuric concentrat și se lasă să reacționeze 14 ore;
- la 100ml lichid de analizat se adaugă 5ml soluție  $\text{NH}_4\text{Cl}$  10% și se evaporă pe baie de apă până la un volum de 25ml.

Pentru ca reacțiile să nu fie afectate de substanțele interferente (proteine etc.), este bine ca înainte de utilizare extractul să fie defecat, adăugând la o anumită cantitate un volum egal de defecant și apoi se filtrează (filtratul se folosește la determinări); defecantul se prepară dizolvând 5g  $\text{HgCl}_2$  în 100ml apă distilată, la care se adaugă 100ml  $\text{HCl}$  2%.

### **Reacții de identificare a azotiților:**

#### *Reacția cu reactiv Griess*

Într-o eprubetă, peste cca. 5ml extract filtrat se adaugă 1-2ml reactiv Griess; în prezența azotiților, apare imediat sau după câteva minute (funcție de concentrația din probă), o colorație roz; reacția este specifică.

#### *Reacția cu acid sulfanilic și $\beta$ -naftol*

Într-un flacon Erlenmeyer, se introduc 10ml din extract și se adaugă câțiva ml dintr-o soluție de acid sulfanilic în  $\text{HCl}$  10%, lăsându-i 10 minute în repaus; apoi, se alcalinizează cu  $\text{NaOH}$  și se adaugă o soluție proaspăt preparată de  $\beta$ -naftol în  $\text{NaOH}$  10%; dacă apare o colorație roșie, reacția este pozitivă.

#### *Reacția cu iodură de zinc amidonată*

Se cântăresc 10g din proba bine omogenizată și se introduc într-un balon cotat de 200ml, împreună cu 150ml apă distilată; se alcalinizează ușor cu 5-6 picături dintr-o soluție de carbonat de sodiu 25% și se amestecă bine; după 90 minute, se aduce la semn cu apă distilată, se agită și se filtrează; într-o eprubetă se iau 10ml de filtrat, peste care se adaugă câteva picături de acid sulfuric concentrat și 1ml iodură de zinc amidonată; apariția unei colorații albastre indică prezența azotiților în probă.

### **Interpretarea rezultatelor:**

Pe baza datelor experimentale se formulează concluzii referitoare la prezența nitraților (**E250**) și a nitriților (**E251**) în probele analizate.

## 15.8. Lucrarea nr. 8 (Substanțe de conservare)

### *Determinarea acidului formic (bactericid)*

Slab bactericid, acidul formic este activ față de drojdii și mai ales față de mucegaiuri. Pentru că nu modifică proprietățile organoleptice, este folosit la conservarea legumelor (murături) și fructelor; are acțiune iritantă asupra mucoaselor digestive și deprimă activitatea enzimatică. În organism, o parte este metabolizat (ca sursă de radical monocarbonic, transformat în  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ ) sau eliminat ca atare. În ultima perioadă, a fost înlocuit cu acidul sorbic (conservant mai eficient).

**Scopul lucrării:** identificarea acidului formic și a formațiilor în diferite sortimente de conserve și compararea rezultatelor testelor, cu informațiile de pe etichetele produselor.

**Principiul metodei:** majoritatea reacțiilor de identificare se bazează pe proprietățile reductoare ale acidului formic.

**Produsul testat:** conserve, sucuri de fructe.

#### **Reactivi și materiale:**

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1,11$ );
- eter etilic;
- etanol;
- $\text{NaOH}$  1N;
- soluție de clorură mercurică;
- soluție amoniacală de azotat de argint (reactiv Tollens);
- eprubete, vase Erlenmeyer, pâlnii de separare, hârtie de filtru.

#### **Modul de lucru:**

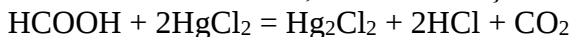
##### *Extracția din produsele alimentare*

**Extracția cu solvenți.** 50-100ml din probă (vin, suc de fructe etc.) se introduc într-o pâlnie de separare și se acidulează cu 1-2ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1,11$ ) și se extrage de 2 ori cu câte 100ml eter etilic; dacă se formează emulsie, se

adaugă puțin alcool etilic; soluțiile eterice reunite se filtrează printr-o hârtie de filtru umezită în eter, iar filtratul se extrage cu un amestec format din 10ml apă și 5ml NaOH 1N; soluția apoasă trebuie să aibă o reacție slab alcalină, în caz contrar se mai adaugă 1-2ml soluție de NaOH 1N și se continuă operația; extractul obținut în acest fel, poate fi utilizat pentru reacții de identificare (procedeul e folosit mai ales în scopuri de identificare).

#### *Reacții de identificare*

- Reacția de reducere a clorurii mercurice: 5ml de extract se fierb într-o eprubetă cu o soluție mercurică; în prezența acidului formic, apare un precipitat alb de clorură mercuroasă, conform reacției:



- Reacția de reducere a azotatului de argint: încălzind 5ml de extract cu 5ml soluție amoniacală de azotat de argint (reactiv Tollens), se formează un precipitat de argint brun, pulverulent; reacția este simplă și comodă.

#### **Interpretarea rezultatelor:**

Pe baza datelor experimentale se formulează concluzii referitoare la prezența acidului formic în probele de analizat.

## **15.9. Lucrarea nr. 9 (Substanțe de conservare)**

### *Determinarea acidului boric și a derivaților (conservanți)*

Acidul boric (**E 284**) și boraxul (**E 285**), se folosesc ca agenți de conservare pentru pește, crustacee etc.; sunt antiseptice slabe; au acțiune toxică, acumulându-se în ficat, rinichi și mai ales în creier; împiedică captarea oxigenului, formarea amoniacului și a glutaminei; inhibă oxidarea adrenalinei, irită mucoasele gastrice, frânează absorbția lipidelor și proteinelor (determină scăderea în greutate); este antagonist mai ales pentru vitamina B<sub>6</sub>.

**Scopul lucrării:** identificarea acidului boric și a boraxului în produsele alimentare.

**Principiul metodei:** reacțiile de identificare se bazează pe proprietatea acidului boric de a forma compuși colorați cu curcumina.

**Produsul testat:** icre, crustacee.

**Reactivi și materiale:**

- tinctură sau hârtie de curcuma;
- HCl diluat (1/20, v/v);
- cuptor de calcinare, creuzete, clește cu brațe lungi;
- baie de apă;
- hidroxid de calciu soluție 25%;
- acid clorhidric concentrat.

**Modul de lucru:**

**Extracția.** Înainte de separare, se poate încerca o identificare preliminară chiar în soluția alimentului suspectat. Pentru aceasta, se utilizează reacția cu tinctură sau hârtie de curcuma; curcuma conține colorantul natural curcumina: 1,7-bis-(4-hidroxi-3-metil-metoxi-fenil)-1,6-heptadien-3,5-dionă, care formează rozocianină cu borați acizi; probabil, reacția are loc între borat și una din grupele hidroxil ale curcuminei. Proba lichidă sau soluția apoasă a alimentului se acidifică cu HCl diluat (7ml pentru fiecare 100ml de probă); se cufundă o fâșie de hârtie de curcuma în stratul superior de lichid și se lasă să se usuce la aer; dacă în produs există Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> sau B(OH)<sub>3</sub>, hârtia se înroșește; prin expunerea la vapori de

amoniac, ea trece în albastru întunecat sau verde, care revine la roșu prin acidulare.

Pentru obținerea unor rezultate mai sigure, totdeauna, este necesară separarea de restul componentelor alimentului; cea mai comodă metodă este **calcinarea** sau mineralizarea, având în vedere stabilitatea termică a sărurilor de bor sau a oxizilor săi; în scopul evitării unor eventuale pierderi prin volatilizare, calcinarea se face după o alcalinizare, cu o soluție a unei sări de metal alcalino-pământos:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sau  $\text{LiCO}_3$  în cazul metodei cu acid carminic; de asemenea, se poate folosi mineralizarea pe cale umedă, însă ea este mai laborioasă. Astfel, deși s-au îndepărtat toți compușii organici cu acțiune eventual interferentă, pentru a evita interferența compușilor salini ai cenușii (în special la reacția de colorare a flăcării), trebuie procedat la o nouă separare.

### **Reacții de identificare:**

Se folosește soluția obținută cu cenușa de la calcinarea produsului.

*Reacția cu curcumină:* se face folosind soluția obținută la dizolvarea cenușii; 25g de probă se alcalinizează cu lapte de var și se evaporă pe baie de apă; conținutul capsulei se calcinează ușor și apoi se adaugă 15ml apă și HCl cu picătura, până când reacția devine distinct acidă; se introduce o hârtie de curcuma în această soluție și se procedează ca la testul preliminar.

- *Reacția de colorare a flăcării:* pentru această probă, este necesară separarea sărurilor de bor prin distilarea esterului metilic; formarea și arderea esterului trimetilic în prezența celorlalte săruri ale cenușii, sunt în majoritatea cazurilor echivoce și greu de interpretat, deoarece în aceste condiții, poate apărea colorația verde a flăcării și de la alte elemente (de ex. Cu), iar flacăra verde datorată borului, poate fi mascată de colorația galbenă generată de sărurile de sodiu; separarea se face ca și la metoda cantitativă cu chinalizarină, fără a fi necesare toate precauțiile unei determinări cantitative. Distilatul cules se aprinde imediat (pentru a evita evaporarea), după ce a fost trecut într-o capsulă mică de platină sau sticlă fără bor; în prezența acidului boric (min. 0,1mg în probă) apare o colorație net verde, mai ales la început.

### **Interpretarea rezultatelor:**

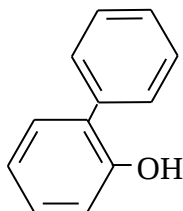
Pe baza datelor experimentale, se formulează concluzii referitoare la prezența acidului boric (**E284**) și a boraxului (**E285**) în probele de analizat.

## 15.10. Lucrarea nr. 10 (Conservanți antiseptici)

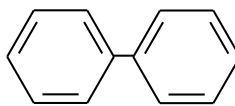
### *Identificarea aditivilor difenol și ortodifenol - utilizați în tratamente de suprafață*

DIFENILUL (E230) (numit și BIFENIL), este folosit mai ales în tratamentele de suprafață ale citricelor (în doze de maxim 70mg/kg). Uneori, aditivul penetrează coaja și se regăsește în fruct. Doza zilnică maxim admisă 0,05mg/kgcorp. Au fost semnalate efecte secundare (afecțiuni dermatologice) la muncitorii care manipulează citricele tratate cu acest aditiv. Aditivul a fost interzis în UE în anul 2007, dar totuși este folosit în afara UE.

ORTOFENILFENOL(E231), ORTOFENILFENOLAT DE SODIU (E 232) sunt aditivi utilizați pentru tratamentul de suprafață al citricelor, merelor și perelor (în doze de maxim 12mg/kg). Conservantul poate fi regăsit și în fruct, deoarece poate penetra coaja. Doza zilnică maxim admisă 0,2 mg/kgcorp.



Ortofenifenol



Bifenil (difenil)

Datorită acțiunii lor fungicide și bactericide, acești aditivi sunt folosiți pentru păstrarea citricelor. Nu se îndepărtează prin spălare, fiind insolubili în apă; se pot reține în uleiurile eterice din coaja citricelor, de unde ajung în conservele preparate din acestea (din fericire 50% se pot pierde la tratamentul termic, prin sublimare) și mai ales în extractele alcoolice folosite pentru aromatizare.

Au o toxicitate acută relativ scăzută, dar ingerate în mod repetat, determină leziuni hepatice și mai ales renale. Riscul este crescut la copii și

în cazul consumului sistematic de sucuri de citrice obținute din fructe, în care difenilul și ortodifenilul au ajuns în pulpa fructelor.

Ortofenilfenolul se folosește și ca fungicid pentru alte fructe (banane, pere, mere și pentru unele legume). Datorită faptului că acești aditivi sunt și pesticide, nu este recomandat consumul cojilor fructelor tratate cu aceste substanțe.

**Scopul lucrării:** însușirea metodei de identificare a difenilului și a ortodifenolului în cojile și pulpa unor citrice.

**Principiul metodei:** se bazează pe extracția directă cu diclormetan în mediu acid; se cromatografiază pe silicagel și se identifică în U.V., sau cu ajutorul **reactivului Rosen**.

**Produsul testat:** citrice (lămâi, portocale, mandarine).

**Reactivi și materiale:**

- mixer, agitator;
- balon 250ml;
- HCl 25%;
- diclormetan;
- filtre, pâlnii de filtrare;
- instalație de fierbere la reflux;
- plăcuțe de silicagel, eter de petrol-hexan;
- reactiv Rosen (10ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. + 0,2ml  $\text{HCHO}$  37%).

**Modul de lucru:**

**Pregătirea extractului:**

Se taie fructele în două jumătăți; o jumătate se folosește pentru testul calitativ, iar cealaltă pentru determinarea cantitativă, în cazul în care se confirmă prezența acestor compuși; se decojește prima jumătate, astfel încât să se obțină o probă de cca. 8g; se taie cât mai mărunț sau se omogenizează cu un mixer și se introduce într-un balon de 250ml, adăugând 1ml HCl 25% și 100ml de diclormetan; mixtura se încălzește la reflux timp de 10 minute; după răcire, se spală condensatorul cu 5ml diclormetan, iar mixtura se centrifughează sau se filtrează printr-un filtru

cutat. Soluția se concentrează la rotavapor la vid, încălzind până la max. 60°C, până ce ajunge la un volum de 10ml (balonul rotavaporului nu trebuie lăsat să se rotească, ci trebuie ținut fixat, deoarece întinderea soluției de evaporat sub formă de film, facilitează pierderea difenilului prin sublimare).

### **Identificarea prin cromatografiere:**

Extractul se cromatografiază pe silicagel cu grosimea stratului de 0,25mm, activat în prealabil timp de 30 minute la 110°C. Apoi, pe placă se trasează (cu un vârf ascuțit) șanțuri la intervale de 3cm lățime; într-unul din aceste spații se aplică spotul probei de analizat (50μl sub forma unei benzi subțiri, printr-o mișcare a pipetei de dute-vino); în spațiile alăturate, se aplică aceeași cantitate de etalon și în aceeași manieră; se dezvoltă placa în eter de petrol-hexan sau în mixtură de ciclohexan-diclorometan (25:95); se va avea grijă ca să se asigure echilibrarea și etanșeizarea tancului, prin tapetarea cu hârtie de filtru, îmbibată în solvenți. Identificarea spoturilor se face examinând cromatoplăcile uscate la lumină U.V. ( $\lambda=254\text{nm}$ ).

Observație: sarea de sodiu a hidroxidifenilului a fost convertită în hidroxidifenil în timpul acidulării extractului, deci metoda nu le poate diferenția.

### **Identificarea cu ajutorul reactivului Rosen:**

Pentru identificare se mai poate folosi reactivul Rosen proaspăt preparat (10ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. + 0,2ml HCHO 37%). Aditivii E230 și E231 formează cu reactivul Rosen spoturi albastre; pentru ca vizualizarea să se facă corect, reactivul trebuie folosit în cantități minime, evitând supraîncărcarea plăcii.

### **Alte posibilități de revelare a cromatoplăcilor:**

- pe cromatoplăci se poate pulveriza o soluție de 2; 4; 7 trinitrofluorenol 0,5% (g/v) în acetonă, reactiv în prezența căruia difenilul formează spoturi galbene;

- 2 hidroxidifenilul dă spoturi albastre când este stropit cu o soluție de 2-6 dibromparabenzochinonclorimidă 0,1% în etalon (reactivul este stabil o săptămână la frigider).

### **Interpretarea rezultatelor**

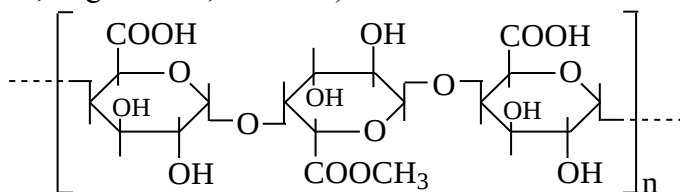
Pe baza datelor experimentale se formulează concluzii referitoare la prezența aditivilor **E230** și **E 231** în probele analizate.

## 15.11. Lucrarea nr. 11 (Hidrocoloizi)

### *Determinarea gradului de esterificare a substanțelor pectice*

Substanțele pectice, sunt hidrocoloizi care se pot obține prin extracție din surse de natură vegetală, fiind un component cu rol structural al țesuturilor legumelor și fructelor. Sursele vegetale utilizate pentru extragerea pectinelor sunt merele și citricele (borhotul care rezultă în urma procesării acestor fructe). Ca aditivi, pectina și pectina amidată (**E 440** sau **E440i**) sunt folosite ca agent de gelificare, ca agent de îngroșare și ca stabilizator.

Substanțele pectice sunt heteropoliglucide polimerice, alcătuite în principal din resturi de acid D-galacturonic, unite între ele prin legături  $\alpha$  1,4-glicozidice (la care se adaugă resturi de ramnopiranoză și ramificații de L- arabinoză, D-galactoză, D-xiloză):



Fragment din zona liniară a acidului poligalacturonic

În macromolecula pectinei, numărul grupărilor carboxilice ( $-\text{COOH}$ ) și a celor carboxilice metoxilate ( $-\text{COOCH}_3$ ) este variabil. În funcție de conținutul grupărilor  $-\text{COOH}$  și  $-\text{COOCH}_3$ , pectinele se împart în două grupe:

- pectina slab esterificată (metoxilată): conținutul grupărilor carboxilice ( $-\text{COOH}$ ) este mai mare de 44% din numărul total de grupări carboxil și ( $-\text{COOCH}_3$ );
- pectina puternic esterificată: conține mai mult de 44% grupări metoxilate ( $-\text{COOCH}_3$ ) din numărul total al grupărilor carboxil.

Raportul dintre conținutul grupărilor carboxilice și carboxilice metoxilate ( $-\text{COOH} / -\text{COOCH}_3$ ) determină proprietățile fizico-chimice ale pectinei: capacitatea de gelificare, rata și temperatura de gelificare, absorbția metalelor grele etc. Pectinele se comercializează în funcție de

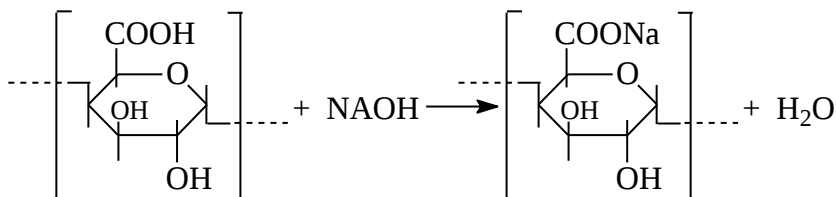
viteza de gelificare, sub trei forme: pectine cu gelificare rapidă (grad de esterificare DE=72-75%;  $\tau$  gelificare=20-70s,  $t$  gelificare=80°C); pectine cu gelificare medie (grad de esterificare DE=68-71%;  $\tau$  gelificare=100-135s,  $t$  gelificare=80°C) și pectine cu gelificare lentă (grad de esterificare DE=62-66%;  $\tau$  gelificare=180-250,  $t$  gelificare=50-60°C)

**Scopul lucrării:** determinarea gradului de esterificare și metoxilare a substanțelor pectice.

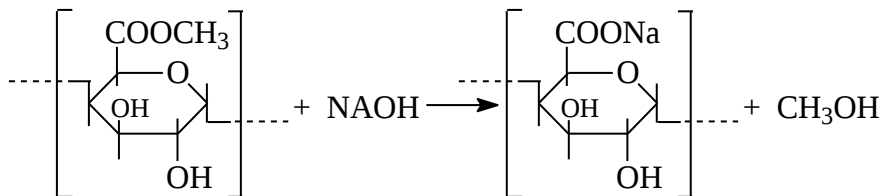
### Principii metodei:

Gradul de esterificare al pectinei (%) se stabilește prin raportul volumului de NaOH, care se utilizează pentru determinarea grupărilor –COOH și –COOCH<sub>3</sub>.

Determinarea grupărilor –COOH se efectuează prin titrarea soluției de pectină cu NaOH, în prezența indicatorului Hinton.



Grupările –COOH libere se blochează prin procesul de saponificare a pectinei:



Numărul grupărilor –COONa care s-au format în procesul de saponificare, se determină prin a doua titrare a soluției de pectină cu NaOH.

### Materiale și reactivi:

- vase conice Erlenmeyer de 300 cm<sup>3</sup> – 2buc.;

- baghete de sticlă-2; biuretăcu volum de 50 cm<sup>3</sup>-2buc,
- pipetă gradată 100 cm<sup>3</sup>-1buc.;
- pahar Berzelius de 100 cm<sup>3</sup>;
- hidroxid de sodiu (NaOH), 0,1 mol/dm<sup>3</sup>;
- acid clorhidric (HCl), 0,1 mol/dm<sup>3</sup>;
- indicator Hinton;
- pectină praf rafinată;
- alcool etilic 96%.

### **Modul de lucru:**

#### *Determinarea grupărilor carboxilice din pectină:*

La balanța analitică, se cântăresc două probe de pectină rafinată a câte 0,3...0,5 g. Probele se trec cantitativ în vase conice de 300cm<sup>3</sup>. Pentru a preveni formarea granulelor de pectină, proba se umectează cu câteva picături de alcool etilic de 96%. În fiecare vas cu proba de pectină se adaugă câte 100cm<sup>3</sup> apă distilată. Conținutul se agită și se lasă în repaus 30 minute. După repaus, vasele se încălzesc până la temperatura de 40-60°C și soluția se agită până la dizolvarea completă a pectinelor. În soluție, se introduc și câte 6 picături de indicator Hinton. Soluțiile de pectină se titrează cu NaOH (0,1 mol/l) până la apariția culorii roz, care este stabilă cel puțin 30 secunde. Conținutul grupărilor carboxilice în moleculele pectinei se calculează din relația:

$$K_c = (V_1 / G) \times 0,45, \text{ unde:}$$

K<sub>c</sub> – cantitatea grupărilor carboxilice (%);

V<sub>1</sub> – volumul soluției NaOH folosite pentru titrare (cm<sup>3</sup>);

G – masa probei de pectină luată pentru analiză (g);

0,45 – grupări –COOH (1,0cm<sup>3</sup> de NaOH corespunde la 0,0045g de grupări –COOH a pectinei prin titrare).

#### *Determinarea grupărilor carboxilice metoxilate:*

În soluția de pectină care a fost utilizată pentru determinarea grupărilor carboxilice libere, se introduc câte 50ml NaOH 0,1mol/l; vasele conice se astupă cu dopuri. Mostrele se lasă în repaus 60minute la temperatura camerei, pentru saponificarea grupărilor carboxilice metoxilate. După aceea, în soluția de pectină se adaugă din biuretă câte

50ml de HCl 0,1mol/l; soluțiile se agită. Apoi, titrăm cu NaOH 0,1mol/l pentru a neutraliza excesul de HCl. Volumul de soluție NaOH care a fost utilizat la a doua titrare ( $V_2$ ), corespunde cantității grupărilor esterificate ( $K_e$ ) în proba analizată de pectină și se calculează astfel:

$$K_e = (V_2 / G) \times 0,45, \text{ unde:}$$

$K_e$  – conținutul grupărilor esterificate sau metoxilate (%);

$V_2$  – volumul de soluție NaOH 0,1 mol/l utilizat pentru a doua titrare (ml);

$G$  – masa probei de pectină (g).

Conținutul total al grupărilor carboxilice libere și esterificate în pectina cercetată, se determină cu ajutorul formulei :

$$K_t = K_c + K_e, \text{ unde:}$$

$K_t$  – conținutul total al grupărilor carboxilice (%).

Gradul de metoxilare al pectinei se calculează astfel:

$$Me = (K_e / K_t) \times 100, \text{ unde:}$$

$Me$  – gradul de metoxilare al pectinei (%).

Gradul de esterificare al pectinei se stabilește din relația :

$$E = (V_2 \times 100) / (V_1 + V_2) \%, \text{ unde:}$$

$E$  – gradul de esterificare al pectinei (%);

$V_1$  – volumul soluției de NaOH 0,1mol/l utilizat la prima titrare (ml);

$V_2$  – volumul soluției de NaOH 0,1mol/l utilizat la a doua titrare (ml).

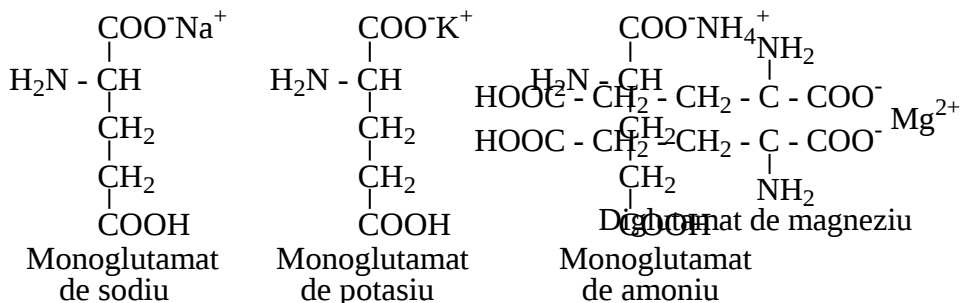
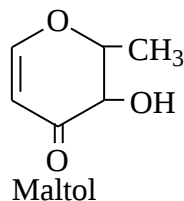
### **Interpretarea rezultatelor:**

Din datele obținute se determină media aritmetică a gradului de esterificare al pectinei. Se formulează concluzii, referitoare la gradul de esterificare al substanțelor pectice testate.

## Lucrarea nr. 12 (Potențiatori de gust)

### Identificarea glutamatului de sodiu preparate deshidratate

Potențiatorii de aromă, în sensul strict al cuvântului, sunt substanțe care ele însele, nu au miros și gust, dar au proprietăți sinergetice în combinație cu alte ingrediente din produsul alimentar, fiind foarte active chiar în concentrații reduse. Principalii potențiatori de aromă sunt: glutamatul monosodic (E 621), 5' nucleotidele (E631 inozinat disodic IMP, E 627-guanilat disodic GMP au efect sinergetic cu monoglutamatul de sodiu), maltolul (eficient pentru intensificarea sau modificarea aromei unor gemuri, jeleuri băuturi răcoritoare la care se adaugă extracte/sucuri de fructe), glutamatul de magneziu (este și înlocuitor de sare).



Adesea, glutamații sunt foarte utilizați în gastronomia japoneză și chinezească, fiind acuzați de “sindromul restaurantului chinezesc” (efectele secundare ale consumului de produse care conțin acid glutamic/glutamați în doze prea mari pot fi: stare de slăbiciune, amețelă, amorțelă, dureri de cap, palpitații). Acești aditivi au un pronunțat potențial neurotoxic, deoarece glutamatul (ca și aspartatul din aspartam) este un neurotransmițător. Unii cercetători, corelează consumul excesiv de glutamați cu unele boli degenerative ale ochilor și ale sistemului nervos.

Glutamatul se poate obține prin:

- hidroliza unor produse de origine vegetală (glutenul din grâu, proteinele din porumb, soia, algele *Laminaria Japonica*);

- procedee chimice (din acrilonitril);
- biosinteză (mediile de cultură care conțin glucide, surse de azot, microelemente, vitamine sunt supuse fermentației cu *Micrococcus glutamicus*). În industria alimentară, glutamatul de sodiu se folosește pentru a conferi aroma de carne, sau pentru a intensifica aroma naturală în cazul supelor, bulionurilor, sosurilor, conservanților etc. Concentrația optimă variază între 0,5 și 1% în funcție de pH. Doza zilnică acceptată (conform FAO/OMS) este de 0,15g/j gcorp. Pentru dietele lipsite de sodiu, glutamatul monosodic este înlocuit cu diglutamatul de calciu (E 623), glutamatul monopotasic (E 622) sau monoamonic (E 624).

Unii cercetători, încadrează glutamatul monosodic în categoria aromatizanților, deoarece în stare nepurificată are o pronunțată aromă de carne, în special atunci când este adăugat în alimentele bogate în proteine. În concentrații mari, monoglutamatul de sodiu are gust dulce-salin. Acest aditiv are și calitatea unui potențiator de aromă, pentru că acționează asupra receptorilor de gust și a celor tactili din cavitatea bucală. Se folosește în special în supe deshidratate (instant), în conserve din carne, pește etc.

**Scopul lucrării:-** identificarea monoglutamatului de sodiu (E 621) în produse alimentare;

- verificarea datelor inscripționate pe etichetele unor produse instant.

**Principiul metodei:** se bazează pe reacția de culoare pe care o dau unii aminoacizi cu ninhidrina.

**Produsul testat:** supe instant, produse deshidratate.

**Reactivi și materiale:**

- acid clorhidric 0,1N;
- baloane cotate 100ml;
- plăci 20x20 cu celuloză cristalină 400;
- pipetă 100-300μl;
- solvent de migrare: butanol-acid acetic-apă 60/20/20 (v/v);
- ninhidrină 0,1% sau ninhidrină 7g, butanol-acetonă 20/20; se diluează în solventul de migrare 1/5;

- L (+) monoglutamat de sodiu monohidrat;
- fotometru înregistrator integrator.

### **Modul de lucru:**

#### *Pregătirea probelor. Extracția:*

Se cântăresc 10g din produsul de analizat și se introduc într-un balon cotelat de 100ml; se adaugă 20-30ml acid clorhidric 0,1N și se agită timp de 1oră; se completează la semn cu apă distilată și se centrifughează 10 minute la 8000 turații/minut, recoltând supernatantul (dacă este cazul, supernatantul se filtrează).

Dacă produsul este sub formă de pastile, se iau una sau mai multe pastile cântărite în prealabil, se introduc într-un balon de 250ml și se adaugă 20-30ml acid clorhidric 0,1N.

Se încălzește ușor și se agită până la dizolvare completă, se separă la suprafață grăsimile într-o masă ușor de îndepărtat; după îndepărtare, lichidul se trece într-un balon cotelat de 250ml și se aduce la semn cu apă distilată.

#### *Determinarea prin cromatografie în strat subțire:*

##### *Identificare și predozare:*

Pe o placă se pun: 0,25ml din extract și cantități egale din soluții etalon de glutamat cu un conținut de 0,1; 0,5; 1; 5; 10; 20g/l. După migrarea și revelarea spoturilor cu ninhidrină, se face identificarea prin măsurarea  $R_f$  -ului (aprox. 0,25); concentrația probei se apreciază prin comparare cu etaloanele; se poate considera satisfăcătoare revelarea directă a spoturilor și aprecierea semicantitativă, deoarece în majoritatea cazurilor, glutamatul reprezintă mai mult de jumătate din procentul aminoacizilor totali liberi.

##### *Determinarea cantitativă:*

Pornind de la valoarea aproximativă găsită la predozare, lichidul de extracție se diluează astfel încât să aibă un conținut în glutamat cuprins între 0,25-4g/l. Pe placă se pun: 0,25ml din soluția diluată și volume egale din soluțiile etalon de glutamat conținând 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5g/l; după migrare și dezvoltare, stratul de celuloză de pe placă se delimitează în sensul de migrare, în benzi de 2cm lățime. Determinarea cantitativă se

face prin măsurarea suprafeței picurilor sau automat prin integrare; concentrația se calculează cu ajutorul curbei de etalonare.

### **Interpretarea rezultatelor**

Pe baza datelor experimentale se formulează concluzii referitoare la prezența glutamaților în probele analizate.

## **Lucrarea nr. 13 (Aromatizanți)**

### *Odoranți, arome, condimente. Analiza calitativă și cantitativă*

Senzația de *miros*, apare ca urmare a stimulării unor receptori ai celulelor olfactive, cu vectori moleculari numiți ”odoranți”.

**Odoranții**, sunt substanțe chimice naturale, semisintetice sau sintetice, produse și utilizate pentru mirosurile lor; odoranții naturali sunt obținuți din materii prime de origine vegetală sau animală; cei semisintetici sunt obținuți prin modificarea chimică a unor produse naturale, iar cei sintetici sunt obținuți exclusiv pe cale chimică.

**Aroma**, este un ansamblu complex de senzații gustative și olfactive percepute la degustarea unui produs alimentar și detectate de receptorii chimici din regiunea buco-naso-faringină. Un compus sau un amestec de compuși chimici naturali, semisintetici sau sintetici, care adăugați produselor alimentare le conferă acestora o aromă specifică, poartă numele de **aromatizanți**.

Aroma poate fi naturală, reconstituită și artificială. Aroma naturală este dată numai de către odoranții naturali, cea reconstituită este dată de un amestec de odoranți și/sau identic naturali, a căror compoziție corespunde aproximativ aromei naturale (fără alte adausuri și în proporții similare aromei naturale), iar cea artificială conține unul sau mai mulți odoranți semisintetici sau sintetici.

**Condimentele** (mirodeniile) sunt substanțe sau produse vegetale aromatizante, utilizate pentru aseasonarea alimentelor, din care nu au fost îndepărtate nici uleiul volatil și nici principiile aromatizante. Cea mai importantă clasă de condimente este cea a condimentelor naturale, obținute din diferite părți ale plantelor (fructe, semințe, flori, frunze, scoarță, rizomi).

Percepția aromei și interacțiunile acesteia cu mirosul sunt influențate de o serie de factori psihologici. Distincția dintre efectele psihologice și cele cognitive este dificilă, deoarece combinațiile specifice dintre odoranți și compușii gustativi influențează percepția stimulilor din alimente.

De-a lungul ultimilor ani, un interes deosebit l-a constituit folosirea procedeelor electronice de sesizare a aromei alimentelor (așa numitul ”nas

electronic - eNOSE”); se susține că acestea, în anumite privințe, operează într-o manieră similară cu sistemul olfactiv uman. Descoperirea sistemelor de tip ”nas electronic – eNOSE” a devenit o necesitate a ultimilor ani pentru industria alimentară, deoarece astfel de sisteme, permit caracterizarea mirosului a peste zece produse/oră cu o precizie medie, fără a mai fi nevoie de paneluri senzoriale umane sau de costisitoare metode analitice sau de interpretare a datelor (din punct de vedere temporal). În sistemul producției practice alimentare, aceasta presupune introducerea unei probe în ”cutia neagră-eNOSE” și obținerea rapidă a clasificării produsului alimentar.

Tehnologiile curente care folosesc e-NOSE pot fi considerate ca având cel mai corect sistem de senzori de miros, dar ele nu pot și nu trebuie să diminueze precizia mai ridicată a tehnologiilor bazate pe gaz-cromatograf sau pe analiza senzorială. Similar sistemului senzorial uman, aceste sisteme de detecție a mirosurilor (eNOSE) încorporează senzori de detecție (analogi conceptual receptorilor olfactivi umani) și un sistem de procesare a datelor (care simulează creierul uman). Asemănător omului, nu este nevoie a se identifica fiecare constituent al unui miros pentru a-l recunoaște, altfel spus, e-NOSE operează prin recunoașterea formei componentilor aromatizanți. *Ghardner* și *Bartlett* definesc e-NOSE ca ”instrument care include o plajă de senzori chimico-electronici cu specificitate parțială și cu un sistem corespunzător de recunoaștere a formelor, capabil să recunoască mirosuri simple sau complexe”. Cu toate acestea, la ora actuală sistemele de acest tip nu reușesc performanțele sistemului de percepție uman. Din acest motiv, pentru aceste sisteme s-au folosit și alte denumiri mai mult sau mai puțin legate de olfacția umană: senzor de aromă, senzor de miros, senzor de gaz etc.

### ***Clasificarea mirosurilor***

De-a lungul timpului, acestei problematici i s-au găsit diverse soluții, dar fără a se ajunge la un consens. Principiul clasificării cu clase disjuncte, este acela al găsirii unor relații de echivalență între elementele unei clase (o relație reflexivă, simetrică, tranzitivă). Relația cea mai generală aplicabilă mirosurilor este însă o relație de asemănare, căreia îi lipsește tranzitivitatea; o asemenea relație nu este adecvată unei clasificări în clase disjuncte. Prima clasificare, neglijându-le pe cele de importanță istorică

(Aristotel, 350 î.H.; Linné, 1756), a fost propusă de Zwaardemaker în 1895 și era constituită din nouă mirosuri fundamentale:

1. Aromatic (camfor, anason, lămâie, condimente);
2. Eterat (esteri din fructe, miere);
3. Balsamic și floral (rezine);
4. Ambră, mosc;
5. Empireumatic (fum);
6. Usturoi, ceapă, iod;
7. Brânză, transpirație;
8. Respingătoare;
9. Grețoase.

Crocker și Henderson au încercat o clasificare pe baza a patru calități: floral, acid, pirogenic, caprilic, atribuind fiecărui odorant un număr format din patru cifre între 1-8, corespunzător caracterului de miros fundamental ce intră în compoziție; de exemplu, vanillia era cuantificată prin 7122, iar guaiacolul prin 7584.

În parfumerie, de largă circulație s-a dovedit a fi clasificarea lui Billot în clase și subclase de mirosuri:

**1. Seria florală**

- 1.1 Trandafir
- 1.2. Iasomie
- 1.3. Zambile
- 1.4. Liliac
- 1.5. Flori de portocal
- 1.6. Tuberoze
- 1.7. Violete
- 1.8. Reseda

**4. Seria balsamică**

- 4.1. Vanilie
- 4.2. Rășină de olibanum
- 4.3. Rășină de galbanum
- 4.4. Rezinic

**2. Seria lemnoasă**

- 2.1. Mirodenii (piper etc.)
- 2.2. Santal
- 2.3. Cuișoare

**5. Seria fructată**

- 5.1. Aldehyde
- 5.2. Migdale
- 5.3. Anason
- 5.4. Fructe (mere, pere)
- 5.5. Ciocolată

**3. Seria rustică**

- 3.1. Mentă
- 3.2. Camfor
- 3.3. Ierbaceu
- 3.4. Verde
- 3.5. Licheni
- 3.6. Legume

**6. Seria animalică**

- 6.1. Mosc
- 6.2. Castoreum
- 6.3. Scatol
- 6.4. Alge (marin)
- 6.5. Ambră

**7. Seria  
empireumatică**

- 7.1. Fum
- 7.2. Tutun

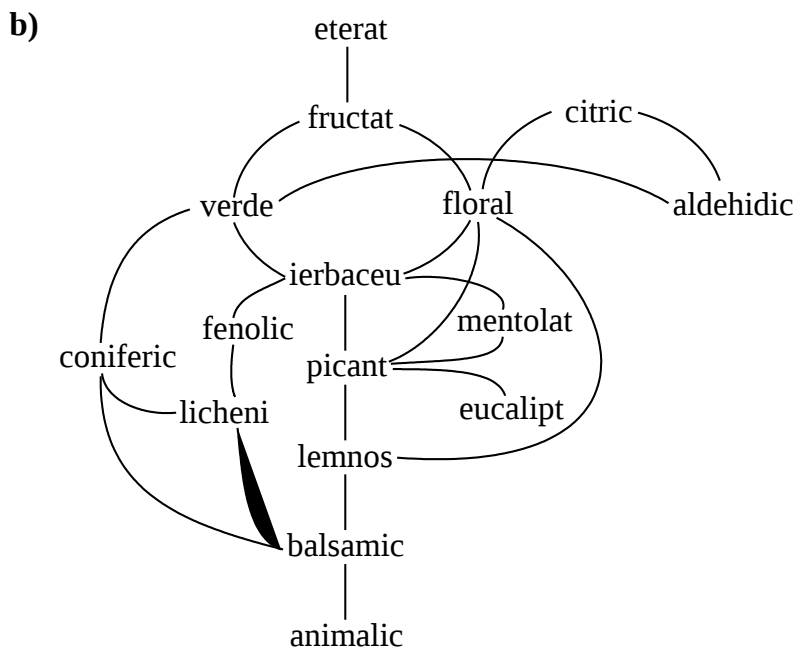
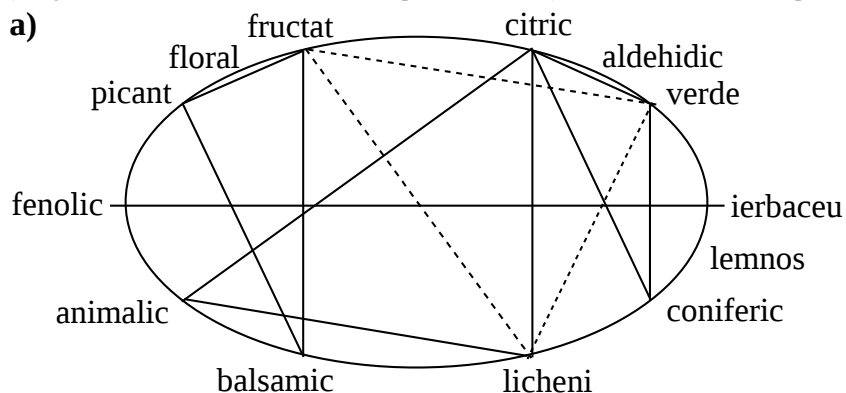
**8. Seria  
respingătoare**

- 8.1. Brânză
- 8.2. Usturoi
- 8.3. Pește
- 8.4. Ouă clocite
- 8.5. Rânced
- 8.6. Țap
- 8.7. Mucegai
- 8.8. Piridină
- 8.9. Mercaptan
- 8.10. Anilină

**9. Seria  
comestibilă**

- 9.1. Unt
- 9.2. Pâine

Dezavantajul acestui sistem de clasificare, este acela că el cuprinde elemente arbitrare și nu reflectă relațiile dintre diferitele clase (suprapuneri). În unele sisteme, se reflectă relațiile de apropiere, respectiv suprapunerile dintre clase. Larg utilizat este ”discul mirosurilor”, în care se admite conceptul: clasele de mirosuri reprezentate prin cercuri, se suprapun, fiind posibile substanțe cu mirosuri combinate din două clase vecine, sau chiar depărtate. După *Steiner* (1980), acest disc arată ca în figura de mai jos:



(a) Discul mirosurilor; (b) Exemplu de hartă a mirosurilor

Clasele apropiate grafic sunt asemănătoare și din punct de vedere al mirosului. În partea superioară sunt reprezentate notele "luminoase", iar în cea inferioară notele "grele". Pentru obținerea unei aromatizări, se

apreciază că este necesară amestecarea unor componente din trei direcții diferite, care să reprezinte o figură cu o formă cât mai apropiată de cea a triunghiului echilateral.

Totuși, relațiile dintre clasele de odoranți sunt mult mai complexe decât cele redată de discul mirosurilor. S-a propus utilizarea unei hărți a mirosurilor (fig.4b), în care relațiile dintre clase (note) să fie redată mai complet.

Fundamentele comunicării în câmpul mirosului, se bazează pe o terminologie a mirosului mai mult sau mai puțin științifică. De aceea, există o reală dificultate în a stabili o codificare pentru miros; recunoașterea și caracterizarea tonalităților de miros au o bază psihologică, astfel că există două metode subiective de stabilire a acestora. Descrierea calitativă a profilului unui miros, poate fi obținută prin compararea directă cu o serie de odoranți cunoscuți, luați drept model și în mod semantic; ambele proceduri conduc la profiluri multidimensionale ale mirosului, ce depind de compușii de referință selecționați, sau de descriptorii obținuți semantic.

Utilizând ”procedeul referinței”, un chimist poate avea o imagine moleculară a corelărilor cantitative dintre structură și miros. Pentru clasificarea unui miros necunoscut, compușii sunt așezați în proximitatea mirosurilor standard într-o hartă multidimensională, după o prelucrare matematică a datelor obținute. Una dintre metodele cele mai folosite în acest sens, este analiza **clusterelor (cluster analysis)**, ce permite identificarea familiilor de miros și a structurilor chimice corespunzătoare.

Procedeul ”semantic” este preferat îndeosebi de parfumeri, degustători de vin, ceai, cafea, ca și de aromaticienii din industria alimentară, când se obține o bună clasificare a mirosurilor.

### **Evaluarea cantitativă a percepției mirosului și pragurile de detecție:**

*”Lumina poate fi atât de slabă încât să nu poată fi distinsă în întuneric, un sunet așa de slab încât să nu poată fi auzit, o atingere atât de fină încât să nu o putem simți. Cu alte cuvinte, este necesară o cantitate finită a unui stimul extern, pentru a produce o senzație care să-i releve prezența. Aceasta se numește **legea lui Fechner a pragului de detecție** –*

ceva ce trebuie etapizat ascendent, pentru a putea fi perceput mental”(William James, 1913)

*The American Society for Testing and Materials (ASTM)* propune următoarea definiție, care să prindă esența conceptului de prag de detecție pentru simțurile chimice: un domeniu de concentrație, sub care mirosul și gustul unei substanțe nu poate fi detectat în nici o circumstanță practică și peste care orice individ cu simțuri normale pentru miros și gust, va detecta prezența substanței (ASTM Method E-679-79, 1991).

La om, sensibilitatea față de odoranți variază de la individ la individ și depinde de condițiile fiziologice, psihologice și patologice ale acestuia; s-a observat că pentru toate vârstele, femeile prezintă o sensibilitate olfactivă mai mare decât cea a bărbaților, ambele sexe atingând cea mai mare sensibilitate după pubertate, sensibilitate ce scade considerabil după 70 de ani și dramatic după 80. Există unele corelări între percepția mirosului și condițiile endocrinologice ale corpului (estrogenii cresc sensibilitatea la odoranții moscați, în timp ce androgenii o micșorează); o pierdere temporară a percepției mirosului poate să apară în timpul gravidității. La majoritatea oamenilor (62,4%), poate să apară o pierdere temporară a mirosului ca urmare a frigului sau a infecției sinusului, iar 1,2% din populație prezintă anosmie.

La stimularea simțurilor un timp mai îndelungat, poate să apară un proces de desensibilizare, cunoscut ca adaptare la miros sau ”oboseală olfactivă”, a cărei viteză de apariție depinde de concentrația și de structura odorantului.

Scăderea specifică a percepției mirosului după adăugarea unui al 2-lea odorant se numește adaptare încrucișată (benzaldehida reduce mirosul pentru nitrobenzen și acetofenonă). Blocarea unui miros specific, poate avea consecințe practice pentru analiza senzorială a amestecurilor de odoranți.

Cea mai mică concentrație detectabilă a unui odorant este numită valoare de **prag** (threshold value). Pragul de detecție absolut, reprezintă diferența detectabilă a unui compus în soluție funcție de solventul pur, în timp ce pragul de recunoaștere, corespunde concentrației ce permite o identificare a calității mirosului pentru un compus și de obicei, este mult mai mare decât pragul de detecție.

Valorile măsurate în aer, sunt de regulă cu câteva ordine de mărime mai mici decât cele obținute în apă. Valorile de prag în aer sunt măsurate folosind olfactometrele comerciale sau "sniffing-ul" standardizat pe un gaz cromatograf.

Pentru determinarea acestor valori în apă, paneliștii testează perechi de probe în recipiente de sticlă; o parte conține solventul pur (apa), iar cealaltă compusul în concentrația dată. În general, concentrațiile se situează în jurul minimului perceptibil al stimulului. Este testată fiecare probă relativ la solvent, iar pragul corespunde concentrației ce produce o frecvență de 50% de alegeri corecte.

Există mai multe metode pentru determinarea pragurilor de detecție: alegerea forțată ascendentă (ascending forced-choice), procedee alternative (diferența relativă, detecția semnalului), analiza diluțiilor.

La începuturile psihofiziologiei, cea mai potrivită metodă pentru măsurarea pragurilor de detecție a fost metoda limitelor; în acest procedeu, intensitatea stimulului este mărită pentru o serie ascendentă și apoi micșorată pentru una descendentă, pentru a detecta punctul la care răspunsul observatorului se modifică de la unul negativ, la unul pozitiv, respectiv de la unul pozitiv, la unul negativ; această metodă prezintă dezavantajul apariției oboselii și adaptării senzoriale. Elementul de alegere forțată combină metoda limitelor, cu testele de discriminare.

Un alt procedeu practic pentru estimarea pragurilor de detecție, este cel care utilizează scările de diferențe relative, unde probele ce conțin stimulul ce urmează a fi recunoscut, sunt comparate cu anumiți stimuli de control sau blank (nul).

Analiza diluțiilor, reprezintă un grup de metode utile în conceptul pragului de detecție, ce încearcă să determine impactul senzorial al diferiților odoranți și aromatizanți.

Un prim grup de metode, determină potențialul olfactiv al compușilor aromatizanți olfactivi, așa cum se găsesc ei în alimentele și extractele alimentare. Aceste metode, permit determinarea atât a pragului de miros, cât și a concentrației actuale prezentă în proba alimentară. Raportul acestor concentrații (concentrația actuală față de pragul de detecție), indică pentru un compus aromatizant dat, contribuția acestuia la

impresia senzorială totală a unui aliment. Această abordare este cunoscută sub numele de "unități de miros".

Cea de-a doua metodă este similară principal și a fost dezvoltată, pentru determinarea punctului în care este pentru prima dată detectabilă senzația iritantă sau înțepătoare a compușilor piperati, la diluări succesive ale probei (procedeul *Scoville*).

Ambele metode, utilizează ulterior diluarea la pragul de detecție, ca o măsură a impactului senzorial.

### **Procedeul statistic PARC utilizat în analiza senzorială:**

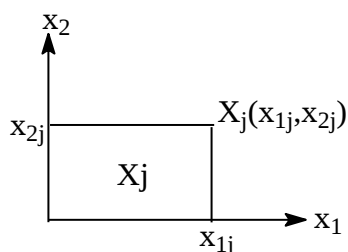
Cele mai multe metode matematice și statistice utilizate pentru stabilirea unor relații structură-activitate (SAR și QSAR), au în vedere similaritățile dintre compușii studiați.

Prin recunoașterea formelor (**PARC-PA**tt<sup>er</sup>n **Re**Cognition), se înțelege în mod obișnuit, acel ansamblu de metode și tehnici, cu ajutorul cărora se poate realiza o clasificare în cadrul unei mulțimi de obiecte, procese sau fenomene.

Scopul recunoașterii formelor, constă în determinarea clasei din care face parte o colecție de variabile, iar conceptul fundamental al acesteia este: un obiect sau un fenomen variabil  $X_j$ , este descris (caracterizat) printr-un set de  $n$  - caracteristici ( $i=1,n$ ); toate aceste  $n$  - caracteristici ale unui obiect alcătuiesc o **formă**. Mulțimea  $\Omega_x = \{X_j\}_{j=1,m}$  poartă denumirea de **spațiul formelor**. Prin urmare, un obiect (formă)  $X$  poate fi reprezentat printr-un punct  $X(x_1, x_2, \dots, x_n)$  în spațiul formelor. Pentru o descriere mai simplă, presupunem că pentru fiecare obiect  $X_j$  sunt cunoscute doar două caracteristici (măsurători)  $x_{1j}$  și respectiv  $x_{2j}$ ; în acest caz, obiectul poate fi reprezentat într-un sistem de coordonate cartezian printr-un punct bidimensional; spațiul formelor este un plan, ale cărui caracteristici reprezintă axele de coordonate, iar valorile numerice ale caracteristicilor sunt utilizate drept coordonate. O reprezentare echivalentă este vectorul  $X_j$ , care poartă denumirea de vector de formă. Un obiect caracterizat prin două măsurători  $x_{1j}$  și  $x_{2j}$ , reprezentat în spațiul bidimensional (cartezian) al formelor printr-un punct  $X_j$  de coordonate  $(x_{1j}, x_{2j})$ , sau reprezentat prin vectorul de formă  $X_j$ , este simbolizat în figura alăturată. În PARC, aceasta este valabilă pentru absolut toate metodele din acest domeniu; se

presupune faptul că obiectele sunt similare în raport cu o anumită proprietate, deci se grupează împreună în spațiul formelor, dând naștere unor domenii distincte.

În practică, este necesar un spațiu al formelor cu mai mult de două dimensiuni ( $n=2$ ); gruparea formelor în domenii distincte, într-un hiperspațiu  $n$ -dimensional, nu mai este reprezentabilă grafic și este mai dificil de imaginat; în acest caz, tehnicile PARC se dovedesc a fi deosebit de utile.



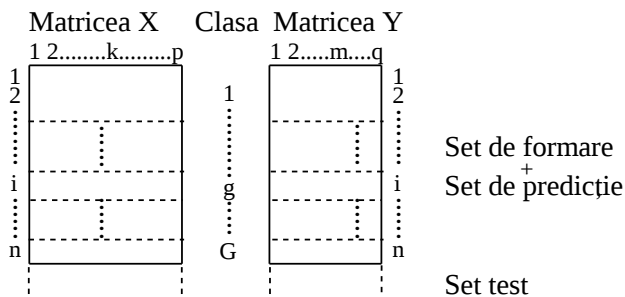
În aplicațiile concrete ale tehnicilor PARC, raportul dintre numărul de forme (obiecte) luate în considerare – $m$  și numărul de dimensiuni (caracteristici) ale spațiului formelor – $n$  trebuie să fie  $>10$  ( $m/n > 10$ ;  $m > 0n$ ); în cazul în care  $m$  este apropiat de  $n$ , atunci discriminarea dintre forme și atribuirea la diferite clase posibile este un proces pur aleator.

Pentru rezolvarea problemelor PARC, au fost propuse și utilizate o mare varietate de tehnici matematice din teoria informației, statistica matematică, teoria deciziei, geometrie etc. Acest ansamblu de metode matematice, poate fi împărțit după modul de abordare, în două categorii: 1) abordare statistică (decizional-teoretică); 2) abordarea sintactică (lingvistică).

În primul caz, abordarea statistică, există două tipuri de recunoaștere a formelor:

- **recunoașterea controlată**, care presupune un set de forme a căror apartenență la clase este cunoscută; ea este împărțită în setul de formare și setul de predicție;

- **recunoașterea necontrolată**, care nu necesită o cunoaștere prealabilă a apartenenței formelor la clase, ci dezvoltă algoritmi (tehnici de grupare) care în cursul



- execuției, permit construirea claselor, pe măsură ce sunt luate în considerare formele analizate.

Datele dintr-o problemă PARC sunt organizate în una sau două matrici (figura alăturată):

- matricea  $X$  - conține variabilele independente ce caracterizează structura obiectelor (compușilor);

- matricea  $Y$  - conține variabilele dependente (activitatea biologică).

Într-o primă fază, metodele PARC caută reguli de clasificare a compușilor (ce rezultă din setul de formare).

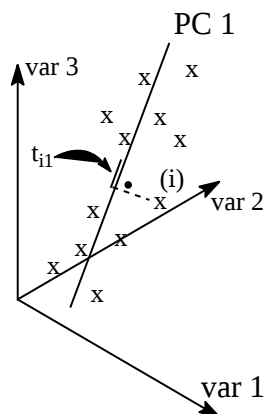
În cea de-a doua fază, regulile obținute sunt utilizate pentru clasificarea de noi compuși, predicția de proprietăți biologice pentru compuși dați etc.

Datele dintr-o problemă generală PARC sunt prezentate în figura alăturată.

**Analiza componentelor principale (PCA- Principal Component Analysis).** Aceasta formează baza pentru analiza multivariată a datelor. PCA presupune o aproximare a tabelului de date - matricea de date  $X$ , printr-un produs de două matrici de dimensiuni mai reduse  $T$  și  $P$ , ce rețin doar informația utilă din  $X$ . Reprezentarea grafică a coloanelor lui  $T$  dă o imagine privind "formele obiectului" pentru  $X$  și în mod analog, reprezentarea liniilor matricii  $P$  conduce la "formele variabilelor". În această metodă de analiză, se lucrează astfel:

• se caută o direcție în spațiul proprietăților după care datele au varianță maximă; direcția respectivă se numește prima componentă principală (PC 1) și fiecare formă se proiectează pe această direcție, rezultând astfel o reprezentare monodimensională a datelor (figura alăturată reprezintă Matricea  $X$  ( $N,K$ ) a datelor, cu  $N$  puncte în spațiul  $K$ -dimensional 13)

În figură se prezintă un spațiu tridimensional și prima componentă principală (PC 1). "Scorul" unui obiect ( $t_i$ ) este proiecția sa ortogonală pe



această direcție (PC 1), iar coeficienții direcționali ai liniei formează vectorul "loading" -  $p_k$ .

- se poate căuta și o a doua componentă principală (PC 2), a cărei direcție este perpendiculară pe prima (PC 1) și respectă condiția de varianță maximă.

Dacă în analiză se introduc și valorile  $y$  ale variabilelor dependente, se poate realiza așa numita regresie cu componente principale (**PCR** – **Principal Component Regression**), care utilizează componentele principale semnificative obținute din  $X$ , într-un model regresional obișnuit.

**Lucrarea practică** este împărțită în trei părți:

1. **Analiza senzorială** a unor seturi de produse odorante (10 de compuși), concentrate de parfumuri (4), uleiuri volatile (20), concentrate de arome (10) și condimente (10), furnizate de diverse firme din domeniu.

2. **Determinarea pragurilor de detecție** în apă pentru unii compuși odoranți.

3. **Analiza statistică** a datelor obținute prin metode de clasificare (cluster analysis, principal component analysis – PCA).

**Scopul lucrării:**

- familiarizarea studenților cu tipurile de miros și cunoașterea principalelor produse aromatizante și condimentare,
- însușirea metodelor de analiză senzorială folosite în acest domeniu,
- prelucrarea matematică și interpretarea rezultatelor obținute.

**Modul de lucru:**

**Analiza senzorială.** Pentru primele patru seturi de produse (O-odoranți, CP-concentrate de parfumuri, UV-uleiuri volatile, AR-concentrate de arome) se pregătesc un număr corespunzător de eprubete numerotate, care vor conține aproximativ 0,5ml de soluție alcoolică apoasă diluată (5%); cu ajutorul unor pipete Pasteur, se transvazează în fiecare eprubetă volume de cca. 0,01ml (o picătură mică) din produsul de analizat; eprubetele se închid ermetic, după care se trece la analiza senzorială propriuzisă.

Subiecții (membrii panelului), trebuie să fie antrenați în prealabil pe probe cunoscute, iar analiza se va face în camere individuale de analiză senzorială, special amenajate acestui scop (luminozitate optimă, aerisire, umiditate etc.); fiecare subiect va primi o probă pentru analiză și un formular de analiză aferent, pe care vor consemna rezultatele analizei; cu ajutorul unei fâșii de hârtie de filtru, se ia o probă din eprubeta cu produsul diluat și se analizează olfactiv, prin mirosire directă (ortonazal); mirosul se evaluează calitativ, iar rezultatul se înscrie în cea de-a doua coloană a tabelului; pentru evaluarea semicantitativă, se va marca cu "x" în căsuța corespunzătoare intensității mirosului preponderent și a acceptabilității lui (schema 1).

Rezultatele analizei senzoriale se centralizează și se prelucerează matematic.

Condimentele se analizează doar calitativ, astfel: o mică cantitate din fiecare condiment se presară pe o bucată paralelipipedică de pâine ( $1 \times 1 \times 0,5 \text{ cm}^3$ ), unsă cu un strat subțire de margarină nearomatizată; pentru fiecare probă se descrie mirosul perceput ortonazal, aroma rezultată la mestecarea probei și gradul de condimentare (gradul de "iute" sau similar); rezultatele se consemnează în fișa aferentă analizei:

### **Fișa 1. ANALIZA SENZORIALĂ**

#### **Miros perceput**

1. floral (trandafir, iasomie, zambilă, liliac, violete etc.)
2. lemnos (mirodenii, santal, cuișoare etc.)
3. rustic (mentă, camfor, ierbos, verde, licheni, legume etc.)
4. balsamic (vanilie, rezinic etc.)
5. fructat (aldehide, migdale, anason, fructe, ciocolată etc.)
6. animalic (mosc, castoreum, scatol, alge marine, ambră etc.)
7. empireumatic (fum, tutun etc.)
8. respingător (brânză, usturoi, pește, ouă clocite, rânced, mușgai etc.)
9. comestibil (unt, pâine etc.)

#### **Intensitate**

1. foarte intens
2. intens

#### **Acceptabilitate**

1. extrem de plăcut
2. foarte plăcut

- |                 |                               |
|-----------------|-------------------------------|
| 3. mediu intens | 3. destul de plăcut           |
| 4. slab         | 4. relativ plăcut             |
| 5. foarte slab  | 5. nici plăcut, nici neplăcut |
|                 | 6. ușor neplăcut              |
|                 | 7. destul de neplăcut         |
|                 | 8. foarte neplăcut            |
|                 | 9. extrem de neplăcut         |

### ***Schema 1. Cuantificarea caracteristicilor produselor supuse analizei senzoriale***

**1. Determinarea pragurilor de detecție.** În a 2-a parte a lucrării, se determină pragurile de miros pentru câteva produse odorante (1,8-cineol, diacetil, limonen, linalool, vanilină). În acest scop, se utilizează metoda de alegere forțată ascendentă ("Ascending Forced-Choice, ASTM, E-679-79"), care înlătură problemele de oboseală și adaptare senzorială ce pot să apară în cazul metodei tradiționale (a limitelor). Se estimează mai întâi de către conducătorul grupului de paneliști, un domeniu aproximativ al pragurilor de detecție, după care se setează o serie de trepte de concentrație alese în progresie geometrică (cu un factor de 2 sau 3); solventul ales trebuie să fie unul potrivit, de preferat apa distilată (probele se introduc în recipienții de sticlă închiși ermetic).

Apoi, grupul de paneliști procedează la estimarea populației de praguri de detecție pentru miros; fiecare probă se analizează relativ la un blank ce conține doar solvent, prin teste de discriminare (A-nonA etc.), notându-se cu "0" probele care nu prezintă diferență de miros față de blank, respectiv cu "+" probele care prezintă diferențe de miros față de blank. Rezultatele centralizate se înscriu în fișa de analiză, apoi se calculează pragul de detecție prin metodele clasice (schema 2).

#### **Fișa 2. PRAGUL DE DETECȚIE**

Nr. Probă:

Concentrație (μg/l):

Log (concentrație):

Subiect 1:

Subiect 2:

Subiect n:

**Calculul pragului de detecție:**

| Subiect           | Nr. probă | Concentrație |
|-------------------|-----------|--------------|
| log(concentrație) |           |              |
| 1                 |           |              |
| 2                 |           |              |
| n                 |           |              |

Medie ( $\log(\text{concentrație})$ ):

Antilog ( $\text{medie}(\log(\text{concentrație}))$ ) = **pragul de detecție**:

**Schema 2. Modul de calcul al pragului de detecție.**

## 15.14. Lucrarea nr. 14 (Îndulcitori)

### *Determinarea substanțelor ameliorante îndulcitoare*

Substanțele edulcorante sunt compuși chimici cu structură diversă, care fără a avea valoare nutritivă au un gust dulce, asemănător zaharurilor simple, dar de intensitate considerabil mai ridicată (cca. de 30ori mai mare la ciclamat, de 200ori la zaharină și de 4000ori la neoduxan).

Substanțele edulcorante au fost considerate practic ca lipsite de toxicitate ( $DL_{50}$  pt. ciclamat = 12g/kgcorp) cu excepția dulcinii, care are o acțiune hepatotoxică și cancerigenă și a neoduxanului care este nefro- și hepatotoxic. Datorită acestui fapt, ele au fost folosite nu numai în preparate dietetice, ci și pentru fabricarea alimentelor hipocalorice, mult răspândite în unele țări (mai ales ciclamatul, al cărui gust este mai plăcut și este termostabil). Cercetări efectuate în ultimii ani au ilustrat însă potențialul lor oncogen, determinând apariția de cancer vezical, prin mecanisme încă puțin elucidate. Acest fapt, a determinat restrângerea folosirii lor în sectorul alimentar strict dietetic.

Cu toate acestea, alte substanțe edulcorante sunt folosite în prezent pentru prepararea alimentelor hipocalorice, cum ar fi: aspartamul, sintetizat din acid aspartic și fenilalanină, cu putere de îndulcire asemănătoare zaharinei (care deși netoxic, se descompune ușor în dicetopiperazină, fără putere de îndulcire); acesulfamul K, cu capacitatea de îndulcire de 130 de ori mai mare decât a zahărului și neconsiderat toxic, care nu se acumulează în organism și este metabolizabil. Se mai folosesc și alți compuși, cum ar fi zaharurile modificate: triclorogalactozaharoza, care este de 650ori mai dulce decât zahărul, dar nemetabolizabilă și cu suspiciuni de nocivitate.

**Scopul lucrării:** - identificarea zaharinei și ciclamatului din unele băuturi răcoritoare;

- verificarea datelor inscripționate pe etichetele unor astfel de produse.

**Principiul metodei:** metoda cromatografică în strat subțire, se bazează pe reacția de culoare.

**Produsul testat:** băuturi răcoritoare nealcoolice.

**Reactivi și materiale:**

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  10%;
- acetat de etil;
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidru;
- soluții etalon de ciclamat și zaharină;
- amestec alcool etilic-amoniac (90:10) sau acetonă-amoniac (90:10);
- azotat de argint 0,05M;
- soluție alcoolică de  $\alpha$ -naftilamină 0,1%;
- pâlnie de separare de 250ml;
- capsulă;
- baie de apă;
- plăci de silicagel cu grosimea de 0,25mm.

**Modul de lucru:**

Sunt necesari 100ml de băutură (în cazul în care este un preparat fără suspensie) sau 20ml de preparat cu suspensie care se diluează la 100ml; se adaugă 100ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% agitând ușor, pentru facilitarea extracției; se trece totul într-o pâlnie de separare de 250ml și se extrage cu 50ml de acetat de etil; se lasă să se separe și se scurge stratul de solvent într-o capsulă de porțelan, unde se tratează cu un vârf de spatulă de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidru; extractul se filtrează și se concentrează pe baie de apă până la volumul de 1-2cm; se cromatografiază pe silicagel cu o grosime de 0,25mm.

Plăcile astfel preparate, se usucă la temperatura camerei fără activare, prin încălzire. Pe placa preparată ca mai sus, se plasează spoturi din extractul obținut ca mai sus și dintr-o soluție de ciclamat de calciu etalon, preparată prin dizolvarea a 1g de ciclamat în 100ml de alcool etilic 50% (1 $\mu$ l de soluție va conține 10 $\mu$ g ciclamat). Apoi, alături de etalonul de ciclamat se spotează un etalon de zaharină, preparat prin dizolvarea a 1g de sare de sodiu în 100ml de alcool etilic 50%; soluția de zaharină va avea aceeași concentrație ca și cea de ciclamat.

După aceea, cromatoplaca se dezvoltă folosind un amestec de alcool etilic-amoniac (90:10) sau acetonă-amoniac (90:10). Dacă proba conține și acid benzoic, identificat în cazul testărilor preliminare, acesta

poate fi îndepărtat prin sublimare, introducând cromatoplașa în etuvă timp de 30-40 minute la 130°C.

După răcire, cromatoplașa se stropește cu o soluție de azotat de argint 0,05M, preparată prin dizolvarea a 170mg de  $\text{AgNO}_3$  în 1ml apă, la care se adaugă 5ml amoniac și se aduce la 200ml cu alcool etilic 95%.

După stropire și uscare la temperatura camerei, se iradiază în U.V. la 245-300nm timp de 1 minut; în aceste condiții, apar spoturi albe pe un fond gri mai închis sau mai puțin închis la culoare, având coeficienți  $R_f = 0,20$  pentru ciclamat sau acid benzoic și  $R_f = 0,50$  pentru zaharină (din cauza acestei interferențe, este necesară îndepărtarea prealabilă a acidului benzoic). Pentru identificarea numai a zaharinei, placa se stropește cu o soluție 0,1% de  $\alpha$ -naftilamină, care se prepară adăugând la o soluție de  $\alpha$ -naftilamină 0,1% în etanol (soluția este nestabilă și trebuie proaspăt preparată), 5 picături de soluție saturată de acetat de cupru și 3 picături de soluție de acid glacial. În prezența zaharinei, reactivul de  $\alpha$ -naftilamină formează spoturi colorate în violet închis.

### **Interpretarea rezultatelor:**

Pe baza datelor experimentale se formulează concluzii referitoare la prezența unor edulcoranți în probele analizate.

## 15.16. Prelucrarea statistică a datelor experimentale

Pentru prelucrarea statistică a datelor experimentale este necesară parcurgerea următorului algoritm de calcul:

a) Se efectuează un *număr* (n) *dat de determinări paralele*;

b) Se determină *valoarea medie*, după formula:

$$\bar{X} = \sum X/n$$

unde X = conținutul substanțelor carbonilice [cm<sup>3</sup>/100g] stabilite conform pct.5

c) Se calculează *devierea* (abaterea) = d, cu formula:

$$d = (X - \bar{X})$$

d) Se calculează *devierea standard* = S:

$$S = \sqrt{\sum d^2 / (n-1)}$$

e) Se determină *devierea* (abaterea) *standard relativă* = S<sub>r</sub>:

$$S_r = S / \bar{X}$$

f) Se calculează *dispersia* = V:

$$V = S^2$$

g) Se determină *limita de certitudine a mediei* = ε<sub>α</sub>, X ± ε<sub>α</sub> sau X ± S

t<sub>α</sub>

h) Toate rezultatele prelucrării statistice se introduc în tabelul de mai jos:

| n | X | S | S <sub>r</sub> | V | X ± ε <sub>α</sub> |
|---|---|---|----------------|---|--------------------|
|   |   |   |                |   |                    |

i) Calculul indicilor statistici:

**Valoarea medie:** dacă în urma rezultatelor dozărilor directe nu se constată erori grave și sistematice, se obține un număr destul de mare de măsurări și rezultate, valoarea cea mai probabilă a parametrului care se determină, trebuie luată ca medie aritmetică a unui șir de măsurări = X:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_N}{n} = \frac{\sum X}{n},$$

n = numărul de măsurări

**Devierea (abaterea)** = d: reprezintă diferența dintre variantă și valoarea medie:

$$d = (X_i - \bar{X})$$

Devierea (d) se caracterizează prin:  $\sum d = 0$

**Devierea standard** = S: măsurările separate sau rezultatele analizei sunt dispersate față de valoarea medie. Pentru caracteristica statistică a acestei dispersări se folosește **devierea standard** = S:

$$S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{k}}$$

$$k = n-1$$

unde, k = numărul gradelor de libertate:

**Devierea standard relativă** =  $S_r$ : este egală cu devierea standard (S), raportată la valoarea medie ( $\bar{X}$ ):

$$S_r = S / \bar{X}$$

**Dispersia** = V: este pătratul dispersiei, adică:  $V = S^2$ ; cu cât dispersia este mai mică, cu atât mai mică este împrăștierea și analiza este mai corectă.

$$S = \sqrt{\frac{d^2}{n(n-1)}}$$

**Limita de certitudine a medie** =  $\varepsilon_\alpha$ : întrucât determinarea valorii reale a parametrului măsurat este imposibilă, se apreciază determinarea limitelor în care aceasta se include, respectiv  $\bar{X} \pm \varepsilon_\alpha$ ;

$$\varepsilon_\alpha = S t_\alpha$$

$t_\alpha$  este parametru Student pentru probabilitatea  $\alpha = 0,95$ .

**Dacă  $d > 2S$ , atunci acest rezultat se exclude din rândul variantei supuse prelucrării statistice, la probabilitatea admisă.**

## **BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ**

Avila, M.T., Weiler M.A., Lahti A.C., Tamminga C.A., Thacker C.K. Effects of ketamine on leading saccades during smooths-pursuit eye movements may implicate cerebelar dysfunction in schizophrenia. Am. J. Psychiatry, 159 (2002) 1490-1496

Banu Constantin și colab. – Suveranitate, securitate și siguranță alimentară, Ed. ASAB, București, 2007

Banu Constantin și colab. – Tratat de industrie alimentară: probleme generale, Ed. ASAB, București, 2008

Banu C-tin și colab.- Aplicații ale aditivilor și ingredientelor în industria alimentară, Ed. ASAB, București, 2010

Banu C-tin, Bulancea M., Bărbășcu E., Inițchi D., Stoica Al. – Industria alimentară între adevăr și fraudă, Ed. ASAB, București, 2013

Bădărău Carmen Liliana, Mărculescu Angela - Conservanți alimentari-limite și performanțe, Ed. Universității Transilvania, Brașov, 2011

Chevallier Laurent – Alimentele: adevăr și impostură, trad. Cristina Livia Vasilescu, Editura Polirom Iași, 2009

Ciurea A. V., Filip Vladimir Edu – Probleme de nocivitate în alimentele uzuale, Ed. Galaxia Gutenberg, Târgu-Lăpuș, 2011

Coloană, Ed. Risoprint, Cluj-Napoca, 2002

Compendiu de Lucrări Practice - Metode fizico-chimice de analiză, Ed. Lumina, Chișinău, 1993

Darie Neli - Biochimie. Aplicații practice, Ed. ULB, Sibiu, 2002

Dumitrescu Horia, Milu C-tin - Controlul fizico-chimic al alimentelor, Ed. medicală, București, 1990

Engineering Statistics Handbook, <http://www.itl.nist.gov/div989/handbook/>

European Parlament and Council Directive 94/36/EC

European Parlament and Council Directive 95/2/EC EC on Food Additives other than colours and sweeteners

European Parlament and Council Directive 96/85/EC amending Directive 95/2/EC on Food Additives other than colours and sweeteners

Gocan S.- Cromatografie de înaltă performanță, p. II-a, Cromatografia de Lichide pe

Hawkins Kathrins – Plante și mirodenii: un ghid al cunoscătorului/ trad. Damian E., Cojocaru R., Ed. Curtea Veche, București, 2008

Luca C., Duca Al., Crișan Al. - Chimie Analitică și Analiză Instrumentală, EDP, București, 1983

Mărculescu Angela -Tehnologia prelucrării și valorificării plantelor medicinale, Ed. Universității Lucian Blaga, Sibiu, 2004

Mărculescu Angela, Bădărău Carmen Liliana - Biochimie produselor alimentare, Ed. Universității Transilvania, Brașov, 2012

Mărculescu Angela, Horia Barbu -Tehnici și aparate pentru controlul calității produselor, Ed. Universității Lucian Blaga, Sibiu, 1999

Neamțu G. - Substanțe naturale biologice active. Vitamine, Ed. Ceres București, 1996

Neamțu G.- Biochimie alimentară, Ed. Ceres București, 1977

Roman L. -Teste analitice rapide, Ed. tehnică, București, 1994

Codex Alimentarius –General standard for Food Additives-  
[www.codexalimentarius.net](http://www.codexalimentarius.net)

European Food Safety Authority – [www.efsa.europa.eu](http://www.efsa.europa.eu)

<http://en.wikipedia.org/wiki/HPLC>

<http://stiri.kappa.ro>

<http://www.chromatography-online.org>

<http://www.waters.com/WatersDivision/ContentD.asp?watersit=JDR>

[S- 5LTGBH&WT.svl=1](http://www.waters.com/WatersDivision/ContentD.asp?watersit=JDR)

International Programme on Chemical Safety- [www.inchem.org](http://www.inchem.org)

Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives Monographs  
1956-2008

## ANEXE

## Coloranți alimentari

| Colorant                                           | Culoare | Alte denumiri                       | Simbol                          | Tip                                 | Toxicitate                                                   | Proprietăți tehnologice                                                                                                |
|----------------------------------------------------|---------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Curcumina</i>                                   | galben  | <i>Curcuma</i><br><i>Turmeric</i>   | <i>E 100i</i><br><i>E100 ii</i> | <i>Natural*</i><br><i>Chalconic</i> | <i>În doze mari, probleme hepatice, biliare</i>              | <i>Aromat</i><br><i>Insolubil apă,</i><br><i>solubil etanol</i><br><i>10mg/Kg-</i><br><i>500mg/Kg</i><br><i>/ q.s.</i> |
| <i>Riboflavina</i><br><i>Riboflavină 5'–fosfat</i> | galben  | <i>Vitamina B2</i>                  | <i>E 101 i</i>                  | <i>Natural</i><br><i>Flavinic</i>   | -                                                            | <i>Greu solubil în apă; gust ușor amarui</i>                                                                           |
| <b>Tartrazina</b><br>***                           | galben  | Sare trisodică a unui compus azoic  | E 102                           | AZOIC                               | <i>În prezența benzoaților, ADHD. Astm, Efect cancerigen</i> | Foarte solubil în apă                                                                                                  |
| Galben de chinolină<br>*                           | galben  | Quinilne yellow, L gelb 3, yellow 3 | E 104                           | Grupa chinoleinei                   | <i>În unele cazuri tulburări la nivelul glandei tiroide</i>  | Solubil în apă                                                                                                         |

| <b>Colorant</b>                     | <b>Culoare</b> | <b>Alte denumiri</b>                        | <b>Simbol</b> | <b>Tip</b>                        | <b>Toxicitate</b>                                                   | <b>Proprietăți tehnologice</b>           |
|-------------------------------------|----------------|---------------------------------------------|---------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| <b>Galben portocaliu FCF</b><br>*** | galben         | Galben oranj<br>S                           | E 110         | AZOIC                             | <i>Alergii, intoleranță, astm; în prezența benzoaților, (ADHD).</i> | Solubil în apă                           |
| <i>Coșenila carmin ?</i>            | roșu           | <i>Acid carminic<br/>Roșu natural<br/>4</i> | <i>E 120</i>  | <i>Natural*<br/>Antrachinonic</i> | <i>uneori hipreactivitate</i>                                       | <i>pH 4,8 galben<br/>pH 6,2 violet</i>   |
| <b>Azorubina</b><br>***             | roșu           | Carmoizina                                  | E 122         | AZOIC                             | <i>Alergii și intoleranță, astm; în prezența benzoaților, ADHD.</i> | Solubil în apă, puțin solubilă în etanol |
| <b>Amarant</b><br>***               | roșu           | Bordeaux S,<br>L-Rot,CRed<br>2              | E123          | AZOIC<br>Natural*                 | <i>Intoleranță, astm, eczeme, ADHD.</i>                             | <i>Amarantus (fl. veșnică)</i>           |
| <b>Ponceau 4R</b><br>***            | roșu           | Roșu coșenila, L-                           | E 124         | AZOIC                             | <b>potențial toxic</b>                                              | Solubil în apă, glicerină, etanol        |

| <b>Colorant</b>       | <b>Culoare</b> | <b>Alte denumiri</b>                           | <b>Simbol</b> | <b>Tip</b> | <b>Toxicitate</b>                                                                                                                                                | <b>Proprietăți tehnologice</b>            |
|-----------------------|----------------|------------------------------------------------|---------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
|                       |                | Rot-4,<br>Coccine<br>nouvelle                  |               |            | <b>recunoscut,</b><br><i>ntoleranță<br/>astm,<br/>hipreactivitate</i>                                                                                            |                                           |
| Eritrozina<br>***     | roșu           | LB-Rot 1,<br>FD et Red<br>nr.3, Food<br>Red 14 | E 127         | XANTENIC   | <b>Efecte mutagene;</b><br><i>creșterea<br/>fotosensibi-<br/>lității,<br/>mecanisme<br/>hormonale<br/>tiroidiene,<br/>tulburări<br/>ficat, hipo-<br/>talamus</i> | Solubil în apă,<br>etanol                 |
| Roșu Allura AC<br>*** | roșu           | FD et Red<br>nr.40, Food<br>Red 17             | E 129         | AZOIC      | <i>Unul din<br/>produșii de<br/>descompu-<br/>nere poate<br/>duce la<br/>apariția<br/>leucemiei</i>                                                              | Solubil în apă,<br>insolubil în<br>etanol |

| <b>Colorant</b>                             | <b>Culoare</b> | <b>Alte denumiri</b>                | <b>Simbol</b>     | <b>Tip</b>         | <b>Toxicitate</b>                  | <b>Proprietăți tehnologice</b> |
|---------------------------------------------|----------------|-------------------------------------|-------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Albastru patent V *                         | albastru       | L-blau 3,<br>Acid Blue 3            | E 131             | Grupa triarilmetan | Astm                               | Solubil în apă                 |
| Indigotină *                                | albastru       | Carmin<br>indigo Blue<br>nr 2       | E 132             | Grupa indigoului   | Astm                               | Solubil în apă,<br>etanol      |
| Albastru Brilliant FCF ?                    | albastru       | Brilliant<br>Blue FCF,<br>CBlue nr1 | E 133             | Grupa triarilmetan | Alergii                            | Solubil în apă                 |
| <i>Clorofile</i>                            | verde          |                                     | <i>E 140 (i)</i>  | <i>Natural</i>     | -                                  | Solubil în apă q.s.            |
| <i>Colorofiline</i>                         | verde          |                                     | <i>E 140 (ii)</i> | <i>Natural</i>     | -                                  | Solubil în ulei q.s.           |
| <i>Complexe cu cupru ale clorofilelor</i>   | verde          |                                     | <i>E 141 (i)</i>  | <i>Natural*</i>    | -                                  |                                |
| <i>Complexe cu cupru ale clorofilinelor</i> | verde          |                                     | <i>E 141 (ii)</i> | <i>Natural*</i>    | -                                  |                                |
| Verde acid brilliant S ***                  | verde          | Green 3                             | E 142             | Grupa triarilmeta  | Toxic,<br>alergii,<br>hiperactivi- | Solubil în apă                 |

| <b>Colorant</b>                      | <b>Culoare</b> | <b>Alte denumiri</b>                | <b>Simbol</b> | <b>Tip</b>     | <b>Toxicitate</b>            | <b>Proprietăți tehnologice</b>                    |
|--------------------------------------|----------------|-------------------------------------|---------------|----------------|------------------------------|---------------------------------------------------|
|                                      |                |                                     |               | n              | tate                         |                                                   |
| <i>Caramel de sulfīt caustic ?</i>   | brună          |                                     | <i>E 150b</i> | <i>Natural</i> | <i>Tulburări intestinale</i> | <i>Solubil în apă, gust specific, uneori amar</i> |
| <i>Caramel simplu ?</i>              | galben-oranj   |                                     | <i>E 150a</i> | <i>Natural</i> |                              |                                                   |
| <i>Caramel amoniacal ?</i>           | brună          |                                     | <i>E 150c</i> | <i>Natural</i> |                              |                                                   |
| <i>Caramel de sulfīt de amoniu ?</i> | brun-gri       |                                     | <i>E 150d</i> | <i>Natural</i> |                              |                                                   |
| Negru Brilliant BN<br>***            | negru          | Negru PN, Food Black 1, L Schwarz 1 | E 151         | AZOIC          | Generează produși toxici     | Solubil în apă                                    |
| <i>Cărbune medicinal</i>             |                | -                                   | <i>E 153</i>  | -              | -                            | <i>q.s.</i>                                       |
| Brun FK<br>***                       | maro           | Brun F                              | E 154         | AZOIC          | Risc mutagenic, ADHD, astm   | Solubil în apă                                    |
| Brun HT<br>***                       | maro           | Brown RS, Food Brown 3              | E 155         | AZOIC          |                              | Solubil în apă                                    |

| <b>Colorant</b>                                                                                                 | <b>Culoare</b>    | <b>Alte denumiri</b>                                                         | <b>Simbol</b>      | <b>Tip</b>      | <b>Toxicitate</b>                 | <b>Proprietăți tehnologice</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| <i>Amestec de caroteni (extract natural)</i>                                                                    | portocaliu        |                                                                              | <i>E 160a (i)</i>  | <i>Natural</i>  | -                                 | <i>q.s.</i>                    |
| <i>Beta-caroten sintetic</i>                                                                                    | galben-portocaliu | <i>Solaten. L orange 3, <math>\alpha</math>, <math>\beta</math> carotina</i> | <i>E 160a (ii)</i> | <i>Natural</i>  | -                                 | <i>liposolubil</i>             |
| <i>Extrakte cu solvenți de Annatto, bixină, norbixină (extrakte alcaline și extrakte uleioase de Annatto) *</i> | roșu-portocaliu   | <i>Roclan, Orlean, Orange natural 4</i>                                      | <i>E 160b</i>      | <i>Natural*</i> | <i>Urticarie, alergii, eczeme</i> |                                |
| <i>Extract de ardei roșu, capsatină, capsorubină</i>                                                            | roșu              |                                                                              | <i>E 160c</i>      | <i>Natural</i>  | -                                 | <i>liposolubil</i>             |
| <i>Licopen</i>                                                                                                  | carmin            | <i>Licopina</i>                                                              | <i>E 160d</i>      | <i>Natural</i>  | -                                 | <i>liposolubil</i>             |
| <i>Beta- apo-8'-carotenal</i>                                                                                   | roșu-portocaliu   |                                                                              | <i>E 160e</i>      | <i>Natural</i>  | <i>Colorație galbenă</i>          | <i>liposolubil</i>             |

| <b>Colorant</b>                                          | <b>Culoare</b>  | <b>Alte denumiri</b> | <b>Simbol</b> | <b>Tip</b>      | <b>Toxicitate</b>                                                                            | <b>Proprietăți tehnologice</b>     |
|----------------------------------------------------------|-----------------|----------------------|---------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| <b>*</b>                                                 |                 |                      |               |                 | <i>tegumente, uscăciunea buzelor, mucoasei nazale, simptome specifice hipervitaminozei A</i> |                                    |
| <i>Esterul etilic al acidului beta-apo-8'-carotenoic</i> | roșu-portocaliu | l orange 9           | <i>E 160f</i> | <i>Natural</i>  | -                                                                                            | <i>liposolubil</i>                 |
| <i>Luteina</i>                                           | galben          |                      | <i>E 161b</i> | <i>Natural</i>  | -                                                                                            | <i>liposolubil</i>                 |
| <i>Cantaxantina *</i>                                    | galben          | <i>Orange 8</i>      | <i>E 161g</i> | <i>Natural</i>  | <i>Probleme oftalmologice</i>                                                                | <i>liposolubil</i>                 |
| <i>Roșu de sfeclă, betaină</i>                           | roșu            |                      | <i>E 162</i>  | <i>Natural*</i> | -                                                                                            | <i>Poate afecta gustul mirosul</i> |
| <i>Antociani</i>                                         | roșu-portocaliu |                      | <i>E 163</i>  | <i>Natural</i>  | -                                                                                            | <i>Atenție la pH, culoarea se</i>  |

| Colorant                           | Culoare             | Alte denumiri | Simbol | Tip                         | Toxicitate                                                      | Proprietăți tehnologice                                         |
|------------------------------------|---------------------|---------------|--------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
|                                    |                     |               |        |                             |                                                                 | <b>modifică</b>                                                 |
| Carbonat de calciu<br>*            |                     | Creta         | E 170  | Natural<br>origine minerală | <b>Hipercalcemie</b> , dureri abdominale <b>probleme renale</b> | regulator de aciditate, anti-aglomerant emulgator, stabilizator |
| Dioxid de titan                    |                     | -             | E 171  | Origine minerală            | -                                                               | Colorare de suprafață                                           |
| Oxizi de fier și hidroxizi de fier | galben, roșu, negru | -             | E 172  | Origine minerală            | -                                                               | Colorare de suprafață                                           |
| Aluminiu<br>*                      |                     |               | E 173  | Origine minerală            | <i>Deteriorări ireversibile la nivelul sistemului nervos</i>    | Colorare de suprafață                                           |
| Argint                             | gri                 |               | E 174  | Origine minerală            | -                                                               | Colorare de suprafață                                           |
| Aur                                | galben              |               | E 175  | Origine minerală            | -                                                               | Colorare de suprafață                                           |

| <b>Colorant</b> | <b>Culoare</b> | <b>Alte<br/>denumiri</b> | <b>Simbol</b> | <b>Tip</b> | <b>Toxicitate</b> | <b>Proprietăți<br/>tehnologice</b> |
|-----------------|----------------|--------------------------|---------------|------------|-------------------|------------------------------------|
| Litol rubină BK | roșu           |                          | E 180         | AZOIC      | -                 | Colorare de<br>suprafață           |

**Notă:**

\*\*\* Aditivi la care s-au înregistrat efecte secundare toxice (risc ridicat în cazuri extreme);

\* aditivi la care s-au înregistrat efecte secundare minore;

? se mai fac teste toxicologice, rezultatele testelor toxicologice nu sunt clare;

ADHD = sindromul hiperactivității (la copii);

q.s.= *quantum satis* (aditivul poate fi utilizat în orice doză; consumul unui produs care conține astfel de substanțe nu produce efecte secundare).