

39.833

ALMA MATER STUDIORUM
MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII

Universitatea "Dunărea de Jos" Galați



TEZA DE DOCTORAT

**Cercetări privind compoziția și conținutul compușilor
cu acțiune antioxidantă din cereale. Investigații asupra
ovăzului românesc.**

REZUMAT

Conducător științific,
Prof. Dr. Ing. Rodica Segal

Doctorand,
Cristian Serea

GALAȚI

2011

39.833

ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI
UNIVERSITATEA DUNĂREA DE JOS DIN GALAȚI

Strada Domnească nr. 47, cod poștal 800008
Galați, România
E-mail: rectorat@ugal.ro



Tel: (+4) 0356-130.109; 0356-130.108; 336-130.104
Fax: (+4) 0236-461.353
www.ugal.ro

C6512 / H.07.2014

Către

Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați vă face cunoscut că în data de _____, ora _____, în sala _____, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: "CERCETĂRI PRIVIND COMPOZIȚIA ȘI CONȚINUTUL COMPUSILOR CU ACTIUNE ANTIOXIDANTĂ DIN CEREALE. INVESTIGAȚII ASUPRA OVĂZULUI ROMĂNESC", elaborată de domnul/doamna ing. SEREA PETRICĂ-CRISTIAN, în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - Inginerie industrială.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- Președinte:** Prof.univ.dr.ing. Petru ALEXE
Decan - Facultatea de Știința și Ingineria Alimentelor
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Conducător de doctorat:** Prof.univ.dr.ing. Rodica SEGAL
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Referent 1:** Prof. Maria Fiorenza CABONI, Ph.D
Dipartimento di Scienze degli Alimenti, Alma Mater Studiorum Università di Bologna, Italy
- Referent 2:** Prof.univ.dr. Rodica CUCIUREANU
Universitatea de Medicină și Farmacie "Gr.T. Popa" din Iași
- Referent 3:** Prof.univ.dr.ing. Ioan DANCIU
Universitatea "Lucian Blaga" din Sibiu

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa Universității, str. Domnească nr. 47, 800008 - Galați, Fax - 0236 / 461353.



SECRETAR DOCTORAT,

Ing. Luiza AXINTE

L. Axinte

266585



Bibliografie	206
Anexe	258

Structura tezei de doctorat

Teza de doctorat cuprinde 294 pagini, din care partea de documentare 100 pagini (15 figuri și 20 tabele) și partea experimentală 194 pagini (80 figuri și 46 tabele).

Referințele bibliografice conțin 481 titluri din care 166 după anul 2005 și 48 site-uri consultate.

MOTIVAȚIA ȘI OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

Lucrarea de față reprezintă un studiu complex privind potențialul antioxidant al cerealelor românești, în particular al ovăzului, o cereală de interes actual pentru lărgirea gamei sortimentelor de alimente funcționale.

Dovezi științifice semnificative dobândite atât în Statele Unite cât și în Europa, sugerează că alimentația cu cereale integrale, contribuie la reducerea riscului bolilor cronice, inclusiv a cancerului și a bolilor cardiovasculare. Cerealele oferă o gamă largă de nutrienți și fitochimicale care pot lucra sinergic pentru optimizarea sănătății umane.

Date asupra conținutului de antioxidanți din cereale și produsele lor de prelucrare tehnologică sunt foarte puține, atât în literatura autohtonă cât și în cea străină. Datorită conținutului în lipide, relevând puterea antioxidantă mai mare decât a celorlalte cereale, ovăzul a devenit o cereală ce prezintă interes major pentru alimentație și beneficiile aduse sănătății. Este necesară cunoașterea cât mai amplă a acestor beneficii, în vederea asigurării unei nutriții sănătoase.

În mod tradițional ovăzul a fost destinat în primul rând pentru hrana animalelor, însă în ultimii ani a crescut utilizarea sa ca materie primă industrială sau alimentară. Prin urmare, focusul s-a accentuat pe utilizarea alimentară, deoarece consumatorii, au devenit conștienți de beneficiile sale potențiale pentru sănătate.

Interesul nutrițional s-a concentrat pe această cereală ca sursă de fibre alimentare, în timp ce lipidele reprezintă o sursă de interes atât din punct de vedere nutrițional cât și tehnologic.

Studiile recente au sugerat că beneficiile aduse sănătății de către ovăz se datorează și antioxidanților săi din compoziția țărâței (tocoferoli, tocotrienoli, și steroli), împreună cu compușii fenolici, cum ar fi avenantramidele, acidul p-hidroxibenzoic și acidul vanilic. Oxidarea acizilor grași cu catenă lungă este direct responsabilă pentru degradarea aromelor în produse alimentare. Deoarece țărâțele de ovăz sunt o sursă bogată de antioxidanți, un extract concentrat ar putea fi folosit ca și conservant natural pentru alimentele bogate în acizi grași nesaturați cu lanț lung. Această informație ar putea fi folosită în dezvoltarea viitoare a produselor alimentare, ca o sursă naturală de antioxidanți.

Ovăzul (*Avena sativa L.*) este o sursă cu mulți compuși care manifestă activitate antioxidantă, prin urmare scopul a fost de a identifica și compoziții cu acțiune antioxidantă prezente în această cereală.

Vitamina E (tocoli), acidul fitic, compușii fenolici, și avenantramidele sunt antioxidanți cei mai întâlniți în ovăz, însă și flavonoizii și sterolii sunt de asemenea prezenți. Acești antioxidanți sunt concentrați în straturile exterioare ale bobului. Mai multe teste "in vitro" au fost utilizate pentru a evalua activitatea antioxidantă a extractelor de ovăz. Avenantramidele pot fi un mecanism de apărare al plantelor, după cum s-a constatat că sunt produși în frunzele de ovăz la apariția diversilor spori, rugina sau dăunătorii. Rolul antioxidant ajută în a menține stabilitatea produselor prelucrate din ovăz, pentru că ovăzul poate stabiliza uleiurile și grăsimile împotriva rănirii.

Cercetările viitoare ar trebui să vizeze creșterea nivelului antioxidanților prin selecția plantelor și printr-o abordare nutrițională genomică. În plus, avem nevoie să dobândim mai multe cunoștințe despre biodisponibilitatea și rolul antioxidanților în consumul uman și hrana animalelor. Metodele de fracționare ale ovăzului pentru a produce componente cu acțiune antioxidantă, împreună cu alte componente cu valoare nutrițională ridicată ar trebui să fie, de asemenea, studiate.

Obiective:

- Această teză de doctorat își propune să stabilească pentru prima dată în România, natura și conținutul în compuși cu caracter antioxidant al ovăzului, în vederea lărgirii produselor pe baza de ovăz în alimentație.
- Pentru a avea un grad de comparație referitor la puterea antioxidantă totală a diferitelor cereale, un prim obiectiv a fost de a se efectua determinări privind activitatea antioxidantă totală al diferitelor cereale, determinările fiind făcute pe grâu, secară și ovăz.
- În urma acestor investigații, s-a constatat că cereala interesantă din punct de vedere al aportului de antioxidanți, este ovăzul. Din aceste considerent, cercetările s-au axat pe proprietățile funcționale ale ovăzului, cu predicție spre compușii biologic activi prin identificarea și cuantificarea acizilor grași, trigliceridelor și tocoferolilor și nu în ultimul rând prin obținerea de noi cunoștințe asupra naturii și conținutului compușilor fenolici din soiurile de ovăz românesc.

Partea Documentară

1. Relațiile aliment-sănătate regăsite în orientările actuale în nutriție

1.1. Compuși biologic activi în alimentația modernă și echilibrul nutrițional

Niciodată, ca acum nu s-a acordat o atât de mare importanță nutriției în profilaxia și patologia umană. În ultimele decade ale nutriției un rol din ce în ce mai important se acordă relației alimentație-boală, în speranța că se vor putea elabora strategii precise pentru complexul alimentație-sănătate. Problema a depășit limitele cercetărilor căpătând valențe politice, economice cu implicații sociale în cadrul unui concept alimentar unitar, care decide strategia nutrițională, starea de nutriție și de sănătate a unei națiuni.

În prezent, se consideră că nutriția este implicată în patologia umană, mai puțin accidentele și bolile infecțioase, deși dacă ne gândim bine, o serie de boli infecțioase au drept etiologie o proastă igienă a alimentelor care induc grave perturbări în starea de sănătate (boli diareice acute de diverse etiologii – *Salmonella*, *Shigella*, *Stafilococcus aureus*, *Clostridium botulinum*, toxinfecții alimentare etc).

Peste 90% din bolile cardiovasculare, metabolice, canceroase, alergice, hipovitaminozele, denutriția energoprotecică derivă sau sunt induse de o alimentație dezechilibrată, fie că este vorba de malnutriția de exces, fie că este vorba de malnutriția prin lipsă.

Numeroase studii epidemiologice naționale și mondiale certifică faptul că între alimentație și boală este o strânsă corelație care se evidențiază tot mai pregnant în declanșarea cancerului; aceasta determină lumea științifică să indice o nouă orientare, dând prioritate programelor de studii privind rolul factorilor alimentari în incidența cancerelor dar și a bolilor metabolice, cardiovasculare etc.

Complexitatea relației om-aliment se evidențiază pe multiple căi prin care nutriția influențează ființa umană. Că este vorba de metabolism, homeostazie, imunocompetență, echilibrul energetic și termic, dezvoltarea celulară sau activitatea motorie, nutriția exercită o mare influență asupra acestora și în final modifică comportamentul. Dezechilibrul dintre aport și necesarul de substanțe biologice-active determină profunde modificări metabolice care amprentează patologia omului modern. Interacțiunile

Cercetările viitoare ar trebui să vizeze creșterea nivelului antioxidanților prin selecția plantelor și printr-o abordare nutrițională genomică. În plus, avem nevoie să dobândim mai multe cunoștințe despre biodisponibilitatea și rolul antioxidanților în consumul uman și hrana animalelor. Metodele de fracționare ale ovăzului pentru a produce componente cu acțiune antioxidantă, împreună cu alte componente cu valoare nutrițională ridicată ar trebui să fie, de asemenea, studiate.

Obiective:

- Această teză de doctorat își propune să stabilească pentru prima dată în România, natura și conținutul în compuși cu caracter antioxidant al ovăzului, în vederea lărgirii produselor pe baza de ovăz în alimentație.
- Pentru a avea un grad de comparație referitor la puterea antioxidantă totală a diferitelor cereale, un prim obiectiv a fost de a se efectua determinări privind activitatea antioxidantă totală al diferitelor cereale, determinările fiind făcute pe grâu, secară și ovăz.
- În urma acestor investigații, s-a constatat că cereala interesantă din punct de vedere al aportului de antioxidanți, este ovăzul. Din aceste considerente, cercetările s-au axat pe proprietățile funcționale ale ovăzului, cu predicție spre compușii biologic activi prin identificarea și cuantificarea acizilor grași, trigliceridelor și tocoferolilor și nu în ultimul rând prin obținerea de noi cunoștințe asupra naturii și conținutului compușilor fenolici din soiurile de ovăz românesc.

Partea Documentară

1. Relațiile aliment-sănătate regăsite în orientările actuale în nutriție

1.1. Compușii biologic activi în alimentația modernă și echilibrul nutrițional

Niciodată, ca acum nu s-a acordat o atât de mare importanță nutriției în profilaxia și patologia umană. În ultimele decade ale nutriției un rol din ce în ce mai important se acordă relației alimentație-boală, în speranța că se vor putea elabora strategii precise pentru complexul alimentație-sănătate. Problema a depășit limitele cercetărilor căpătând valențe politice, economice cu implicații sociale în cadrul unui concept alimentar unitar, care decide strategia nutrițională, starea de nutriție și de sănătate a unei națiuni.

În prezent, se consideră că nutriția este implicată în patologia umană, mai puțin accidentele și bolile infecțioase, deși dacă ne gândim bine, o serie de boli infecțioase au drept etiologie o proastă igienă a alimentelor care induce grave perturbări în starea de sănătate (boli diareice acute de diverse etiologii – *Salmonella*, *Shigela*, *Stafilococcus aureus*, *Clostridium botulinum*, toxinfecții alimentare etc).

Peste 90% din bolile cardiovasculare, metabolice, canceroase, alergice, hipovitaminozele, denutriția energoproteică derivă sau sunt induse de o alimentație dezechilibrată, fie că este vorba de malnutriția de exces, fie că este vorba de malnutriția prin lipsă.

Numeroase studii epidemiologice naționale și mondiale certifică faptul că între alimentație și boală este o strânsă corelație care se evidențiază tot mai pregnant în declanșarea cancerului; aceasta determină lumea științifică să indice o nouă orientare, dând prioritate programelor de studii privind rolul factorilor alimentari în incidența cancerelor dar și a bolilor metabolice, cardiovasculare etc.

Complexitatea relației om-aliment se evidențiază pe multiple căi prin care nutriția influențează ființa umană. Că este vorba de metabolism, homeostazie, imunocompetență, echilibrul energetic și termic, dezvoltarea celulară sau activitatea motorie, nutriția exercită o mare influență asupra acestora și în final modifică comportamentul. Dezechilibrul dintre aport și necesarul de substanțe biologic-actieve determină profunde modificări metabolice care amprentează patologia omului modern. Interacțiunile

complexă dintre alimentație și starea de sănătate determină relevarea unor aspecte deosebite și noi orientări în nutriție cu consecințe majore în cercetare, secolul XXI fiind numit pe bună dreptate "secolul nutriției".

Modelul alimentației sănătoase a fost conceput de către nutriționiști în forma unei piramide, în care fiecare grupă de alimente se plasează de la bază spre vârf sau mai la bază, în ordinea scăderii frecvenței consumului săptămânal al acestora. La baza piramidei vom descoperi *CEREALELE* și vom constata că avem nevoie de cantități importante din această grupă de alimente pentru a fi sănătoși și pentru a preveni bolile cardiovasculare. Cu toate acestea, conform studiilor, consumul curent al alimentelor provenite din cereale este mult mai mic decât ar fi necesar.

Alimentația are deci, un rol determinant în ceea ce privește sănătatea, este orientată funcție de vârstă și trebuie să se adapteze în permanență nevoilor energetice ale organismului.

Alături de activitatea fizică, o alimentație potrivită contribuie semnificativ la îmbunătățirea calității vieții, menținerea unei bune stări de sănătate și creșterea duratei medii de viață. O alimentație echilibrată presupune reprezentarea optimă a principiilor nutritive de bază (proteine, glucide, lipide, vitamine și elemente minerale) în fiecare zi și a unei game largi de compuși biologici activi, așa cum sunt fibrele alimentare, acizii grași omega-3 și omega-6, antioxidanții etc.

Fibrele joacă un rol esențial în menținerea stării de sănătate, fiind importante pentru prevenirea apariției cancerului de intestin. Ele grăbesc tranzitul intestinal și ca urmare, compușii din alimente care nu sunt necesari organismului se diluează și trec prin intestin mult mai repede. Astfel, agenții toxici care favorizează apariția cancerului intră în contact mai puțin cu pereții intestinali și nu le afectează activitatea.

Acizii omega 3 fac parte din familia acizilor grași polinesaturați esențiali dintre care pentru organism sunt acidul α -linolenic (ALA), acidul eicosapentanoic (EPA) și acidul docosahexanoic (DHA). Organismul nu poate sintetiza acizii grași omega 3 și de aceea trebuie ca aceștia să fie aduși în organism prin aport alimentar.

Efectul terapeutic complex al produselor vegetale se explică și prin prezența substanțelor cu proprietăți antioxidante, polifenoli, bioflavonele, compuși cu structuri diverse și funcții biologice. Funcționând ca vitamine P, bioflavonele au acțiune de protecție în bolile cardiovasculare, au efect antiinflamator, antitoxic, asigură funcționalitatea capilarelor. Quercetina, rutina și alte flavonoide fortifică inima obosită sau hipodinamică, influențează compoziția sângelui și indirect reduc nivelul colesterolului sanguin. Bioflavonele influențează pozitiv funcția ficatului, accelerând secreția bilei și neutralizarea toxinelor.

Pe lângă acești compuși, alți antioxidanți au un rol din ce în ce mai important în nutriția umană, iar în prezent, din ce în ce mai multe studii se efectuează pentru a demonstra acest lucru.

Antioxidanții sunt substanțe chimice care neutralizează efectele* radicalilor liberi rezultați în urma proceselor metabolice și pot avea efecte benefice asupra sănătății, pentru că ajută la prevenirea bolilor degenerative, precum cancerul și bolile cardiovasculare. S-a demonstrat științific că antioxidanții pot feri oamenii de cancer, dar și de alte boli grave, protejând celulele și ajutând la distrugerea virusilor cu care corpul intră în contact. Totodată, antioxidanții sunt recunoscuți și pentru faptul că încetinesc procesul de îmbătrânire. Acestea ar fi principalele motive pentru care, în majoritatea dietelor, se vorbește foarte mult despre antioxidanți. O dietă bogată în antioxidanți asigură sănătatea organismului. Antioxidanții includ vitamine (vitaminele A și E), minerale (seleniu) și flavone. Cele mai importante surse de antioxidanți sunt vegetalele (fructele, legumele, cerealele integrale). Specialiștii cercetează în prezent efectele antioxidanților în prevenirea unor boli.

Oamenii folosesc antioxidanți în tratamentul sau prevenirea unor boli ca de exemplu bolile coronariene, unele cancere, degenerare maculară (boala a ochiului, datorată degenerării porțiunii centrale a retinei cunoscută sub numele de macula), boala Alzheimer și unele artrite. Unii specialiști susțin că antioxidanții ar ajuta în tratamentul bolilor coronariene, deși nu există studii aprofundate care să susțină acest lucru.

În ultimul timp, se pune accent tot mai mult pe alimentația bazată pe cerealele integrale. Ele conțin diverși compuși benefici pentru sănătate: fitonutrienți, fibre, proteine, amidon, antioxidanți, minerale și vitamine, elemente foarte importante menținerii corespunzătoare a tuturor funcțiilor importante din organism.

Cerealele ca grâul, ovăzul, meiul, orezul, amarantul, orzul, secara, porumbul au proprietăți vitale și importante pentru o bună activitate a sistemului nervos, pentru activitatea cerebrală, o bună funcționare a sistemului digestiv și reglarea tranzitului intestinal. Consumul a cel puțin trei porții de cereale integrale pe zi, ca parte a unei alimentații echilibrate și a unui stil de viață sănătos, contribuie semnificativ la aportul de nutrienți esențiali necesari unei bune funcționări a organismului. Consumul zilnic de cereale integrale, alături de o alimentație echilibrată, ajută la protejarea organismului împotriva radicalilor liberi deoarece antioxidanții din cereale au o activitate similară cu cea a unor fructe sau legume.

Avantajele consumului de cereale integrale sunt:

- antioxidanții previn degradarea celulelor.
- asigură o greutate corporală optimă deoarece înlocuiesc produse alimentare cu o densitate calorică mare.
- mențin un nivel normal al glicemiei.
- consumul unei singure porții de cereale integrale poate ajuta la prevenirea hipertensiunii arteriale.
- prezintă o bună protecție pentru inimă datorită conținutului scăzut în grăsimi.

Cerealele sunt o sursă bogată de antioxidanți. Cea mai mare concentrație de antioxidanți din boabele de cereale este în stratul alcuronic, în pericarp și germeni.

Dintre cereale, ovăzul prezintă cereala cu conținutul cel mai ridicat de antioxidanți după cum relevă studiile de specialitate.

1.2. Nutrigenomică

Recunoașterea interacțiunii dintre gene și dietă în dezvoltarea bolilor și pentru întreținerea unui metabolism optim a condus la abordări nutrigenomice sau nutrigenetice pentru personalizarea sau individualizarea nutriției umane, cu potențialul de a preveni, întârzia sau reduce simptomele bolilor cronice.

Nutrigenomica este apreciată de mulți oameni de știință ca viitorul nutriției. Nutrigenomica definește modul în care alimențele și nutrienții ingerați influențează genomul (nutriția personalizată), iar nutrigenetica definește modul în care amprenta genetică a unei persoane este influențată sau reacționează la dietă (nutriția individuală).

Unele cercetări din acest domeniu s-au axat pe bolile cardiovasculare sau diabetul zaharat tip II, în care, diferite grupuri de cercetători au identificat interacțiuni potențiale între dietă și genomul uman. Cu toate acestea, studiile disponibile subliniază creșterea exponențială a numărului de subiecți necesari pentru a fi recrutați pentru evaluarea clinică, iar în cazul în care vor fi rezultate pozitive se vor oferi cu succes seturi de date informative de mare importanță - variabile genetice, nutriționale, metabonomice (clinică), și alte informații în care se vor face corelații între nutriție și influența compușilor biologici activi asupra genomului uman.

Partea Experimentală

6. Materiale și metode de cercetare

6.1. Materiale și echipamente/prelevarea probelor

Proble de cereale pentru determinarea capacității antioxidante totale

Investigațiile prezentate în studiul de față s-au făcut pe diferite soiuri de cereale cultivate în România. Astfel, pentru determinarea capacității antioxidante totale s-au folosit soiurile de seară *Gloria*, *Suceveana* și *Orizont*, de la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare Agricolă Fundulea, București, ovăz *Comin* și *Mures*, de la Centrul de dezvoltare Agricolă Turda, Cluj-Napoca, grâu comun, *Boema* și durum, *Faur* de la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare Agricolă Fundulea, București.

S-au fost folosit numai cerealele din recolta 2008, care s-au verificat parțial și pentru recolta 2009.

Fracțiunile/păina rezultate au fost supuse procedurii de extracție.

Extractele au fost filtrate și analizate ulterior pentru conținutul de fenoli totali și capacitatea totală antioxidantă, fiecare probă a fost reprodusă de patru ori.

Probele de ovăz pentru determinarea substanțelor lipidice și activității antioxidante (tabelul 21)

Pentru aceste analize s-au fost folosit boabe din soiurile de cereale *Avena sativa* din România și din Italia. Au fost analizate 7 tipuri de *A. Sativa*: comun, *Jeremy*, *Mureș*, *Lovrin 1*, *Lovrin T27* și soiurile *Bianca* și *Nera*, din Italia.

Tabelul 21. Soiurile și proveniența probelor

Nr.	Probe	Proveniența
1	<i>A. Sativa Comun</i>	România
2	<i>A. Sativa Jeremy</i>	România
3	<i>A. Sativa Mureș</i>	România
4	<i>A. Sativa Lovrin 1</i>	România
5	<i>A. Sativa Lovrin T27</i>	România
6	<i>Avena commerciale bianca</i>	Italia
7	<i>Avena commerciale nera</i>	Italia

Experimentele au fost realizate pe platformele de cercetare ale universităților, *Universită di Bologna, sede di Cesena, Italia* și *Universitatea Dinărea de Jos din Galați, România*.

Probele de făină integrală pentru analize au fost obținute de la cinci soiuri diferite de ovăz românesc și două soiuri comerciale din Italia:

- *Jeremy* (ovăz de primăvară, înregistrat ca soi în anul 2005, de către centrul de cercetare Lovrin, Timișoara din România).
- *Mureș* (ovăz de primăvară, înregistrat ca soi în anul 1991, de către centrul de cercetare Turda, Cluj-Napoca din România).
- *Lovrin 1* sau *Lovrin* (ovăz de primăvară, înregistrat ca soi în anul 2002, de către centrul de cercetare Lovrin, Timișoara din România).
- *Lovrin 27* sau *T-27* (ovăz de toamnă, înregistrat ca soi în anul 2005, de către centrul de cercetare Lovrin, Timișoara din România).
- *Comun* (ovăz comercial, non pur, folosit ca un mix de soiuri).
- *Avena Bianca* (ovăz comercial, non pur, folosit ca un mix de soiuri, Italia).
- *Avena Nera* (ovăz comercial, non pur, folosit ca un mix de soiuri, Italia).

7. Evaluarea activității antioxidante totale din diverse cereale

Analize preliminare

Determinarea umidității fracțiunilor rezultate în procesul de măcinare

Determinarea conținutului în cenușă al cerealelor- metoda STAS 10668-76

Boabele de cereale au fost supuse măcinării la instalația experimentală de laborator „Buhler”, după schema și tehnologia de măcinare specifică. Din măcinarea boabelor de cereale s-au obținut 8 următoarele fracțiuni:

Grâu și seară: (M1-măcinare1; M2-măcinare2; M3-măcinare3; ȘR1-șrotare1; ȘR2-șrotare2; ȘR3-șrotare3; T-tărăță; I-irinic).

Ovăz: (F-făină; T-tărăță; I-irinic).

Aceste fracțiuni au fost folosite pentru analiza capacității antioxidante totale.

7.1. Procedeele de extracție a compușilor cu activitate antioxidantă

Scopul extracției este de a separa componentele antioxidante ale materiei prime de substanțe inerte, astfel încât evaluarea să fie corectă.

Procesul de extracție implică o agitare a probei cu etanolul ca solvent de extracție și separarea ulterioară a extrasului de reziduuri prin filtrare.

7.2. Determinarea polifenolilor totali din fracțiunile de cereale

Conținutul de polifenoli totali dintr-un eșantion poate fi dozat prin măsurarea capacității lor de a reduce reactivul Folin-Ciocalteu de culoare galbenă, schimbându-i culoarea într-un albastru închis, evaluată spectrofotometric la 765 nm. În condiții normale, grupările fenolice sunt deprotonate, ducând la un anion fenolat cu potențial reductor, iar extractele se oxidează cu reactivul Folin-Ciocalteu, reacția fiind neutralizată cu carbonat de sodiu.

Conținutul polifenolilor totali se determină spectrofotometric, utilizând acidul galic ca standard, în concordanță cu metoda standardizată ISO 14502-1.

7.3. Determinarea capacității antiradicale (metoda DPPH)

Capacitatea antioxidantă totală a fost evaluată prin reacții de captură a radicalilor liberi și prin reacții reductoare. Ca sisteme de generare a radicalului liber s-au folosit reactivul DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) și reactivul ABTS (2,2-azinobis-3-etilbenzotiazolin-6-sulfonat). Reacțiile de captură a radicalilor liberi care au avut loc determină o modificare a culorii probelor și o modificare relativă a absorbanțelor. Activitatea antioxidantă este exprimată ca activitate antiradicalică a probelor.

De asemenea s-a folosit și metoda reductoare cu o-fenantrolină.

Metoda cu 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH)

Reactivul folosit este radicalul stabil 2,2-difenil-1-picrilhidrazil ce furnizează radicali liberi, deoarece electronul DPPH arată o bandă de absorbție puternică la 517 nm. Când acest electron devine legat în prezența unui scavenger de radicali liberi, absorbția dispare și rezultă o decolorare ce este proporțională cu numărul de electroni utilizați.

Radicalul este des folosit pentru testarea capacității compușilor de acțiune ca și inhibitori de radicali liberi sau ca dăruitori de hidrogen, precum și pentru evaluarea activității antioxidante. Metoda DPPH poate fi utilizată pentru probe solide sau lichide și nu este specifică pentru un anumit component, dar se aplică pentru capacitatea antioxidantă totală a probelor.

7.4. Metoda ABTS

Metoda spectrofotometrică care are la bază utilizarea cation-radicalului $ABTS^{\cdot+}$, este una dintre cele mai folosite metode de determinare a activității antioxidante a extractelor vegetale.

Metoda poate fi aplicată atât pentru compuși hidrofilici dar și lipofilici.

Metoda se bazează pe inhibarea maximului de absorbție a cation-radicalului $ABTS^{\cdot+}$ (2,2-azinobis-3-etilbenzotiazolin-6-sulfonat) în prezența unui antioxidant.

Prezența antioxidantilor determină scăderea absorbției specifice în variație procentuală a activității antioxidante cu timpul.

Radicalul se generează prin adăugarea unui agent oxidant: *persulfatul potasic*. Acest radical prezintă un maxim al absorbției spectrofotometrice la lungimea de undă 734 nm. În prezența agentului antioxidant se obține o decolorare a compusului și prin urmare o scădere a absorbției.

Prin această metodă se determină efectul antioxidant al probei, datorită capacității sale reductoare.

7.5. Testul cu o-fenantrolină

Această metodă urmărește stabilirea cantității de Fe^{2+} provenită din reducerea Fe^{3+} de către antioxidanții testați. Ionii Fe^{2+} se pot doza spectrofotometric pe baza culorii combinației complexe pe care o formează cu o-fenantrolină.

8. Tehnici de analiză a ovăzului

8.1. Determinarea substanțelor lipidice

Determinarea lipidelor totale (metoda pentru hidroliza acidă)

Extracția lipidelor totale a fost efectuată folosind metoda de hidroliză acidă (A.O.A.C. Official Methods of Analysis, 17 ed. 2000, method 922, 06; A.A.C.C. American Association of Cereal Chemists, 10 ed. 2000, method 30-10) cu anumite modificări.

8.1.1. Extracția fracțiunii lipidice (metoda tradițională Folch)

Extracția lipidelor totale a fost efectuată folosind metoda dezvoltată de Folch *et al.*, (1957), cu anumite modificări.

8.1.2. Determinarea acizilor grași prin gaz-cromatografie (GC)

Din extractele obținute cu metoda Folch, s-au prelevat 20 mg de amestec; după evaporarea solventului în curent de azot, s-au adăugat succesiv 250 μ L de hexan, agitând la vortex 15 secunde și 250 μ L etalon de metil-C11 (2 mg/mL), agitând din nou la vortex 15 secunde.

Apoi s-au adăugat 50 μ L soluție metanolică (2N) de KOH metanolic (2N) și s-a centrifugat 3 minute la 2500 rot/min. Supernatantul diluat cu hexan 1/10 (v/v) s-a analizat gaz-cromatografic.

Determinarea cantitativă a acizilor grași sub formă de ester metilici (FAME) din acizii grași obținuți, a fost efectuată cu ajutorul GC/FID AutoSystem XL (Perkin Elmer, Shelton, CT, USA). Separarea a fost realizată folosind o coloană capilară de siliciu BPX70 (SGE Analitica Science - International Ringwood Australia).

Condițiile de operare folosite au fost, după cum urmează:

- Gazul purtător: heliu
- Fluxul în coloană: 0,8 mL/min
- Temperatura în momentul inițierii: 240°C
- Temperatura detectorului FID: 240°C
- Temperatura cuptorului:
 - temperatura inițială de 100°C;
 - de la 100°C la 115°C cu o creștere de 1,5 °C/min;
 - de la 115°C la 180°C cu o creștere de 10 °C/min timp de 10 min;
 - de la 180°C la 240°C cu o creștere de 3°C/min timp de 5 min.
- Raportul de separare: 1/60
- Volumul injectat: 1,0 μ L

Identificarea acizilor grași a fost efectuată prin utilizarea unui amestec standard de ester metilici de acizi grași (Nu-Check GLC-463, Elysian, MN, USA).

8.1.3. Determinarea compoziției în triacilgliceride (prin metoda tradițională Folch)

Analiza a fost efectuată pe extractul Folch corespunzând la 10 mg de grăsimi după îndepărtarea solventului sub flux de azot. S-a adăugat 1 mL de trimiristină (1 mg/mL), rezultând o concentrație finală a eșantionului de 10 mg/mL.

Soluția de trigliceride astfel obținută a fost analizată prin gaz-cromatografie.

Condiții cromatografice:

- *Coloana:* RTX 65 TG (Restek corporation, Bellefonte, USA.)
- *Gazul purtător:* heliu
- *Fluxul în coloană:* 1,75 mL/min
- *Temperatura în momentul inițierii:* 270°C
- *Temperatura detectorului:* 360°C
- *Temperatura cuptorului:*
 - de la 270°C la 370°C cu o creștere de 5°C/min timp de 5 min;
- *Raportul de separare:* 1/30
- *Volumul injectat:* 1 μL

8.1.4. Determinarea conținutului în tocoferoli și tocotrienoli (prin metoda Panfili)

Analiza tocoferolilor s-a realizat prin metoda Panfili. În acest scop s-a utilizat un HPLC Jasco, dotat un sistem binar de două pompe model PU-1580, echipat cu un injector cu buclă de 50 μL (Rheodync, Cotati, CA), autosampler model AS-2055 Plus și detector fluorimetric.

8.2. Determinarea activității antioxidante și a compușilor fenolici din ovăz

8.2.1. Extracția compușilor fenolici din făină

8.2.1.1. Extracția compușilor fenolici liberi

S-a făcut cu extracția solid/lichid convențională:

Probele de făină (cele preliminare și probele finale) au fost extrase cu amestecuri apoase de solvenți organici pentru recuperarea fracțiunii fenolice liberă.

8.2.1.2. Extracția compușilor fenolici legați prin metoda cu hidroliza acidă

8.2.1.3. Extracția compușilor fenolici legați prin metoda cu hidroliza bazică

8.2.2. Dozarea compușilor fenolici totali

8.2.2.1. Metoda Folin-Ciucătzu

8.2.2.2. Dozarea acizilor hidroxicinamici

8.2.2.3. Evaluarea spectrofotometrică a capacității antioxidante a extractelor

8.2.2.4. Analiza HPLC-MS a extractelor fracțiunilor de ovăz

9. Rezultate și Discuții

9.1.1. Conținutul polifenolilor totali

Datele referitoare la nivelele polifenolilor din fracțiunile de măcină analizate sunt prezentate în tabelele 25-31 și Fig. 9.1-9.7.

Tabelul 25. Conținutul de polifenoli din fracțiunile de măcinș a seccării *Suceveana* ($\mu\text{g GAE/mL extract}$)

FRACȚIUNI	Cenușă%	Conținutul de polifenoli ($\mu\text{gGAE/mL extract}$)
M1	0,5370	0,2475
M2	0,6700	0,2438
M3	0,7217	0,2573
SR1	0,8905	0,2568
SR2	0,9295	0,2587
SR3	0,9682	0,2670
T	1,3605	0,3727
i	1,8774	0,3372

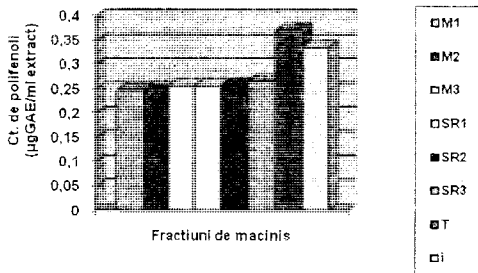


Fig. 9.1- Nivelul polifenolilor în fracțiunile de seară Suceveana

Tabelul 26. Conținutul de polifenoli din fracțiunile de măcinș a seccării *Gloria* ($\mu\text{gGAE/mL extract}$)

FRACȚIUNI	Cenușă%	Conținutul de polifenoli ($\mu\text{gGAE/mL extract}$)
M1	0,5499	0,4821
M2	0,6645	0,4882
M3	0,7921	0,4896
SR1	0,8076	0,4909
SR2	0,8480	0,4918
SR3	0,9207	0,4988
T	1,2166	0,5187
i	1,7598	0,5040

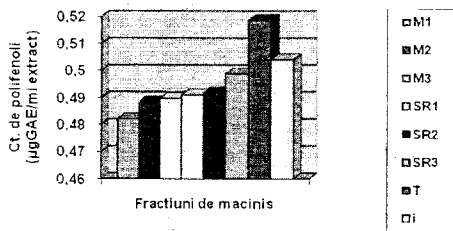


Fig. 9.2- Nivelul polifenolilor în fracțiunile de seară Gloria

Tabelul 27. Conținutul de polifenoli din fracțiunile de măcinș a secarei *Orizont* ($\mu\text{gGAE}/\text{mL}$ extract)

FRAȚIUNI	Cenușă%	Conținutul de polifenoli ($\mu\text{gGAE}/\text{mL}$ extract)
M1	0,5704	0,2132
M2	0,6183	0,2585
M3	0,7891	0,3047
SR1	0,8529	0,3380
SR2	0,8757	0,3404
SR3	0,9585	0,3986
T	1,5134	0,4379
i	1,7979	0,4049

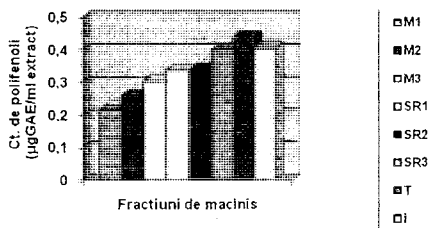


Fig. 9.3- Nivelul polifenolilor în fracțiunile de secară *Orizont*

Tabelul 28. Conținutul de polifenoli din fracțiunile de măcinș a grâului *Boema* ($\mu\text{gGAE}/\text{mL}$ extract)

FRAȚIUNI	Cenușă%	Conținutul de polifenoli ($\mu\text{gGAE}/\text{mL}$ extract)
M1	0,4966	0,4815
M2	0,5182	0,4885
M3	0,9186	0,4916
SR1	0,9482	0,4932
SR2	1,2512	0,4991
SR3	1,3177	0,5009
T	1,9855	0,5248
i	2,1238	0,5053

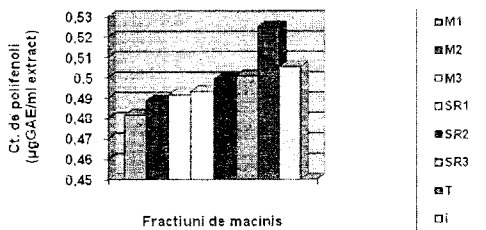


Fig. 9.4- Nivelul polifenolilor în fracțiunile de grâu *Boema*

Tableiul 29. Conținutul de polifenoli din fracțiunile de măcinis a grăului *Faur* ($\mu\text{gGAE}/\text{mL}$ extract)

FRACȚIUNI	Cenușă%	Conținutul de polifenoli ($\mu\text{gGAE}/\text{mL}$ extract)
M1	0,5126	0,3951
M2	0,6608	0,4507
M3	1,2248	0,4788
SR1	1,3309	0,4892
SR2	1,4746	0,4904
SR3	1,4814	0,5014
T	2,0878	0,5202
i	2,2307	0,5134

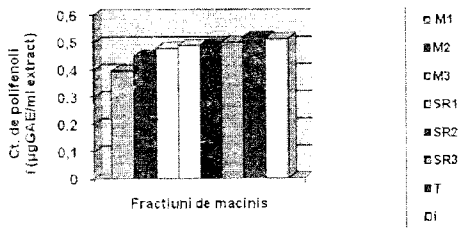


Fig. 9.5- Nivelul polifenolilor în fracțiunile de grâu *Faur*

Tableiul 30. Conținutul de polifenoli din fracțiunile de măcinis a ovăzului *Mures* ($\mu\text{gGAE}/\text{mL}$ extract)

FRACȚIUNI	Cenușă%	Conținutul de polifenoli ($\mu\text{gGAE}/\text{mL}$ extract)
F	1,3368	0,3339
T	1,6094	0,5816
i	2,5067	0,5081

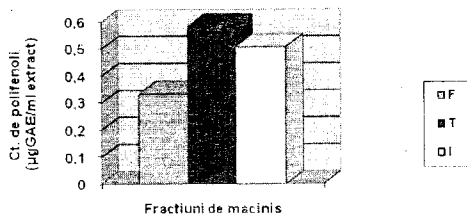


Fig. 9.6- Nivelul polifenolilor în fracțiunile de ovăz *Mures*

Tabelul 31. Conținutul de polifenoli din fracțiunile de măcinis a ovăzului comun ($\mu\text{GAE}/\text{mL}$ extract)

FRACȚIUNI	Cenușă%	Conținutul de polifenoli ($\mu\text{GAE}/\text{mL}$ extract)
F	1,3157	0,3440
T	1,7523	0,5610
i	2,6083	0,4907

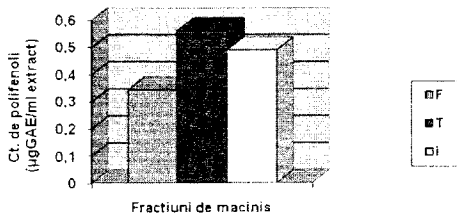


Fig. 9.7- Nivelul polifenolilor în fracțiunile de ovăz comun

Din datele prezentate se constată că nivelul compușilor fenolici, din diferitele tipuri de cereale, este mai mic la fracțiunile de făină și crește pe măsură ce fracțiunile de cereale conțin mai multă proporție de tărâță și strat aleuronic.

La secară, la toate fracțiunile măcinate, cantitatea de polifenoli mai mare a fost observată la tărâță și irimic apoi cea provenită din pasajele de șrotare și făina din pasajele de măcinare.

Dintre cele trei tipuri de secară, secara *Gloria* a conținut cea mai mare cantitate de polifenoli totali, la tărâță, $0,5187 \mu\text{GAE}/\text{mL}$, urmată de secara *Orizont* cu $0,4379 \mu\text{GAE}/\text{mL}$ (T) și secara *Suceveana* cu $0,3727 \mu\text{GAE}/\text{mL}$ (T). S-a observat proporția de cenușă a fost mai mare la T, urmată de făina macinată, de la, $1,8774\%$ la soiul *Suceveana* până la soiul *Gloria* cu $1,7598\%$, ceea ce înseamnă că substanțele minerale sunt mai concentrate în fracțiunile de tărâță. La secara *Gloria*, prima și a doua fracționare, M1 și M2 au avut cele mai înalte niveluri de compuși fenolici, respectiv de $0,4821$ și $0,4882 \mu\text{GAE}/\text{mL}$, fenomen valabil pentru fracțiunile M1 și M2 și din celelalte cereale.

S-au obținut cantități mai reduse de compuși fenolici la fracțiunile M1, M2 și mai ales M3 datorită conținutului anidonos mai ridicat al făinii.

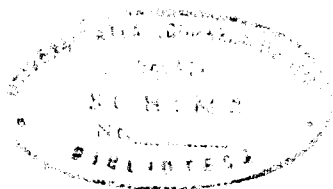
La grâu, cantitatea de polifenoli totali a fost aproape identică la ambele culturi utilizate în analiză, (grâul *Boema*, cu valori între $0,4815 \mu\text{GAE}/\text{mL}$ (M1), până la valori de $0,5248 \mu\text{GAE}/\text{mL}$ (T), iar grâul *Faur*, cu valori între $0,3951 \mu\text{GAE}/\text{mL}$ (M1), până la valoarea de $0,5202 \mu\text{GAE}/\text{mL}$, (T) coroborat și cu faptul că proporția de cenușă a fost mai mare la tărâță, apoi stratul aleuronic și făina rafinată.

La ovăz, chiar dacă procesul de măcinare a fost diferit s-au observat rezultate similare privind concentrația de polifenoli din tărâță și respectiv făină.

Concret, la ovăzul *Mureș*, conținutul de polifenoli la fracțiunea de făină a fost de $0,3339 \mu\text{GAE}/\text{mL}$, ajungând la $0,5816 \mu\text{GAE}/\text{mL}$, (T) iar la ovăzul *comun* a pornit de la $0,3440 \mu\text{GAE}/\text{mL}$ la fracțiunea de făină, până la $0,5610 \mu\text{GAE}/\text{mL}$ (T).

Global, dintre toate soiurile utilizate pentru analiză, cea mai mare cantitate de polifenoli totali s-a observat în fracțiunile măcinate din soiul de ovăz *Mureș*, ($0,5816 \mu\text{GAE}/\text{mL}$) apoi soiul *Comun* ($0,5610 \mu\text{GAE}/\text{mL}$), grâul *Boema* ($0,5248 \mu\text{GAE}/\text{mL}$) și *Faur* ($0,5202 \mu\text{GAE}/\text{mL}$), urmat de secara *Gloria* ($0,5187 \mu\text{GAE}/\text{mL}$), *Orizont* ($0,4379 \mu\text{GAE}/\text{mL}$) și *Suceveana*, ($0,3727 \mu\text{GAE}/\text{mL}$).

QEE. JSJ



Din diferitele tipuri de cereale utilizate la măcinare, tărâța a avut o pondere mai mare a compușilor fenolici, comparativ cu endospermul care produce fracțiunile de făină. Cele mai mari cantități de compuși fenolici din fracțiunile de cereale sunt întâlnite în tărâța dar și fracțiunile obținute de la șrotare și pot fi explicate prin prezența diferitelor proporții de tărâțe (straturile cele mai îndepărtate ale miezului de cereale, inclusiv stratul aleuronic) și germenele (embrionii de cereale) în ele. Aceste date susțin ideea importanței extracțiilor la măcinare mai mari, care au un conținut crescut de tărâțe și straturi aleuronice, în vederea obținerii unor produse importante din punct de vedere fiziologic, benefice în consumul zilnic pentru organism datorită aportului de antioxidanți.

Compușii fenolici au fost concentrați în fracțiunea de tărâțe, în timp ce endospermul, de asemenea, a contribuit la concentrația de compuși fenolici. Testele pot contribui la argumentul că compușii fenolici din grâu sunt în general concentrați în pereții celulelor din stratul aleuronic. S-a demonstrat de asemenea, că fracțiunile din cereale, în special tărâțele sunt surse bogate de compuși fenolici.

S-a demonstrat și că extractele din tărâță au o concentrație de polifenoli mai mare decât cele preparate din fracțiunile de făină. Studiul a arătat că gradul de procesare ar trebui să fie menținut la un nivel minim, în scopul de a menține o înaltă valoare a compușilor fenolici din cereale.

Conținutul total de compuși fenolici în fracțiunile de cereale nu diferă în mod semnificativ printre eșantioane. Modificarea în conținutul fenolic a fost progresivă așa cum și măcinările succesive au progresat prin stratul aleuronic și în părțile interioare ale miezului.

Rezultatele au dat o confirmare în plus asupra localității compușilor fenolici în straturile exterioare ale boabelor de cereale și sunt în concordanță cu cele raportate în literatura de specialitate.

9.1.2. Activitatea antiradical - metoda DPPH

Metoda radicalului DPPH pentru determinarea activității antiradical a fost aplicată pentru extractele hidroalcoolice ale diferitor fracțiuni de măcișă din diferite tipuri de cereale (grâu, secară, ovăz).

Din datele experimentale obținute se observă că activitatea antiradical variază pentru cele trei tipuri de cereale.

Datele referitoare la nivelele activității antiradical RA_{DPPH} din fracțiunile de măcișă analizate sunt prezentate în tabelele 32-38 și Fig. 9.8.-9.14.

Tabelul 32. Activitatea antiradical din fracțiunile de măcișă a grâului *Faur*

FRAȚIUNI	EXT. E0 (nm)	EXT. E30 (nm)	% RADPPH
M1	0,8808	0,8311	5,64
M2	0,8636	0,8032	6,99
M3	0,8411	0,7204	14,35
SR1	0,7990	0,6494	18,72
SR2	0,7591	0,6283	17,23
SR3	0,7441	0,5118	31,21
T	0,6624	0,4880	33,36
i	0,6610	0,4790	27,53

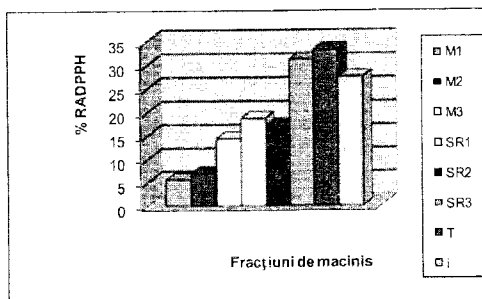


Fig. 9.8- Nivelul activității antiradical în fracțiunile de măcișă din grâu *Faur*

Tabelul 33. Activitatea antiradical din fracțiunile de măcișiș a grăului *Boena*

FRAȚIUNI	EXT. E0 (nm)	EXT. E30 (nm)	% RADPPH
M1	0,8120	0,7907	2,62
M2	0,7998	0,7632	4,57
M3	0,7803	0,7391	5,28
SR1	0,7771	0,7253	6,66
SR2	0,7388	0,6857	7,18
SR3	0,7103	0,6542	7,89
T	0,7044	0,6246	11,32
i	0,7026	0,6417	8,66

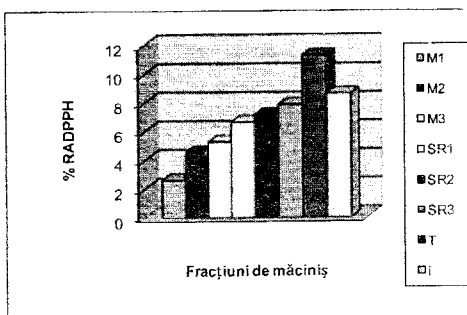


Fig. 9.9- Nivelul activității antiradical RA_{DPPH} în fracțiunile de măcișiș din grăul *Boena*

Tabelul 34. Activitatea antiradical din fracțiunile de măcișiș a secarei *Suceveana*

FRAȚIUNI	EXT. E0 (nm)	EXT. E30 (nm)	% RADPPH
M1	0,8380	0,8271	1,30
M2	0,8001	0,7811	2,37
M3	0,7709	0,7595	1,47
SR1	0,7637	0,7417	2,88
SR2	0,7594	0,7408	2,44
SR3	0,7555	0,7369	2,46
T	0,6854	0,6523	4,82
i	0,6910	0,6662	3,93

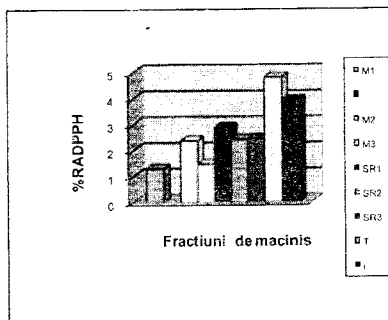


Fig. 9.10- Nivelul activității antiradical RA_{DPPH} în fracțiunile de măcișiș din secara *Suceveana*

Tabelul 35. Activitatea antiradical din fracțiunile de măcinș a secarei *Gloria*

FRAȚIUNI	EXT. E0 (nm)	EXT. E30 (nm)	% RADPPH
M1	0,7765	0,7621	1,85
M2	0,7448	0,7301	1,97
M3	0,7224	0,7019	2,83
SR1	0,7181	0,6925	3,56
SR2	0,6419	0,6144	4,28
SR3	0,6295	0,5888	6,46
T	0,5911	0,5494	7,05
i	0,6183	0,5754	6,93

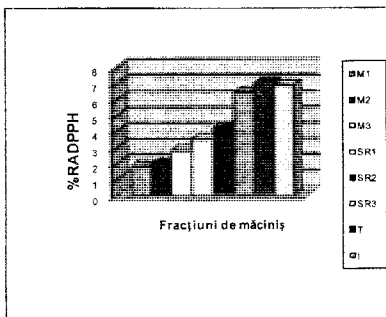


Fig. 9.11- Nivelul activității antiradical RA_{DPPH} în fracțiunile de măcinș din secara *Gloria*

Tabelul 36. Activitatea antiradical din fracțiunile de măcinș a secarei *Orizont*

FRAȚIUNI	EXT. E0 (nm)	EXT. E30 (nm)	% RADPPH
M1	0,7665	0,7565	1,30
M2	0,7577	0,7425	2
M3	0,7415	0,7216	2,68
SR1	0,7018	0,6821	2,80
SR2	0,6677	0,6481	2,78
SR3	0,5935	0,5762	2,91
T	0,6475	0,6162	4,83
i	0,5039	0,5406	4,13

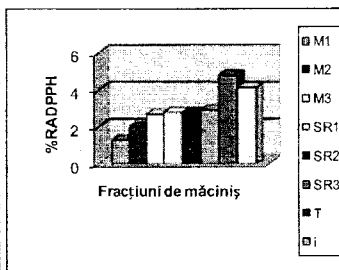


Fig. 9.12- Nivelul activității antiradical RA_{DPPH} în fracțiunile de măcinș din secara *Orizont*

Tabelul 37. Activitatea antiradical din fracțiunile de măcinș a ovăzului *COMUN*

FRACȚIUNI	EXT. E0 (nm)	EXT. E30 (nm)	% RADPPH
F	0,7146	0,6971	2,44
i	0,6729	0,5968	5,47
T	0,6888	0,6511	11,30

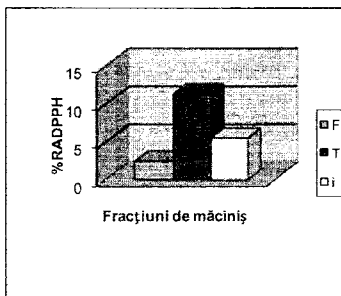


Fig. 9.13- Nivelul activității antiradical RA_{DPPH} în fracțiunile de măcinș din ovăzul *COMUN*

Tabelul 38. Activitatea antiradical din fracțiunile de măcinș a ovăzului *Mures*

FRACȚIUNI	EXT. E0 (nm)	EXT. E30 (nm)	% RADPPH
T	0,6324	0,5703	9,81
i	0,7173	0,6883	4,04
F	0,5855	0,5721	2,28

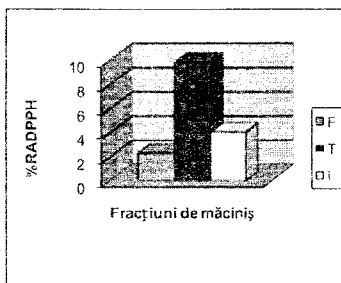


Fig. 9.14- Nivelul activității antiradical RA_{DPPH} în fracțiunile de măcinș din ovăzul *Mures*

La grâu, fracțiunile măcinată din grâul *Faur* au o putere reductoare mai mare decât la grâul *Boema*. Grâul *Faur* la fracțiunile M1, M2, M3, are o activitate antiradical de 5,64; 6,99, respectiv 14,35%, în timp ce grâul *Boema* la aceleași fracțiuni are valori de 2,62; 4,57 și 5,28%.

La pasajele de șrotare, ȘR1, ȘR2, ȘR3, cât și la tărăță și irimic, puterea reductoare crește pe măsură ce fracțiunea măcinată conține o proporție mai mare de tărăță, demonstrată și de cantitatea mai mare de cenușă a acesteia. La grâul *Faur* activitatea antiradical ajunge până la 33,36% la tărăță în timp ce la grâul *Boema* ajunge până la 11,32%. Aceste date susțin ideea importanței extracțiilor la măcinare mai mari, care au un conținut crescut de tărățe și straturi aleuronice, în vederea obținerii unor produse importante din punct de vedere fiziologic, benefice în consumul zilnic pentru organism datorită aportului de antioxidanți.

La secară, fracțiunile cu putere reductoare mai înaltă au fost cele din secara *Gloria*, urmată de secara *Suceveana* și secara *Orizont* coroborat și cu faptul că proporția de cenușă a fost mai mare la tărăță, apoi stratul aleuronic și făina rafinată. Secara *Suceveana* prezintă o activitate antiradical ce pornește de la valoarea de 1,85% (la M1), ajungând la valoarea de 4,82% (tărăță), direct proporțional cu creșterea cenușii de la 0,53% (în M1) până la 1,87% (tărăță). La secara *Gloria* s-a obținut o activitate antiradical ce pornește de la valoarea de 1,97% (la M1), ajungând la valoarea de 7,05% (tărăță), direct proporțional cu creșterea cenușii, de la 0,54% (în M1) până la 1,75% (tărăță). În mod similar, secara *Orizont* are o valoare de 1,30% (la M1), ajungând la valoarea de 4,83% (tărăță), direct proporțional cu creșterea cenușii, de la 0,57% (în M1) până la 1,79% (tărăță).

La ovăz procentul cel mai mare al %RADPPH s-a înregistrat la soiul *Mureș* (2,44% la fracțiunea de făină și 11,30% la tărăță), urmat de cel *Comun* (4,04% la fracțiunea de făină și 9,81% la tărăță).

Per ansamblu, %RADPPH cel mai mare dintre toate fracțiunile de cereale măcinată s-a observat la ovăzul *Mureș* (la tărăță, 11,30% urmat de ovăzul *Comun*, 9,81% tot la tărăță și secara *Gloria*, 7,05% (tărăță), toate având un conținut de cenușă asemănător, de aproximativ 1,75%.

S-a observat că ovăzul prezintă activitate antiradical DPPH mai ridicată față de celelalte tipuri de fracțiuni de cereale (M1, M2, M3), la făină, în timp ce, grâul și secara prezintă o activitate antiradical mai mare a fracțiunilor de tărăță. De aici, se observă că componentele antioxidante au fost concentrate în straturile exterioare ale bobului de cereale.

Din datele obținute este clar că puterea reductoare crește pe măsură ce fracțiunea măcinată conține o proporție mai mare de țesut aleuronic. Aceste date susțin ideea importanței extracțiilor mai mari care au un conținut crescut de tărățe și straturi aleuronice în vederea obținerii unor produse importante din punct de vedere fiziologic, benefice în consumul zilnic pentru organism datorită aportului de antioxidanți.

Rezultatele obținute în urma analizelor, sunt în concordanță cu cele raportate în literatura de specialitate.

9.1.3. Metoda ABTS

Prin această metodă se determină efectul antioxidant al probelor, tot datorită capacității reductoare, în prezența agentului antioxidant, obținându-se o decolorare a compușilor și ca urmare, o modificare a absorbției.

Activitatea antioxidantă este exprimată ca activitate antiradicalică a probelor.

Activitatea antiradicalică (RA_{ABTS}), reprezintă modificarea relativă a absorbției în probele analizate.

$$\%RA_{ABTS} = \frac{Abs_{blanc} - Abs_{probă}}{Abs_{blanc}} \cdot 100$$

Datele referitoare la nivelele activității antiradical RA_{ABTS} din fracțiunile de măcinăși analizate sunt prezentate în tabelele 39-45 și Fig. 9.15-9.21.

Tabelul 39. Activitatea antiradical din fracțiunile de măcinși a secarei *Gloria*

FRAȚIUNI	EXTINCȚIE (nm)	% RAABTS
M1	0,3231	58,63
M2	0,3145	59,73
M3	0,3000	61,59
SR1	0,2956	62,15
SR2	0,2906	62,79
SR3	0,2847	63,55
T	0,1812	76,80
i	0,1827	76,6

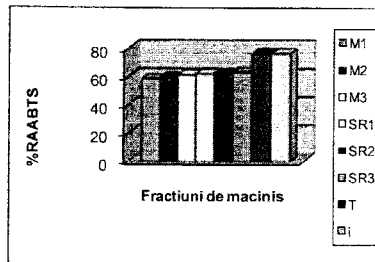


Fig. 9.15- Nivelul activității antiradical RA_{ABTS} în fracțiunile de măcinși din secara Gloria

Tabelul 40. Activitatea antiradical din fracțiunile de măcinși a secarei *Orizont*

FRAȚIUNI	EXTINCȚIE (nm)	% RAABTS
M1	0,6315	19,15
M2	0,6205	20,56
M3	0,6106	21,82
SR1	0,6026	22,85
SR2	0,5911	24,32
SR3	0,5844	25,18
T	0,5623	28,01
i	0,5473	29,93

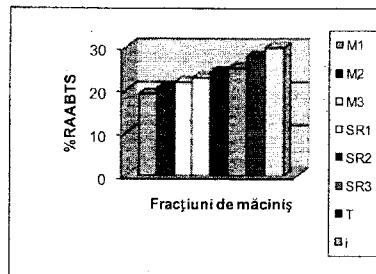


Fig. 9.16- Nivelul activității antiradical RA_{ABTS} în fracțiunile de măcinși din secara Orizont

Tabelul 41. Activitatea antiradical din fracțiunile de măcișă a searei *Suceveana*

FRAȚIUNI	EXTINCȚIE (nm)	% RAABTS
M1	0,3133	59,88
M2	0,3041	61,06
M3	0,2957	62,14
SR1	0,2828	63,79
SR2	0,2785	64,34
SR3	0,2651	66,06
T	0,2490	68,12
i	0,2580	66,96

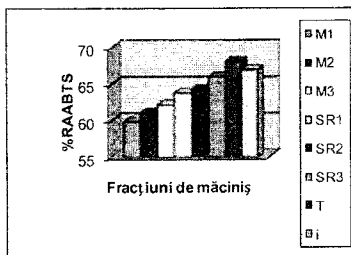


Fig. 9.17- Nivelul activității antiradical RA_{ABTS} în fracțiunile de măcișă din seara *Suceveana*

Tabelul 42. Activitatea antiradical din fracțiunile de măcișă a ovăzului *COMUN*

FRAȚIUNI	EXTINCȚIE (nm)	% RAABTS
F	0,2602	32,05
T	0,5307	66,68
i	0,3177	59,32

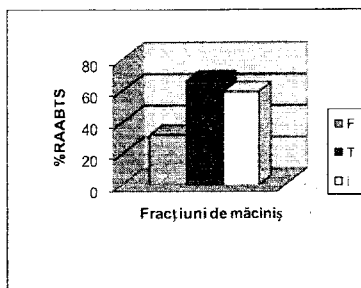


Fig. 9.18- Nivelul activității antiradical RA_{ABTS} în fracțiunile de măcișă din ovăzul *COMUN*

Tabelul 43. Activitatea antiradical din fracțiunile de măcișă a ovăzului *Mures*.

FRACȚIUNI	EXTINCȚIE (nm)	% RAABTS
F	0,2673	47,02
T	0,4138	65,67
i	0,3671	59,32

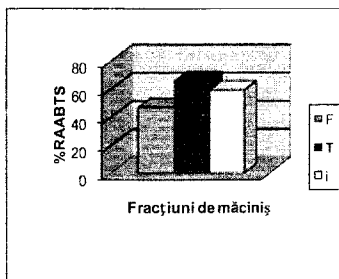


Fig. 9.19- Nivelul activității antiradical RA_{ABTS} în fracțiunile de măcișă din ovăzul *Mures*

Tabelul 44. Activitatea antiradical din fracțiunile de măcișă a grâului *Boema*

FRACȚIUNI	EXTINCȚIE (nm)	% RAABTS
M1	0,5135	34,25
M2	0,4801	38,53
M3	0,4396	43,72
SR1	0,3948	49,45
SR2	0,3859	50,59
SR3	0,3741	52,10
T	0,2772	64,51
i	0,3236	58,57

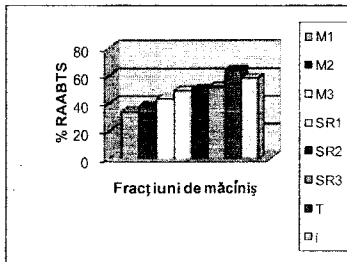


Fig. 9.20- Nivelul activității antiradical RA_{ABTS} în fracțiunile de măcișă din grâul *Boema*

Tablul 45. Activitatea antriradical din fracțiunile de măcișă a grăului *Faur*

FRAȚIUNI	EXTINCȚIE (nm)	% RAA _{BT} S
M1	0,6551	16,13
M2	0,4845	37,97
M3	0,4791	38,66
SR1	0,4634	40,67
SR2	0,4315	44,45
SR3	0,3484	55,39
T	0,2241	71,30
i	0,3049	60,96

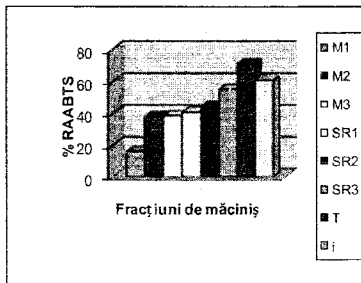


Fig. 9.21- Nivelul activității antriradical RAA_{BT}S în fracțiunile de măcișă din grăul *Faur*

Rezultatele obținute demonstrează că, dintre extractele studiate, cea mai mare activitate antriradical o au extractele de ovăz și seacă și cea mai scăzută extractele de grâu.

La seacă *Gloria*, activitatea antriradical a crescut progresiv, începând cu fracțiunile M1(58,63%), M2(59,73%), M3(61,59%), până la fracțiunea de irimic și tărâță (76,8%), ceea ce înseamnă că există o corelație între proporția de antioxidanți și cantitatea de cenușă a fracțiunii.

La seacă *Orizont*, s-au obținut rezultate similare, %RA_{BT}S pornind de la 19,15% la M1 și ajungând la 28,01% la tărâță. Seacă *Suceveana* a dat rezultate ale %RA_{BT}S de la 58,88% la M1 până la 68,12 % la tărâță, cenușa având valori de la 0,53% (M1) până la 1,87% (tărâță), contribuind la aceleași concluzii ca la seacă *Gloria*.

La ovăzul *Comun*, activitatea antriradical a fost mai mare la tărâță (66,68%) decât la făină (32,05%) în timp ce la ovăzul *Mureș* tărâța a avut valoarea de 65,67% iar făina 47,02%.

Pentru grâu, la cel din soiul *Boema* s-au obținut aceleași trenduri de creștere progresivă a activității antriradical, de la M1(34,25%), până la T (64,51%), iar la cel *Faur*, de la 16,13% la M1 până la 71,30% la T.

La Seacă *Gloria* s-a observat cel mai mare grad de %RA_{BT}S (76,80%) urmată de seacă *Suceveana* (68,12%) și seacă *Orizont* (28,91%), la fracțiunile de tărâță. Aceleași considerente legate de tărâță s-au evidențiat ca și la metoda DPPH.

Pentru ovăz, soiul *Mureș* a avut un grad de %RA_{BT}S mai mare decât ovăzul *Comun* așa cum am evidențiat mai sus.

La grâu, soiul *Faur* a avut un grad mai mare de %RA_{BT}S față de *Boema*, rezultate de asemenea, evidențiate mai sus.

9.1.4. Capacitatea reductoare (testul cu o-fenantrolină)

Această metodă urmărește stabilirea cantității de Fe²⁺ provenită din reducerea Fe³⁺ de către antioxidanții testați. Ionii Fe²⁺ se pot doza spectrofotometric pe baza culorii combinației complexe pe care o formează cu o-fenantrolina.

Datele referitoare la nivelele activității PAO din fracțiunile de măcișă analizate sunt prezentate în tabelele 46-52 și Fig. 9.22.-9.28.

Tabelul 46. PAO din fracțiunile de măcinș a grăului *Boema*

FRACȚIUNI	EXTINCȚIE (nm)	PAO%
M1	0,3622	36,22
M2	0,3732	37,32
M3	0,3847	38,47
SR1	0,3948	39,48
SR2	0,4158	41,58
SR3	0,4542	45,48
T	0,4713	46,78
i	0,4678	47,13

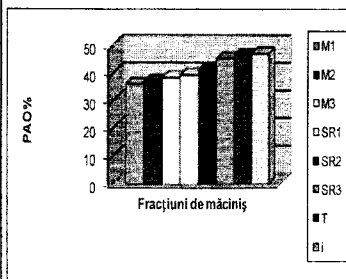


Fig. 9.22- Nivelul activității PAO în fracțiunile de măcinș din grăul *Boema*

Tabelul 47. PAO din fracțiunile de măcinș a grăului *Faur*

FRACȚIUNI	EXTINCȚIE (nm)	PAO%
M1	0,3793	37,93
M2	0,3813	38,13
M3	0,4379	43,79
SR1	0,4705	47,05
SR2	0,5485	54,85
SR3	0,5776	57,76
T	0,5982	59,82
i	0,5223	55,23

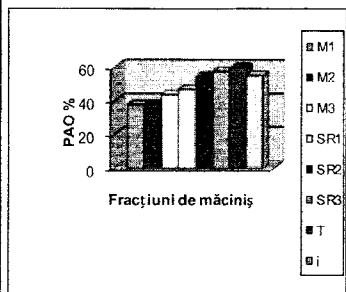


Fig. 9.23- Nivelul activității PAO în fracțiunile de măcinș din grăul *Faur*

Tabelul 48. PAO din fracțiunile de măcinș a secerii *Suceveana*

FRACȚIUNI	EXTINCȚIE (nm)	PAO%
M1	0,1446	14,46
M2	0,2011	20,11
M3	0,2580	25,80
SR1	0,3087	30,87
SR2	0,3287	32,87
SR3	0,3352	33,52
T	0,4216	42,16
i	0,2465	24,65

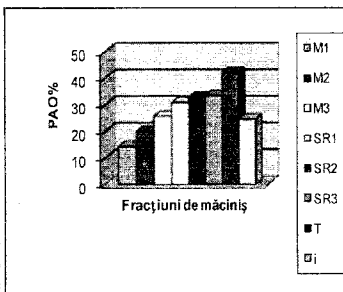


Fig. 9.24- Nivelul activității PAO în fracțiunile de măcinș din seara Suceveana

Tabelul 49. PAO din fracțiunile de măcinș a secerii *Gloria*

FRACȚIUNI	EXTINCȚIE (nm)	PAO%
M1	0,1142	11,42
M2	0,2715	27,15
M3	0,3017	30,17
SR1	0,3458	34,58
SR2	0,3504	35,04
SR3	0,4307	33,52
T	0,7661	43,07
i	0,4611	46,11

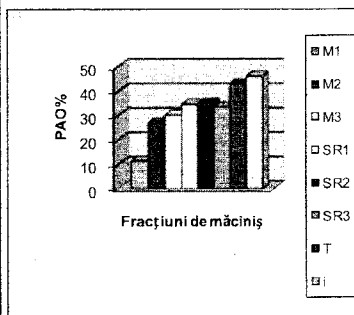


Fig. 9.25- Nivelul activității PAO în fracțiunile de măcinș din seara Gloria

Tabelul 50. PAO din fracțiunile de măcinș a searei *Orizont*

FRACȚIUNI	EXTINCȚIE (nm)	PAO%
M1	0,1238	12,38
M2	0,1367	13,67
M3	0,1587	15,87
SR1	0,1610	16,10
SR2	0,1825	18,25
SR3	0,2629	26,29
T	0,2950	29,50
i	0,2730	27,30

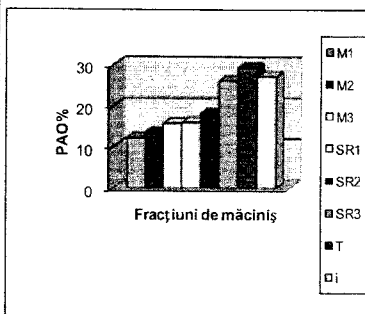


Fig. 9.26- Nivelul activității PAO în fracțiunile de măcinș din seara *Orizont*

Tabelul 51. PAO din fracțiunile de măcinș a ovăzului *COMUN*

FRACȚIUNI	EXTINCȚIE (nm)	PAO%
F	0,2330	22,30
T	0,2452	24,52
i	0,1520	15,20

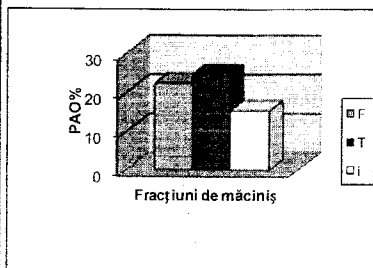


Fig. 9.27- Nivelul activității PAO în fracțiunile de măcinș din ovăzul *COMUN*

Tabel 52. PAO din fracțiunile de măcișă a ovăzului *Mures*

FRACȚIUNI	EXTINCȚIE (nm)	PAO%
F	0,2673	22,05
T	0,4138	31,13
i	0,3671	20,94

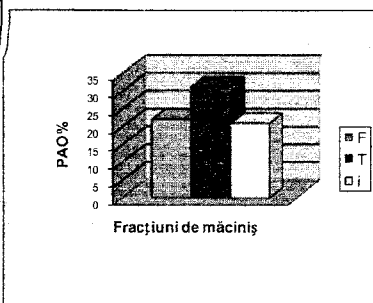


Fig. 9.28- Nivelul activității PAO în fracțiunile de măcișă din ovăzul *Mures*

Din datele prezentate se constată că la grăul *Boema*, puterea reductoare a crescut progresiv, începând cu fracțiunile M1(36,22%), M2(37,22%), M3(38,47%), până la fracțiunea de irimic și tărăță (46,78%), unde a avut valoarea cea mai înaltă arătând o distribuție neuniformă a antioxidanților în bob.

La grăul *Faur*, s-au obținut rezultate similare, PAO pornind de la 37,93% la M1 și ajungând la 59,82% la tărăță, direct proporțional cu cantitatea de cenușă din aceeași fracțiune (2,88%), mai mare decât în restul fracțiunilor.

Secara *Suceveana* a obținut rezultate ale PAO de la 14,46% la M1 până la 42,16 % la tărăță, cenușa având valori de la 0,83% (M1) până la 4,60% (tărăță).

Secara *Gloria* a obținut valori ale PAO începând cu 11,42% (M1), 27,15% la M2, 30,17% la M3, până la 43,07% (tărăță). Cenușa a variat între 0,77% (M1) și 3,51% (tărăță).

Secara *Orizont* are rezultate similare ale puterii reductoare, de la 12,38% la (M1) și 29,50% la T.

La ovăzul *Comun*, puterea reductoare a fost mai puțin ridicată la tărăță (24,52%) decât la făină (22,3%), ceea ce indică o distribuție relativ uniformă în bob a compușilor cu activitate antioxidantă; în schimb la ovăzul *Mureș* fracțiunea de tărăță a avut valoarea de 31,13% iar făina 22,05%.

La grăul *Faur* s-a observat cel mai mare grad de PAO (59,82%) urmat de grăul *Boema* (46,78%) și secara *Suceveana* (42,16%), la tărăță.

Testul cu o-fenantrolină se corelează cu celelalte metode utilizate (Folin-Ciocalteu, DPPH, ABTS), toate evidențiind legătura dintre nivelul compușilor cu activitate antioxidantă și zona anatomică a bobului unde sunt localizați.

9.1.5. Concluzii parțiale privind activitatea antioxidantă totală a diferitelor cereale

S-au studiat activitățile antioxidante din diferite fracțiuni de cereale în timpul procesului de măcinare iar rezultatele au indicat faptul că tărățele au avut cea mai mare putere reductoare iar fracțiunile de făină, grade de activitate mai scăzută. În fracțiunile din grăul durum, procentul de tărăță și germene este mai mare, prin urmare, activitatea antioxidantă este mai mare decât este în grăul comun.

Fracțiunile M1, M2, M3 din cereale au avut preponderent, cu excepția ovăzului, o putere reductoare mai mică datorită procesului de rafinare, de concentrare a proporției amidonoase din bob și a prezenței scăzute a stratului aleuronic și a tărăței ce conțin majoritatea antioxidanților prezenți în bob. Tendințe similare au fost observate și la reacția ABTS, unde tărăța din ovăz

obținută ca și fracțiune a avut o putere reducătoare mai mare față de fracțiunile din făină, lucru demonstrat prin metodele utilizate în această lucrare.

S-au obținut diverse rezultate cu privire la activitatea antioxidantă totală în tipurile de cereale studiate, cu cele trei tipuri de teste independente ABTS, DPPH și Folin-Ciocalteu, precum și testul cu o-fenantrolină care conduc la ideea că operația de măcinare poate influența valoarea potențială a produselor cerealiere ca sursă alimentară de antioxidanți.

Puterea reducătoare observată la testul cu o-fenantrolină demonstrează că fracțiunile de tărâță din grâu și ovăz au avut o putere reducătoare mai mare, urmată apoi de fracțiunile de secară.

Capacitatea antiradicalică a diferitelor fracțiuni de cereale a variat în următoarea ordine: ovăz, grâu și secară, existând o relație direct proporțională între cantitatea de cenușă și capacitatea antiradicalică, pornind de la fracțiunile de tărâță unde este ridicată până la fracțiunile M1, M2, M3, unde s-au observat valorile cele mai mici, susținând ideea că procesul de măcinare, germeii și tărâța contribuie la creșterea puterii antioxidante datorită compoziției în substanțe bioactive, în schimb ce procesarea continuă a cerealelor având ca rezultat final făina rafinată cu o concentrație mare în endosperm amidonos este cea mai slabă din punct de vedere nutritiv.

Dintre toate cerealele utilizate în analiză, ovăzul s-a dovedit a fi o cereală ce poate avea un potențial ridicat în vederea procesării și a consumului, datorită valorilor obținute prin metodele utilizate în ceea ce privește nivelul total de antioxidanți obținut după măcinare.

Experimentele au arătat că gradul de procesare ar trebui să fie menținut la un nivel minim, în scopul de a menține o înaltă valoare a compușilor bioactivi din cereale.

Rezultatele au dat o confirmare în plus asupra locației compușilor antioxidanți în stratul exterior al bobului.

1. Rezultatele primelor cercetări arată o corelație între concentrația de compuși fenolici și capacitatea totală antioxidantă a cerealelor;

2. Conținutul de fenoli din cereale este un indicator relevant al puterii reducătoare a acestora;

3. Evidențierea ovăzului ca cereală utilizată în cercetări ulterioare;

4. Aprofundarea ulterioară a analizelor utilizând HPLC.

9.2. Caracterizarea componentelor lipidice ale ovăzului

9.2.1. Conținutul de lipide totale

S-au efectuat analize pe probe de ovăz românesc pur, în scopul de a caracteriza fracțiunile lipidice. În special, s-a evaluat conținutul de lipide totale, compoziția în acizi grași, tocoferolii și trigliceridele. Obiectivele propuse în scopul caracterizării componentelor lipidice ale ovăzului au fost:

- lipidele totale obținute prin metoda hidrolizei acide;
- acizii grași totali sub formă de esteri metilici (FAME) pe extractul obținut după procedul de extracție (metoda Folch *et al.*, 1957);
- trigliceridele, (acizii grași, esterificați pentru glicerină, constituind gliceridele; din care trigliceridele reprezentând mai mult de 97% din lipidele totale) pe extractul obținut după extracție (metoda Folch *et al.*, 1957);
- tocoferolii și tocotrienolii după extracție (metoda Folch *et al.*, 1957).

S-a determinat conținutul în lipide totale în cele cinci soiuri de ovăz care variază între 1,5-5,3%, în care valoarea mai mică a fost evidențiată în conținutul soiului T-27 și valoarea mai mare, evidențiată în conținutul soiului *Jeremy* (tabelul 53)

Tabelul 53. – Conținutul mediu % în lipide totale pentru ficcare soi de ovăz românesc.

Eșantioane	Conținutul de lipide totale
	%
Comun	4,2
Jeremy	5,3
Mureș	3,2
Lovrin	3,3
T-27	1,5

Rezultatele obținute în urma analizelor, parțial sunt în concordanță cu cele raportate în literatura de specialitate, în care s-au constatat valori de 3-4% (Doehlert *et al.*, 2010, Doehlert *et al.*, 2001, Doehlert *et al.*, 2003); 4,2% și 5,6% (Sahasrabudhe, 1979), 5,8% (Shewry *et al.*, 2008), 5,9% (Leonova *et al.*, 2008) și care se referă la făina necemută sau semințele întregi, în care e prezentă partea corticală a semințelor sau țărățele care reduc conținutul de grăsimi. Datele din literatură sunt foarte dispersate atât pentru proveniența diversă a materialului, cât și pentru diferitele tehnici de evaluare al conținutului lipidic, unele dintre ele distructive.

Cu toate acestea, majoritatea autorilor prezintă valori mai mari decât cele constatate în testele efectuate, cuprinse între 8,8% și 13,5%.

9.2.2. Conținutul total și tipurile de acizi grași

Pe eșantioanele disponibile, a fost evaluat conținutul total de acizi grași, natura și proporția lor. Acizii grași totali determinați în cele cinci soiuri s-au situat într-un interval de 71,1-75,7 mg/100mg substanță grasă în care, valoarea inferioară a fost reprezentată de conținutul soiului *Comun* iar cea superioară a fost reprezentată de conținutul soiului *Jeremy* (Fig. 9.29).

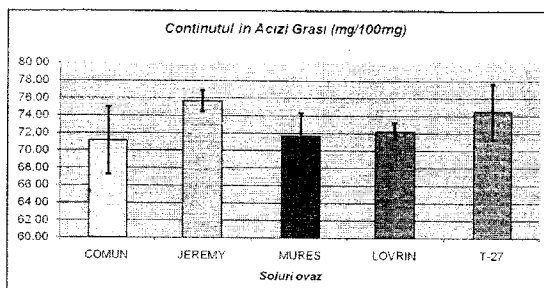


Fig. 9.29 - Conținutul în acizi grași în mg/100 mg s. grasă pentru fiecare soi de ovăz românesc

Referitor la tipul și proporția acizilor grași din lipidele ovăzului s-a constatat că în compoziția procentuală de acizi grași, compuși prezenți majoritar au fost C18:2 - Acid linoleic (37,7-42,2%), C18:1c9- Acid oleic (34,6-41,8%) și C16:0- Acid palmitic (15,6-17,5%) cu valori ridicate pentru soiurile *Mureș*, *Jeremy* și respectiv *T-27*.

Compuși prezenți în cantități mici au fost C18:3- acid linolenic (0,9-1,9%), C18:0- acid stearic (1,0-1,6%), C18:1c11- acid vaccenic cis (1,1-1,3%), C20:1- acid eicosenoic (0,8-1,1%), C14:0- acid miristic (0,2-0,3%), C16:1- acid palmitoleic (0,1-0,3%), C20:0- acid arahnic (0,1-0,2%). Aceste date sunt prezentate în tabelul 54 și Fig. 9.31-9.35.

Tabelul 54. – Compoziția medie în % de acizi grași și deviațiile relative standard a soiurilor de ovăz românesc

Soyuri de ovăz	Compoziția medie în % de acizi grași (CVAB)										Acizi grași totali (mg/100 mg)
	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1 c9	C18:1 c11	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	
Comun	0,3 ±0,0	17,3 ±0,2	0,3 ±0,0	1,6 ±0,0	38,8 ±0,2	1,3 ±0,0	37,9 ±0,3	1,4 ±0,0	0,2 ±0,0	1,0 ±0,0	71,1 ± 3,9
Jeremy	0,2 ±0,0	16,1 ±0,1	0,1 ±0,0	1,2 ±0,0	41,8 ±0,1	1,1 ±0,0	37,7 ±0,1	0,9 ±0,0	0,1 ±0,0	0,8 ±0,0	75,7 ±1,2
Mureș	0,2 ±0,0	17,2 ±0,2	0,2 ±0,0	1,3 ±0,0	34,6 ±0,1	1,3 ±0,1	42,2 ±0,1	1,9 ±0,0	0,1 ±0,0	1,0 ±0,0	71,7 ±2,6
Lovrin	0,2 ±0,0	15,6 ±0,1	0,2 ±0,0	1,1 ±0,0	39,0 ±0,1	1,3 ±0,0	40,0 ±0,1	1,5 ±0,1	0,1 ±0,0	1,1 ±0,0	72,2 ±1,0
T-27	0,2 ±0,0	17,5 ±0,1	0,2 ±0,0	1,0 ±0,0	37,0 ±0,1	1,3 ±0,0	40,1 ±0,1	1,5 ±0,0	0,1 ±0,0	1,1 ±0,0	74,4 ±3,2

(C14:0 acid miristic; C16:0 acid palmitic; C16:1 acid palmoleic; C18:0 acid stearic; C18:1c9 acid oleic cis; C18:1c11 acid vaccenic cis; C18:2 acid linoleic; C18:3 acid linolenic; C20:0 acid arahic; C20:1 acid eicosenoic)

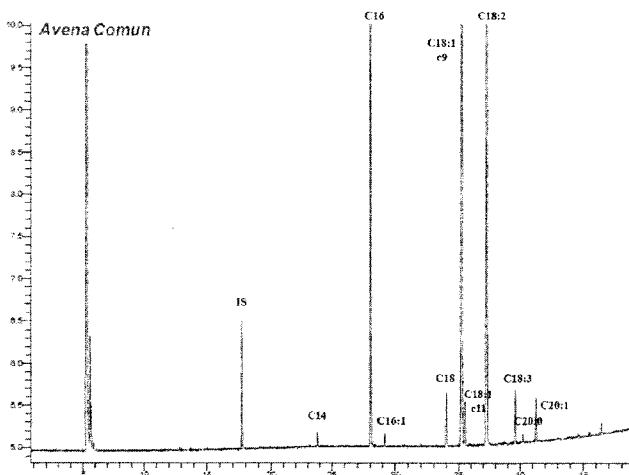


Fig. 9.30 - Gazcromatograma esterilor metilici ai acizilor grași în soiul *Comun*

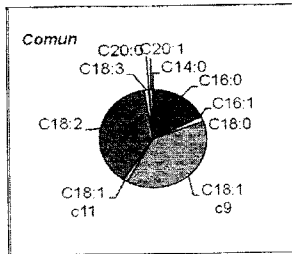


Fig.9.31- Compoziția % în acizii grași în soiul de ovăz românesc *Comun*.

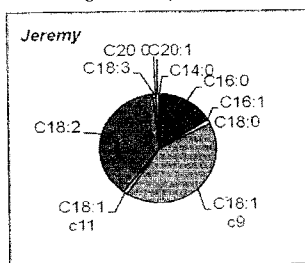


Fig. 9.32-Compoziția % în acizii grași în soiul de ovăz românesc *Jeremy*.

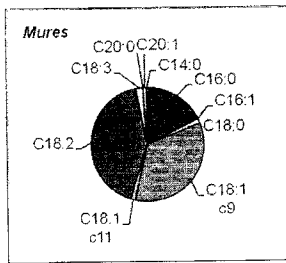


Fig.9.33-Compoziția % în acizii grași în soiul de ovăz românesc *Mures*

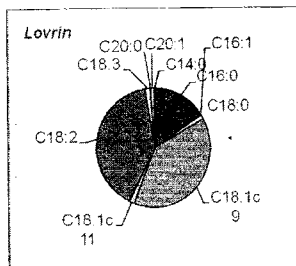


Fig. 9.34-Compoziția % în acizii grași în soiul de ovăz românesc *Lovrin*.

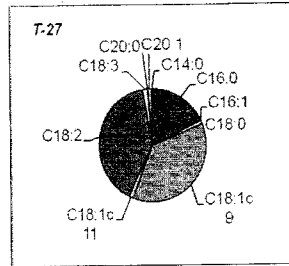


Fig. 9.35-Compoziția % în acizii grași în soiul de ovăz românesc *T-27*.

La acizii grași totali analizați prin gaz-cromatografie sub formă de esteri metilici (FAME), s-a evidențiat în toate cazurile că au compoziții în concordanță cu cele raportate în literatura de specialitate (tabelul 61), cu excepția anumitor valori, care sunt mai mari sau mai mici decât cele obținute prin analize.

Pentru C18:2, se pot identifica valori ale acizilor grași care se abat de la intervalul identificat, ca cele care arată un conținut mai ridicat de între 42,6 – 52,3% și de 55,9%; un conținut inferior a fost găsit între 20,16-30,37% și 22,8-35,9%.

Pentru C18:1c9, valorile care se abat de la intervalul găsit, sunt valori inferioare de 18,24% (Price *et al.*, 1979); 22,5% Duve *et al.*, 1991); 28,6-29,6% Liukkonen *et al.*, 1992) și 27,1-32,5% (Molteberg *et al.*, 1995).

Pentru C16:0, a fost identificată o valoare inferioară egală cu 10,8% (Duve *et al.*, 1991) precum și valori mai mari de 20,22-25,91% (Martinez *et al.*, 2010); 25,08% (Price *et al.*, 1975); 28,0-29,0% (Liukkonen *et al.*, 1992) până la 30,7% (Zhou *et al.*, 1999).

Pentru C18:3, au fost găsite valori mai mici cuprinse între 0,14-0,28% (Martinez *et al.*, 2010) și valori care le depășesc pe cele din intervalul identificat, de 3,7% (Sahasrabudhe, 1979); 7,8% (Duve *et al.*, 1991); 8,12% (Price *et al.*, 1979).

Pentru C18:0, au fost găsite valori mai mari decât cele identificate, de 2,53% (Price *et al.*, 1979); 2,79% (Ozcan *et al.*, 2006); 3,1% (Duve *et al.*, 1991); 3,3-4,7% (Liukkonen *et al.*, 1992).

Chiar și pentru C14:0 au fost găsite valori mai mari, de 1,3% (Zhou *et al.*, 1998); 1,4% (Price *et al.*, 1979) până la 4,9% (Sahasrabudhe, 1979).

9.2.3. Compoziția în trigliceride

A fost efectuată analiza trigliceridelor pe probele de ovăz luate în studiu, toate testele au fost realizate în patru replici.

Cuantificarea a fost realizată prin utilizarea unui standard intern, trimiristina ($c=1$ mg/mL) iar rezultatele au fost exprimate în mg/100mg de extract lipidic. Trigliceridele totale, determinate în cele cinci soiuri de ovăz, au fost cuprinse într-un interval între 32,4-38,9 mg/100mg în care valoarea inferioară a fost reprezentată de conținutul soiului Mureș și cea superioară de conținutul soiului Jeremy, după cum se observă în tabelul 55 și Fig. 9.36.

Tabelul 55. Conținutul de trigliceride în mg/100 mg s. grasă și deviațiile relative standard pentru fiecare soi de ovăz românesc.

Soiuri ovăz:	Conținutul în trigliceride (mg/100mg)
Comun	34,1±1,1
Jeremy	38,9±4,5
Mureș	32,4±0,8
Lowrin	37,6±0,7
T-27	38,3±0,6

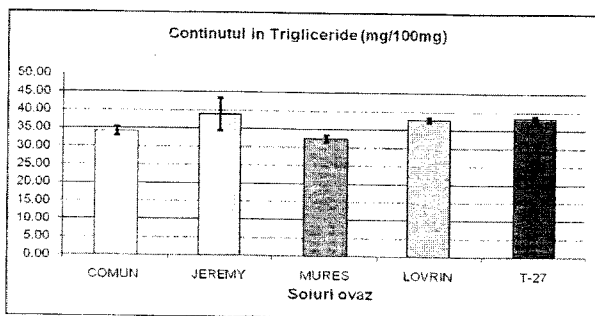


Fig. 9.36 - Conținutul de trigliceride în mg/100 mg s. grasă pentru fiecare soi de ovăz românesc

Tabelul 56. – Compoziția medie % în trigliceride și deviațiile relative standard pentru fiecare soi de ovăz românesc

Soturile de ovăz	Compoziția % trigliceride												
	Grupul I		Grupul II				Grupul III						
	POP	PLnP	POS	POO	PLO POL	PLL PLnO	SOO	OOO	SLO	OLO	OLnO LLO LOL	LLL LLnO	Atele
Comun	5,0 ±0,1	5,5 ±0,1	0,9 ±0,0	14,1 ±0,1	18,5 ±0,1	10,7 ±0,1	1,3 ±0,1	9,3 ±0,1	1,3 ±0,1	15,7 ±0,0	11,1 ±0,1	4,4 ±0,1	2,3 ±0,1
Jeremy	4,2 ±0,0	4,1 ±0,0	0,7 ±0,0	14,2 ±0,2	18,5 ±0,1	10,9 ±0,1	1,0 ±0,0	10,1 ±0,1	0,9 ±0,1	18,2 ±0,1	10,2 ±0,0	4,8 ±0,1	2,0 ±0,2
Mureș	4,3 ±0,0	6,2 ±0,1	0,6 ±0,0	12,0 ±0,1	18,5 ±0,2	13,4 ±0,1	0,9 ±0,0	7,3 ±0,1	1,2 ±0,0	14,5 ±0,0	12,4 ±0,1	6,1 ±0,4	2,5 ±0,2
Lovrin	3,8 ±0,1	4,6 ±0,1	0,5 ±0,0	12,6 ±0,1	17,6 ±0,1	11,9 ±0,1	0,9 ±0,0	9,4 ±0,1	1,0 ±0,1	16,4 ±0,1	12,2 ±0,1	6,1 ±0,3	2,8 ±0,2
T-27	4,6 ±0,1	5,8 ±0,0	0,5 ±0,0	13,0 ±0,1	18,5 ±0,1	13,0 ±0,0	0,9 ±0,0	8,4 ±0,0	1,0 ±0,1	14,5 ±0,1	11,5 ±0,0	5,7 ±0,3	2,6 ±0,1

(POP: 1,3-dipalmito-2-oleina; PLnP: 1,3-dipalmito-2-linolenina; POS: 1-palmito-2-oleo-3-stearina; POO: 1-palmito-2,3-dioleina; PLO: 1-palmito-2-linoleo-3-oleina POL 1-palmito-2-oleo-3-linoleina; PLL: 1-palmito-2,3-linoleina; PLnO: 1-palmito-2-linolenino-3-oleina; SOO: 1-stearo-2,3-dioleina; OOO: 1,2,3-trioleina; SLO: 1-stearo-2linoleo-3-oleina; OLO: 1,3-dioleo-2-linoleina; OLnO: 1,3-dioleo-2-linolenina; LLO: 1,2-linoleo-3-oleina; LOL 1,2-linoleo-2-oleina; LLL: 1,2,3-linoleina; LLnO: 1-linoleo-2-linolenino-3-oleina)

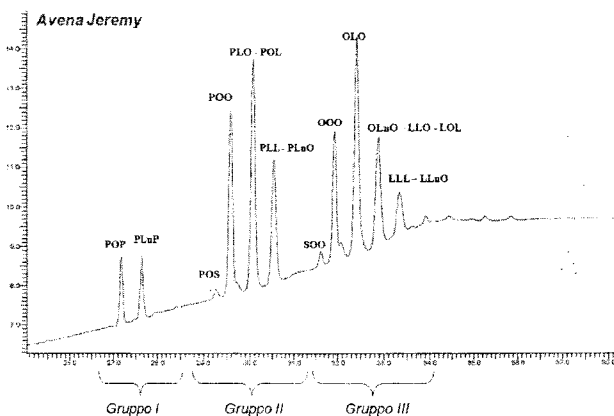


Fig. 9.37 - Gazcromatograma trigliceridelor soiului de ovăz Jeremy

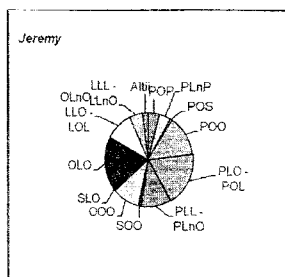
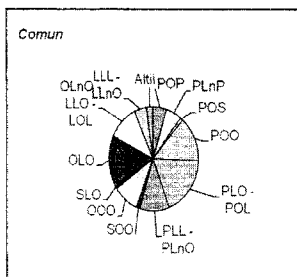


Fig. 9.38 - Compoziția % în trigliceride a soiului de ovăz *Comun*. Fig. 9.39- Compoziția % în trigliceride a soiului de ovăz

Jeremy.

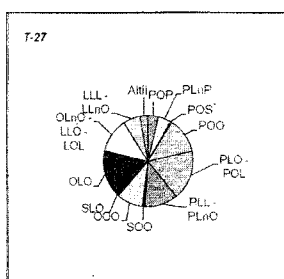
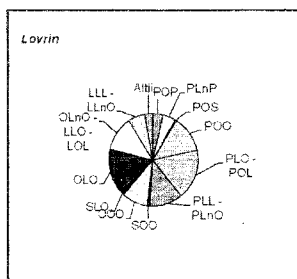


Fig. 9.40- Compoziția % în trigliceride a soiului de ovăz *Lovrin*.

Fig. 9.41- Compoziția % în trigliceride a soiului de ovăz *T-*

27.

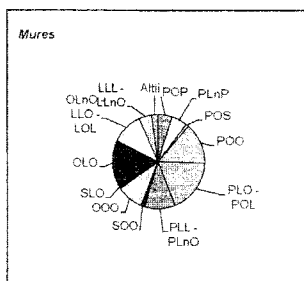


Fig. 9.42 - Compoziția % în trigliceride a soiului de ovăz *Mures*

Conținutul total al trigliceridelor este în concordanță cu cel raportat în literatura de specialitate.

9.2.4. Conținutul în tocoferoli și tocotrienoli

Conținutul total de tocoferoli și tocotrienoli determinați în cele cinci soiuri de ovăz au fost cuprinși între 3,1-9,4 mg/100g, în care valoarea inferioară a fost reprezentată de conținutul soiului *Lovrin* iar cea superioară de cea a conținutului soiului *Mures* (tabelul 57 și Fig. 9.43).

Tabelul 57. Conținutul în tocoferoli și tocotrienoli în mg/100g extract lipidic din ovăz românesc

Societate	Conținutul tocoferolilor și tocotrienolilor în mg/100g s. grasă					
	αT	$\alpha T3$	γT	$\beta T3$	$\gamma T3$	Total
Comun	<LOQ	2,45±0,17	0,78±0,08	<LOQ	0,38±0,09	3,6±0,2
Jeremy	1,53±0,05	6,34±0,59	<LOQ	<LOQ	nd	7,9±0,6
Mureș	2,38±0,62	3,79±0,57	1,42±0,09	<LOQ	1,84±0,19	9,4±1,3
Lovrin	0,33±0,31	2,76±0,14	<LOQ	<LOQ	nd	3,1±0,4
T-27	0,74±0,15	2,50±0,65	<LOQ	<LOQ	nd	3,2±0,8

(αT : α -Tocoferol; $\alpha T3$: α -Tocotrienol; γT : γ -Tocoferol; $\beta T3$: β -Tocotrienol; $\gamma T3$: γ -Tocotrienol)

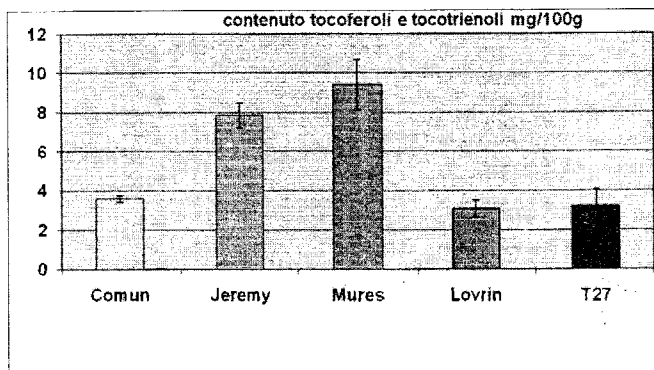


Fig. 9.43 - Conținutul total de tocoferoli și tocotrienoli în mg/100g s. grasă pentru fiecare soi de ovăz românesc.

În ceea ce privește compoziția tocoferolilor și tocotrienolilor, componenta cea mai reprezentativă a fost α -tocotrienolul, din soiul Jeremy care a avut valoarea de 6,34 mg/100g.

α -Tocoferolul a fost prezent în toate soiurile de ovăz, cu excepția soiului de ovăz *Comun*, în intervalul cuprins între 0,33-2,38 mg/100g de substanță grasă.

γ -Tocoferolul a fost prezent în toate soiurile de ovăz însă cuantificabil doar în soiul *Comun* și *Mureș*, în schimb γ -Tocotrienolul a fost identificat doar în aceste două soiuri.

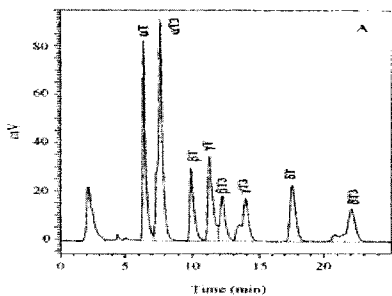


Fig. 9.44 - Cromatograma unui amestec de standard de tocoferoli și tocotrienoli comerciali (A)

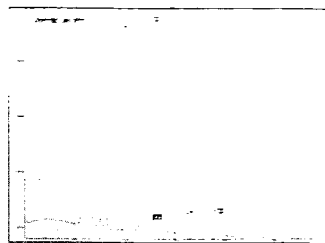


Fig. 9.45 - Cromatograma tocoferolilor extrasi din ovăz. Mures

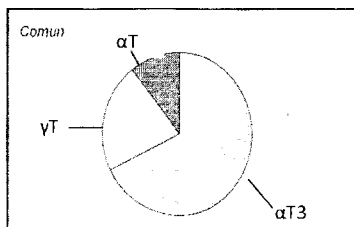


Fig. 9.46- Compoziția în tocoferoli și tocotrienoli a soluției de ovăz *Comun*.

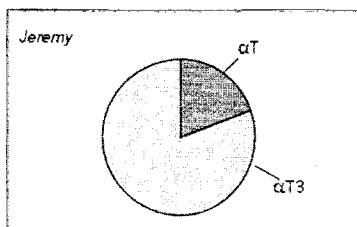


Fig. 9.47- Compoziția în tocoferoli și tocotrienoli a soluției de ovăz *Jeremy*.

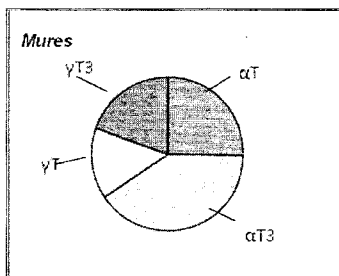


Fig. 9.48- Compoziția în tocoferoli și tocotrienoli a soluției de ovăz *Mures*.

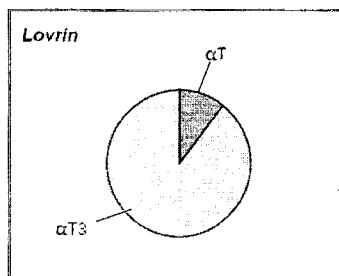


Fig. 9.49- Compoziția în tocoferoli și tocotrienoli a soluției de ovăz *Lovrin*

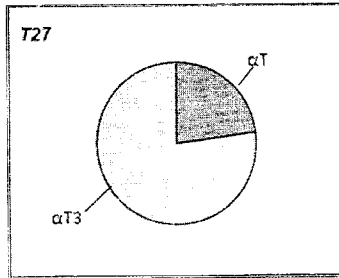


Fig. 9.50- Compoziția în tocoferoli și tocotrienoli a soiului de ovăz T27.

9.3. Activitatea antioxidantă a unor soiuri de ovăz

9.3.1. Stabilirea parametrilor de analiză

Pentru evidențierea tipurilor de compuși fenolici existenți în ovăz s-a efectuat o analiză prin HPLC.

Într-o primă etapă a fost necesară alegerea lungimii de undă. Pentru aceasta, fiecare extract a fost injectat în HPLC-DAD-MS în condițiile descrise în capitolul metode. În Fig. 9.51. sunt prezentate cromatogramele de la 280 și 310 nm, și cromatograma vârfului de bază a unui extract acetoncic.

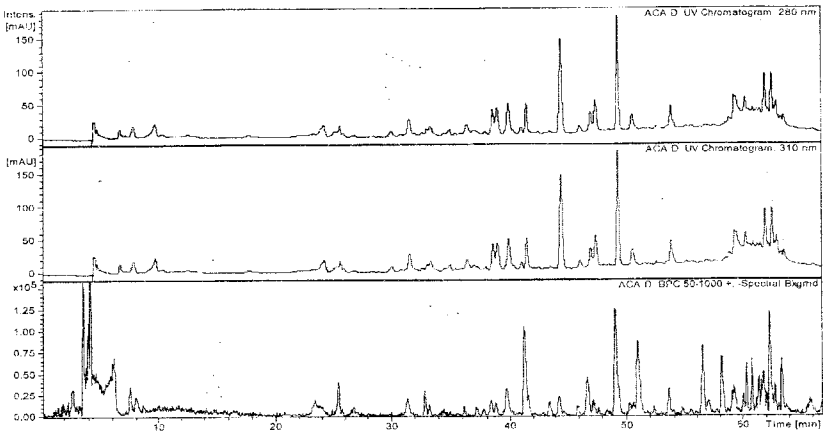


Fig. 9.51 - Cromatogramele la 280 nm (negru), 310 nm (roșu) și cromatograma picurilor de bază (base peak) ale unui extract acetoncic al ovăzului

Intensitatea cromatogramei la 310 nm lasă să se înțeleagă că extractul este deosebit de bogat în compuși fenolici aparținând clasei de acizi hidroxicinamici și această constatare este în concordanță cu cea raportată în literatura de specialitate.

După stabilirea lungimii de undă, s-au efectuat cromatograme pe extracte obținute cu diferiți solvenți în scopul alegerii celui mai eficient mediu de extracție a compușilor fenolici.

Figura 9.52 arată cromatograma picurilor de bază (base peak) a diferitelor extracte fenolice, ale ovăzului, obținut cu cele trei amestecuri de extracție diferite.

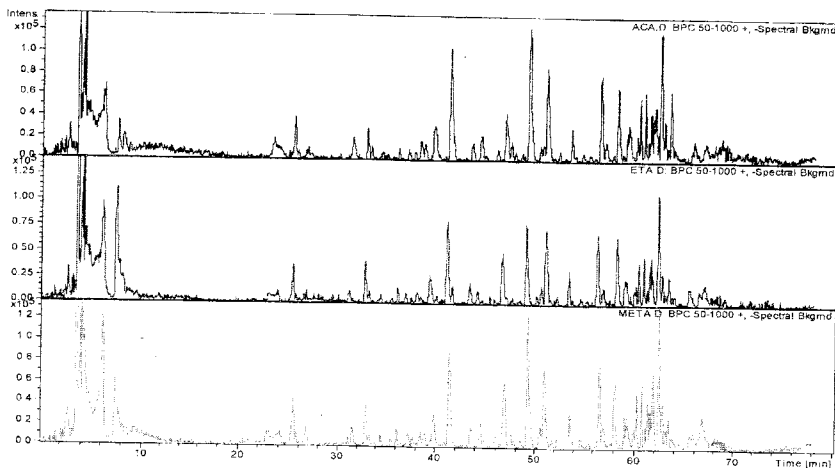


Fig. 9.52 - Cromatogramele picurilor de bază (base peak relative) la extracția cu acetonă (albastru), etanol (roșu) și metanol (verde).

Cele trei cromatograme arată același profil. Acest lucru arată că cele trei amestecuri au condus la extragerca compușilor fenolici cu o intensitate diferită. Extractul metanolic este cel care a generat graficul cel mai pronunțat, cum se poate observa în Fig. 9.52. Pentru a confirma vizual acest fapt observat, a fost făcută identificarea de compuși individuali prin studiul datelor furnizate de spectrometrul de masă și cuantificarea ulterioară de compuși identificați cu scopul de a obține date cantitative.

Figura 9.53 prezintă cromatograme individuale ale extractelor de ioni și picurile de bază (base peak) al extractului metanolic.

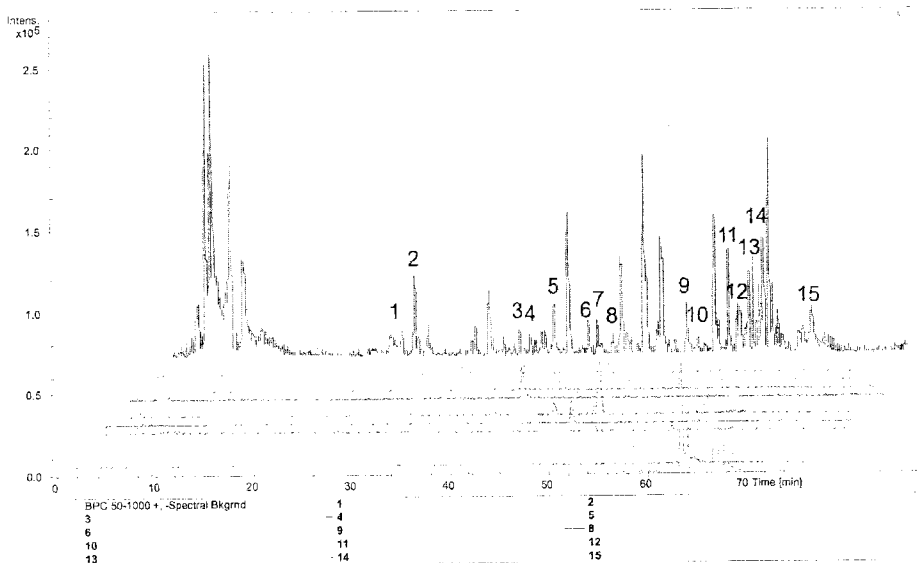


Fig. 9.53 - Cromatograma picurilor de bază (base peak chromatogram) și ionii de extracție a compușilor individuali identificați în extractul metanolic

1. *Bisavenantramida B1*, 2. *P-OH benzoic*, 3. *Acid vanillic*, 4. *P-OH benzaldehida*, 5. *Acid cafeic*, 6. *Vanilina*, 7. *Acid diferulic A*, 8. *Acid p-cumaric*, 9. *Acid diferulic B*, 10. *Acid ferulic*, 11. *Acid azelaic*, 12. *Avenantramida 2c*, 13. *Avenantramida 2p*, 14. *Avenantramida 2f*, 15. *Tricina*.

Pe baza ionilor moleculari obținuți în urma analizei prin spectrometrie de masă și corelarea cu standardele, au fost identificați 15 compuși între compușii fenolici și compușii polari. Acești compuși au fost cuantificați în conformitate cu ionii extractului, deoarece în această manieră se putea obține o rezoluție completă a anumitor peak-uri critice, care altfel nu ar fi putut fi separați cu detectarea simplă UV.

Cuantificarea prin calcularea zonelor ionilor extrași a fost posibilă deoarece ionii moleculari ($[M-H]^-$) reprezintă întotdeauna 100% din fragmentare.

Pentru a cuantifica compușii fenolici a fost construită o curbă de calibrare cu acid ferulic.

9.3.2. Conținutul și tipul compușilor fenolici liberi

Ținând cont de faptul că substanțele cu caracter fenolic pot exista în ovăz atât liberi cât și sub formă de combinații cu alți compuși, într-un studiu referitor la potențialul antioxidant total al acestei cereale, este necesară o evaluare în două etape și anume pentru compușii fenolici liberi și pentru cei legați.

Rezultatele analizelor pentru fenolii liberi sunt prezentate în tabelul 58.

Tabelul 58. Fenoli liberi și alți compuși liberi polari în avena neagră și albă comercială, extracți în acetonă, etanol și metanol

Compuși	[M-H] ⁻	Avena albă			Avena neagră		
		Ac	Et	Met	Ac	Et	Met
1 (26.7 min)	655	< LOQ	1,07±0,16	3,89±0,31	0,57±0,08	2,41±0,64	4,22±1,10
2 (31.5 min)	137	5,34±0,34	2,96±0,99	1,73±0,18	17,97±0,02	17,68±1,14	18,22±1,14
3 (38.5 min)	167	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3,81±0,33	0,86±0,14	0,21±0,14
4 (38.9 min)	121	8,21±0,97	3,69±0,46	5,34±0,63	4,23±0,08	1,27±0,44	1,96±0,28
5 (39.8 min)	179	14,91±0,63	8,85±0,23	10,61±0,05	15,34±0,15	11,45±0,39	7,73±0,28
6 (44.4 min)	151	7,15±0,89	2,39±0,08	5,49±0,71	11,49±0,53	6,20±0,11	7,64±0,24
7 (44.7 min)	385	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
8 (47.4 min)	163	8,21±1,92	2,43±0,49	7,52±0,63	0,39±0,01	0,69±0,35	0,41±0,06
9 (49.3 min)	385	4,74±0,02	4,73±0,12	13,26±0,49	9,63±0,36	12,00±0,44	15,09±0,57
10 (50.4 min)	193	0,65±0,12	< LOQ	0,29±0,06	< LOQ	< LOQ	< LOQ
11 (56.5 min)	187	20,89±1,51	19,32±2,70	23,77±1,55	17,51±0,12	19,86±0,41	22,27±0,36
12 (59.2 min)	314	< LOQ	< LOQ	0,76±0,05	1,78±0,04	1,15±0,01	1,33±0,13
13 (61.8 min)	298	4,50±0,01	6,26±0,12	6,75±0,41	10,48±0,29	9,50±0,66	12,15±0,64
14 (62.3 min)	328	1,08±0,13	4,22±0,27	3,81±1,00	11,70±0,36	14,83±0,88	14,08±0,63
15 (66.8 min)	329	4,12±0,48	7,70±0,84	12,02±0,15	5,72±0,19	8,77±0,72	9,24±1,01

1. Bisavenantramidă B1, 2. *p*-OH benzoic, 3. Acid vanilic, 4. *p*-OH benzaldehidă, 5. Acid cafeic, 6. Vanilina, 7. Acid diferulic A, 8. Acid *p*-cumaric, 9. Acid diferulic B, 10. Acid ferulic, 11. Acid azelaic, 12. Avenantramidă 2c, 13. Avenantramidă 2p, 14. Avenantramidă 2f, 15. Tricină

Datele obținute confirmă ce s-a demonstrat anterior, că extractele de ovăz sunt bogate în derivați hidroxicinamici care se absorb aproximativ la 310 nm. Cantitățile de acizi ferulic (acidul ferulic și diferulic) reprezintă cel mai mare procent de acizi fenolici, îi urmează acidul cafeic și benzaldehida *p*-OH în continuare, iar cantitativ acidul ferulic și derivații săi.

Printre caracteristicile speciale ale acestor extracte este de menționat prezența compușilor 12, 13 și 14, care reprezintă o clasă de compuși care sunt tipici avenantramidelor din ovăz.

Acești compuși sunt derivați ai acizilor hidroxicinamici și acidului antranilic, la care au fost atribuite activități antioxidante, anti-inflamatorii și antipruriginoase. În plus, a existat o cantitate interesantă de acid azelaic. Rezultatele cuantificate relative au confirmat că soluția apoasă de metanol (40/10; v/v) permite extragerea majorității compușilor fenolici și altor compuși polari descriși mai sus (Figura 9.56).

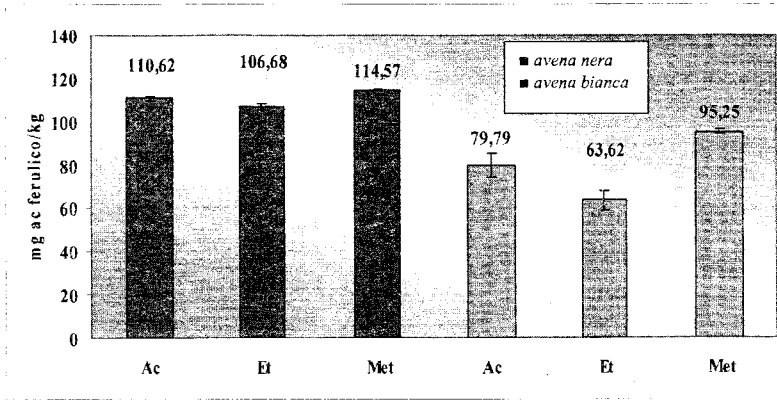


Fig. 9.56 - Extracția compușilor fenolici și altor compuși polari folosind trei amestecuri diferite de solvenți.

9.3.3. Evaluarea activității antioxidante prin teste spectrofotometrice

Metoda cu DPPH

Datele obținute prin HPLC-DAD-MS au fost comparate cu activitatea antioxidantă determinată prin metoda DPPH.

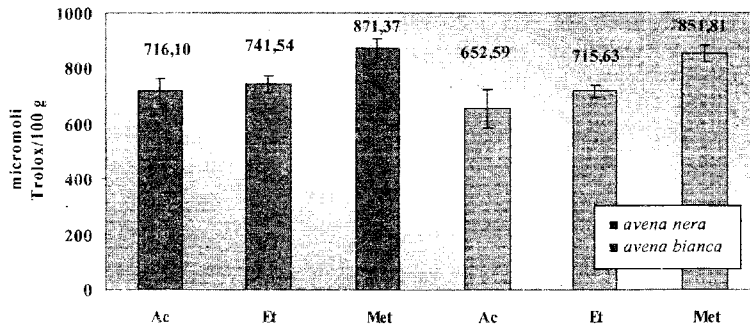


Fig. 9.57 - Activitatea antioxidantă a extractelor obținute cu ajutorul a trei amestecuri diferite de solvenți (DPPH).

Performanța activității antioxidante confirmă datele obținute prin HPLC.

Metoda Folin-Ciocalteu

Testele ulterioare de cuantificare a extractelor au fost obținute prin media celor trei extracte, în special estimându-se conținutul total de compuși fenolici cu ajutorul reactivului Folin Ciocâlteu (Figura 9.57) și conținutului în acizi hidroxicinamici prin absorbție specifică la 310 nm (Figura 9.58).

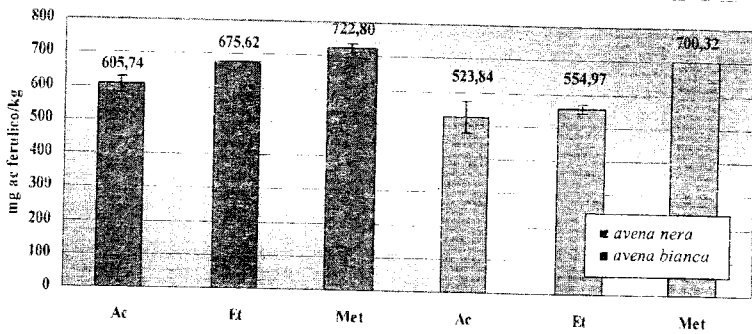


Fig. 9.58 - Fenolii totali ai extractelor obținute prin trei amestecuri diferite de solvenți.

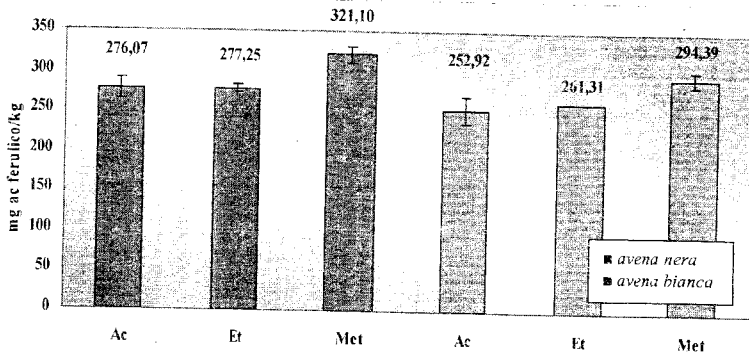


Fig. 9.59 - Conținutul de acid hidroxicinamic din extractele obținute prin trei amestecuri diferite de solvenți

Datele obținute prin cele două teste spectrofotometrice respectă rezultatele înregistrate de HPLC cu diferența că, la nivel cantitativ, datele obținute prin aceste teste sunt semnificativ mai clocvente decât cele obținute prin cromatografia lichidă (tabelul 59).

Tabelul 59. Fenoli liberi totali, Folin-Ciocalteu, Indicele de acizi hidroxicinamic și activitatea antioxidantă a extractelor din făină de ovăz *avena bianca* și *nera*.

Aven a Bian ca	Solventul de extracție	TPC	III	Folin-Ciocalteu	DPPH
		(mg acid Ferulic/kg faină)	(mg acid Ferulic/kg faină)	(mg acid Ferulic/kg faină)	(μmoli TEAC/100 g faină)
	Ac	523,84±47,39	252,92±16,85	79,79±5,49	652,59±69,70
	Et	554,97±14,29	261,31±0,07	63,62±4,63	715,63±22,01

Avena Nera	Met	700,32±1,22	294,39±9,32	95,25±1,03	851,81±29,83
	Ac	605,74±23,63	276,07±13,01	110,62±1,14	716,10±48,53
	Et	675,62±0,88	277,25±4,74	106,68±1,41	741,54±29,97
	Met	722,80±11,24	321,10±10,25	114,57±0,29	871,37±35,72

Diferența dintre valorile obținute pot fi din cauza lipsei de selectivitate a testelor spectrofotometrice, cum este deja cunoscut, afectată de prezența anumitor interferențe.

9.3.4. Conținutul și tipul compușilor fenolici legați din ovăz (hidroliza acidă)

După ce s-a stabilit că metanolul este solventul care poate extrage cea mai mare cantitate de compuși liberi, s-a procedat la extragerea compușilor legați. În acest fel, din metodele derivate din extracția Met, au fost efectuate două tipuri de hidroliză, una acidă simplă și una bazică, efectuate în modul descris în capitolul anterior.

Figura 9.60 prezintă cromatograma la 280, 310 nm și base peak -ul cromatogramei hidrolizei acide. Din nou, în acest caz, cum s-a văzut deja pentru compușii liberi, traseul de 310 nm prezintă mai multe peak-uri, acest fapt datorându-se prezenței derivaților hidroxicinamici.

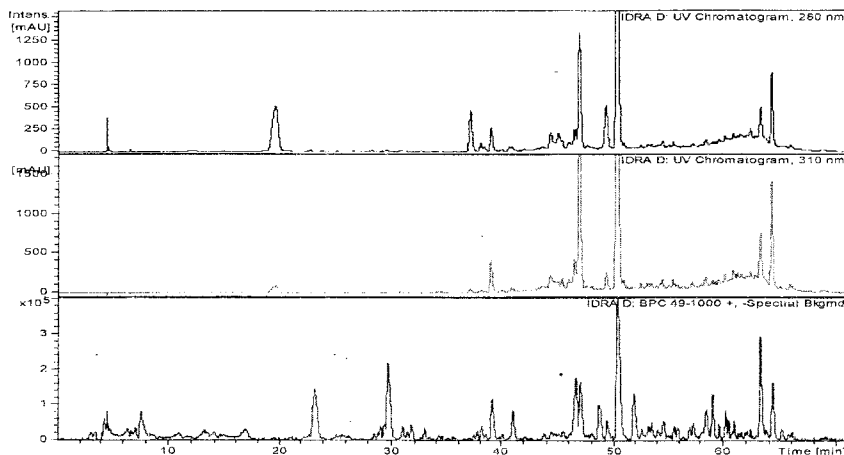


Fig. 9.60 - Cromatogramele la 280 nm, 310 nm și cromatograma picurilor de bază (base peak) a unui extract obținut prin hidroliză acidă.

Cromatograma picurilor de bază (base peak) arată o rezoluție mai bună decât traseele înregistrate cu detectorul DAD.

Tabelul 60 prezintă date cu privire la ioniile moleculare ([M-H]⁻) și cantitatea de compuși identificați după tratamentul cu hidroliză acidă.

Tabelul 60. Fenolii legați, obținuți după hidroliza acidă în făina de ovăz alb și negru italian (*avena bianca* și *avena nera*)

Coropus	[M-II]	Avena bianca	Avena nera
1 (31.5 min)	137	0,50 ± 0,01	2,89 ± 0,27
2 (38.5 min)	167	7,66 ± 0,34	8,13 ± 0,54
3 (38.9 min)	121	29,63 ± 1,01	32,32 ± 1,51
4 (39.8 min)	179	9,01 ± 0,58	8,37 ± 0,49
5 (40.8 min)	197	154,28 ± 2,34	161,21 ± 2,29
6 (44.4 min)	151	< LOQ	< LOQ
7 (46.8 min)	163	20,80 ± 1,10	22,70 ± 2,00
8 (48.8 min)	163	244,59 ± 1,98	288,97 ± 2,55
9 (50.4 min)	193	741,10 ± 3,04	786,44 ± 3,70
10 (53.1 min)	193	28,68 ± 1,22	31,17 ± 1,48
11 (55.5 min)	385	24,82 ± 1,39	28,52 ± 1,13
12 (56.9 min)	187	159,39 ± 1,68	155,92 ± 1,09
13 (60.9 min)	385	< LOQ	< LOQ
14 (61.3 min)	385	< LOQ	< LOQ

1. Acid p-OH benzoic, 2. Protocatechina, 3. Acid vanilic 4. p-OH benzaldeida, 5. Acid cafeic 6. Acid siringic 7. p-OH ferulacetic
8. Acid p-cumaric, 9. Acid ferulic, 10. Acid diferulic A, 11. Acid azelaic, 12. Acid feruloitichinic 13. Acid diferulic B, 14. Acid diferulic C

Așa cum s-a observat deja, pentru compușii liberi, inclusiv compușii legați, sunt reprezentați mai ales de acidul ferulic și derivații lui, acidul cafeic și p-cumaric.

Printre compuși legați a fost izolat ca și la compușii liberi, acidul azelaic.

9.3.5. Conținutul și tipul compușilor fenolici legați (hidroliza bazică)

O metodologie similară a fost realizată pentru extractele obținute după hidroliza bazică.

Figura 9.61 prezintă cromatograma la 280, 310 nm și cromatograma base peak, a hidrolizei bazice. Din nou, cum s-a observat deja pentru compușii liberi, traseul aflat la 310 nm prezintă o intensitate substanțială a peak-urilor, aceasta explicând prezența derivaților hidroxicinamici. Aparent intensitatea cromatogramelor, este mai mare decât cea obținută prin hidroliza acidă.

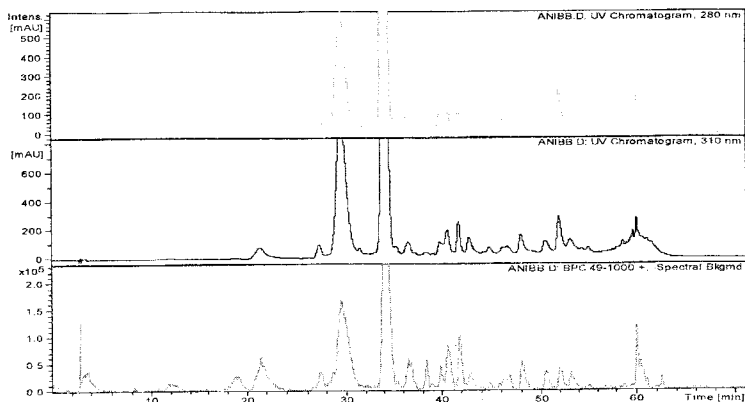


Fig. 9.61 - Cromatogramele la 280 nm, 320 nm și cromatograma picurilor de bază (base peak) al unui extract obținut prin hidroliza bazică.

Tabelul 61. Fenolii legați obținuți după hidroliza bazică în făina de ovăz alb și negru italian (*avena bianca* și *avena nera*)

Compus	[M-H] ⁻	Avena bianca	Avena nera
1 (31.5 min)	137	< LOQ	26,29±0,91
2 (38.5 min)	167	2,03±0,00	0,71±0,05
3 (38.9 min)	121	81,91±2,52	62,67±1,70
4 (39.8 min)	179	< LOQ	196,70±6,14
5 (40.8 min)	197	< LOQ	< LOQ
6 (44.4 min)	151	23,69±0,24	34,78±0,42
7 (46.8 min)	163	568,86±8,87	539,14±4,32
8 (48.8 min)	163	28,30±4,27	< LOQ
9 (50.4 min)	193	1075,17±23,66	1050,23±14,68
10 (53.1 min)	193	248,03±0,03	66,93±4,07
11 (55.5 min)	385	123,70±10,62	105,88±6,47
12 (56.9 min)	187	30,01±3,38	29,98±2,68
13 (60.9 min)	385	124,08±7,02	84,63±8,51
14 (61.3 min)	385	18,56±0,46	21,05±0,15

1. Acid *p*-Olibenzoic, 2. Protocatechina, 3. Acid vanilic 4. *p*-OH benzaldeida, 5. Acid cafeic 6. Acid siringic 7. *p*-OH fenilacetic 8. Acid *p*-cumaric, 9. Acid ferulic, 10. Acid diferulic A, 11. Acid azelaic, 12. Acid feruloilchinic 13. Acid diferulic B, 14. Acid diferulic C.

Rezultatele obținute prin HPLC-MS au arătat că cele două tipuri de hidroliză, așa cum s-a presupus, au raportat două profiluri diferite cromatografic. Acest lucru se datorează pe de o parte acțiunii diferite ale celor două hidrolize asupra compușilor fenolici fie datorită legăturii cu peretele celular, fie interacțiunilor cu alte zaharuri, care sunt în mod normal asociate (legate) de acești compuși.

9.3.6. Evaluarea activității antioxidante prin diferite metode

După cum reiese din tabelul 61, acidul ferulic și derivații săi reprezintă majoritatea compușilor prezenți în hidrolizat. Există, de asemenea, cantități interesante, de acid vanilic p-OH-benzaldehidă și acid azelaic.

Comparația între cele două hidrolize evidențiază că hidroliza bazică duce la o mai eficientă eliberare a fenolilor (Fig. 9.62).

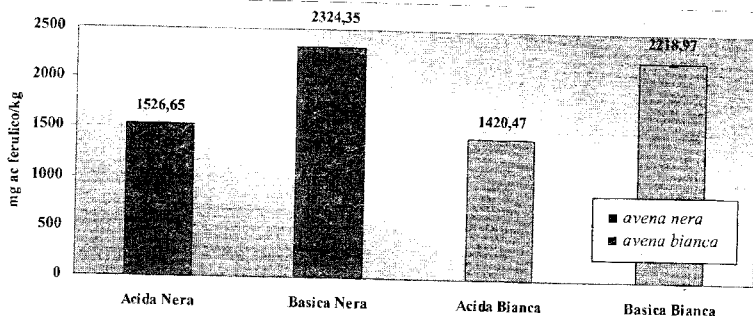


Fig. 9.62 - Conținutul total de compuși fenolici cuantificați prin Folin-Ciocalteu, obținuți prin două metode de hidroliză diferite (acidă și bazică)

Prezența sporită de compuși fenolici a arătat de asemenea, o valoare mai mare a activității antioxidante a hidrolizatelor astfel cum este indicat de figura 9.63.

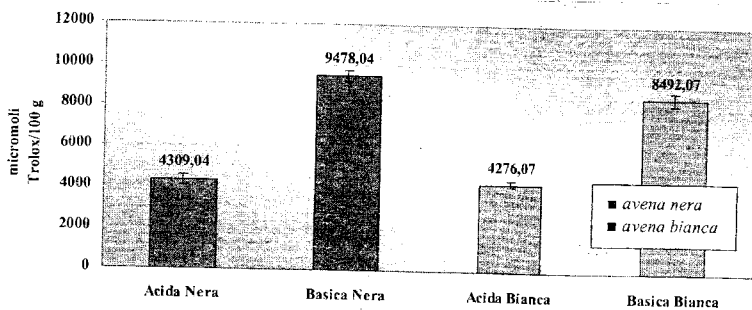


Fig. 9.63 - Activitatea antioxidantă (DPPH) a celor două hidrolizate (acidă și bazică)

În ceea ce privește compușii fenolici liberi, inclusiv testele spectrofotometrice au arătat aceeași tendință (figura 9.64 și 9.65).

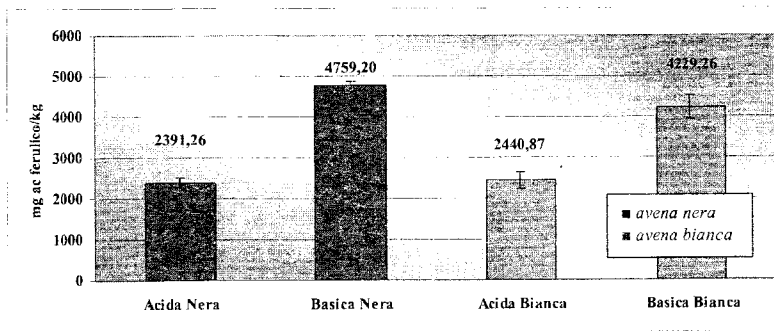


Fig. 9.64- Conținutul de fenoli totali ai extractelor obținute prin hidroliză acidă și bazăică

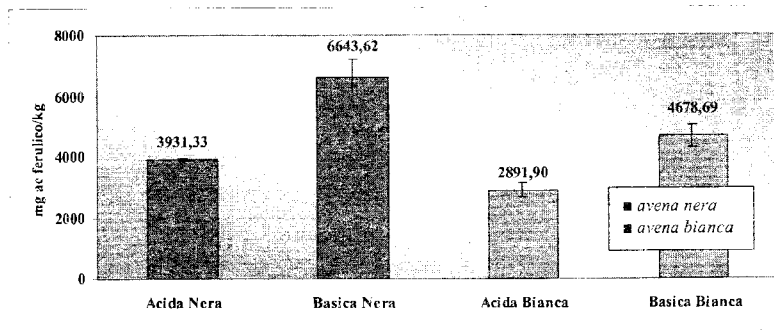


Fig. 9.65- Conținutul de acid hidroxicinamic al extractelor obținute prin hidroliză acidă și bazăică

Tabelul 62. Fenolii legați totali, Folin-Ciocalteu, Indicele de acid hidroxicinamic și activitatea antioxidantă a hidrolizei făinii de ovăz alb și negru (*avena biază e nera*).

	Tipul de Hidroliză	TPC (mg acid Ferulic/kg faină)	HI (mg acid Ferulic/kg faină)	Folin-Ciocalteu (mg acid Ferulic/kg faină)	DPPH (μmoli TEAC/100 g faină)
Avena Biază	Acidă	2440,87 ± 207,42	2891,90 ± 242,40	1420,47 ± 5,33	4276,07 ± 168,06
	Bazăică	4229,26 ± 295,86	4678,69 ± 358,79	2218,97 ± 10,20	8492,07 ± 320,84
Avena Nera	Acidă	2391,26 ± 123,74	3931,33 ± 40,07	1526,65 ± 3,41	4309,04 ± 249,14
	Bazăică	4759,20 ± 103,89	6643,62 ± 584,49	2324,35 ± 6,44	9478,04 ± 262,69

9.3.7. Conținutul în compuși cu activitate antioxidantă liberi din soiurile de ovăz Românesc

Pe baza datelor obținute în testele prezentate în capitolele precedente și referitoare la ovăzul italian, am efectuat investigații similare pe 5 soiuri de ovăz românesc.

Prin urmare, extracția apoasă cu metanol și hidroliza bazică apoasă au fost aplicate pentru a determina fenolii liberi și legați în ovăzul măcinat. Au fost analizate un soi comercial și patru soiuri pure.

După cum se observă din tabelul 63, în soiurile pure, lipsesc anumiți compuși fenolici care sunt prezenți în mod normal în soiul comercial.

Toate soiurile, cu excepția soiului Jeremy, conțin cele trei avenantramide identificate în ovăzul italian.

Cum se observă în Figura 9.66, soiurile comerciale au arătat cea mai mare cantitate de compuși fenolici, urmate de soiurile Mureș, T27, Lovrin și Jeremy.

Tabelul 63. Fenolii liberi și alți compuși polari liberi din ovăzul integral românesc.

Compuși	[M-H] ⁻	Comun	Mureș	Jeremy	Lovrin 1	T27
1 (26.7 min)	655	0,95±0,09	2,45±0,17	0,88±0,05	2,46±0,07	1,72±0,01
2 (31.5 min)	137	2,84±0,24	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
3 (38.5 min)	167	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
4 (38.9 min)	121	12,57±0,56	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
5 (39.8 min)	179	6,35±0,27	< LOQ	0,40±0,05	< LOQ	< LOQ
6 (44.4 min)	151	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
7 (44.7 min)	385	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
8 (47.4 min)	163	8,24±0,10	< LOQ	0,17±0,02	< LOQ	< LOQ
9 (49.3 min)	385	8,32±1,04	2,64±0,10	< LOQ	1,32±0,10	0,20±0,02
10 (50.4 min)	193	2,85±0,55	< LOQ	1,04±0,09	0,40±0,05	0,22±0,01
11 (56.5 min)	187	49,78±1,93	4,99±0,21	11,74±0,83	16,35±0,22	18,02±0,50
12 (59.2 min)	314	8,27±0,80	16,67±0,32	< LOQ	2,27±0,06	2,64±0,03
13 (61.8 min)	298	20,71±0,40	35,40±0,54	0,07±0,01	5,38±0,22	8,84±0,14
14 (62.3 min)	328	20,51±0,25	29,66±0,76	1,09±0,13	5,58±0,08	12,40±0,10
15 (66.8 min)	329	55,48±1,73	11,31±0,34	26,47±0,36	35,50±0,75	33,84±0,55

1. Bisavenantramida B1, 2. *p*-OH benzoic 3. Acid Vanillic 4. *p*-OH benzaldeida 5. Acid cafeic 6. Vanilina 7. Acid Diferulic A 8. Acid *p*-cumaric 9. Acid Diferulic B, 10. Acid Ferulic 11. Acid Azelaic 12. Avenantramida 2c, 13. Avenantramida 2p, 14. Avenantramida 2f, 15. Tricina

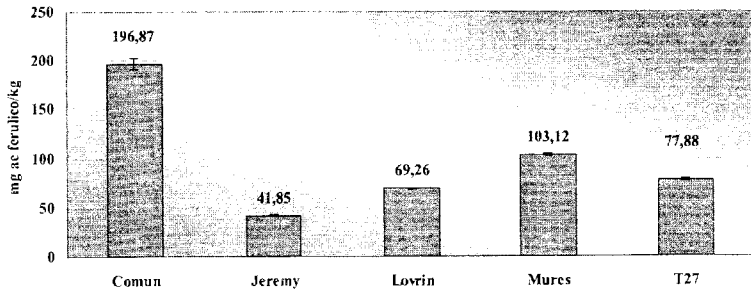


Fig. 9.66 - Fenoli totali liberi, cuantificați prin Folin-Ciocalteu, din făina integrală de ovăz românesc (mg acid ferulic/kg)

Cantitatea de fenoli totali a fost corelată cu activitatea antioxidantă determinată prin metoda DPPH. Ca și pentru făina italiană și în acest caz, tendința activității antioxidante este similară cu aceea pentru fenolii totali (figura 9.67, tabelul 64).

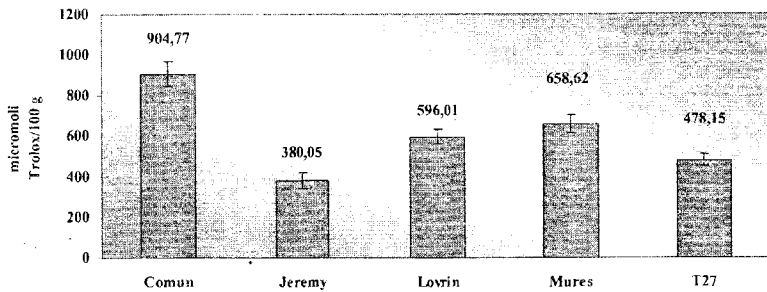


Fig. 9.67 - Activitatea antioxidantă a extractelor din făina integrală de ovăz românesc (μ moli Trolox/100g)

Tabelul 64. Fenolii liberi și activitatea antioxidantă din făina integrală de ovăz românesc

Mostre	Avena				
	Comun	Mureș	Jeremy	Lovrin	T27
Folin-Ciocalteu (mg acid ferulic/kg făină)	196,87±5,54	103,12±1,35	41,85±0,64	69,26±1,17	77,88±0,80
DPPH (μ moli TEAC/100 g făină)	904,77±61,50	658,62±143,14	380,05±36,56	596,01±37,87	478,15±29,30

9.3.8. Conținutul în compuși cu activitate antioxidantă legați din soiurile de ovăz: româneșe

Deoarece hidroliza bazică s-a dovedit mai eficientă în eliberarea compușilor fenolici legați, am aplicat această tehnică și în investigațiile referitoare la ovăzul românesc.

Rezultatele acestor determinări sunt relevante în tabelul 65.

Tabel 65. Fenolii legați din făina integrală de ovăz românesc.

#	[M-II]-	Comun	Mureș	Jeremy	Lovrin I	I27
1	137	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
2	167	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
3	121	90,74±1,89	51,53±1,31	95,70±1,51	32,24±0,94	53,39±1,20
4	179	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,67±0,03	< LOQ
5	197	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
6	151	0,83±0,08	5,07±0,26	37,74±1,51	21,75±0,95	< LOQ
7	163	878,79±18,66	525,87±17,90	722,41±14,32	546,03±17,12	582,28±0,03
8	163	124,77±3,35	62,32±0,07	119,70±1,13	75,63±1,68	75,07±1,26
9	193	506,21±13,20	348,80±1,09	452,71±3,08	394,24±10,99	424,21±3,96
10	193	21,87±0,24	41,19±1,34	26,92±1,32	39,35±1,82	49,94±0,27
11	385	10,12±0,05	10,57±0,31	23,71±0,65	17,76±0,66	15,93±0,40
12	187	27,22±1,36	14,79±0,61	20,27±0,86	17,50±0,39	14,73±0,01
13	385	39,77±1,37	16,18±0,24	25,23±0,41	23,21±0,07	24,11±0,57
14	385	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

1. Acid p-OH benzoic 2. Acid Vanillic 3. p-OH benzaldehidă, 4. Acid Cafeic 5. Acid Siringic 6. Vanilina 7. Acid Cumaric A, 8. Acid Cumaric B, 9. Acid Ferulic A, 10. Acid Ferulic B, 11 Acid Diferulic A, 12. Acid Azelaic 13 Acid Diferulic B, 14 Acid Diferulic C.

Din datele prezentate se constată că acidul cumaric și acidul ferulic reprezintă principalii compuși fenolici ale compușilor legați în toate soiurile românești. S-au găsit de asemenea, cantități interesante de p-OH-benzaldehidă și acid azelaic.

În ceea ce privește cantitatea totală de compuși fenolici, și în acest caz, varietatea comercială prezintă cea mai mare cantitate, urmată de soiul Jeremy și apoi de alte trei soiuri ce nu arată între ele nici o diferență semnificativă (Figura 9.68, tabelul 66).

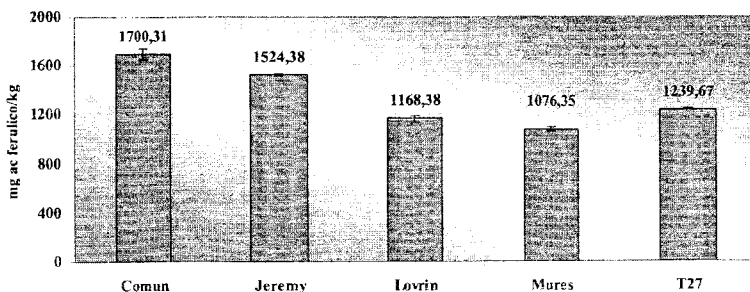


Fig. 9.68 - Fenolii totali legați, cuantificați prin Folin-Ciocalteu, din făina integrală de ovăz românească

Tendința indicată de valoarea fenolilor totali a fost evidențiată și în evaluarea activității antioxidante (Figura 9.69).

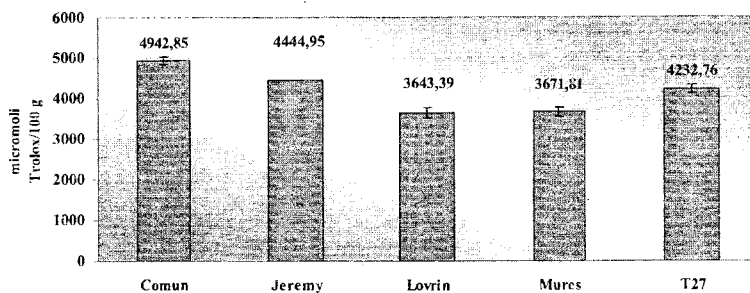


Fig. 9.69 - Activitatea antioxidantă a extractelor de fenoli liberi din făina integrală de ovăz românească (testul DPPH)

Tabelul 66. Fenolii legați și activitatea antioxidantă din făina integrală de ovăz românească

Mostre	Ovăz				
	Comun	Mures	Jeremy	Lovrin	T27
Folin-Ciocalteu (mg acid ferulic/kg făină)	1700,31±40,19	1076,35±16,11	1524,38±8,20	1168,38±29,41	1239,67±6,54
DPPH (umoli TEAC/100 g făină)	4942,85±96,42	3671,81±112,63	4444,95±0,51	3643,39±121,49	4232,76±101,80

9.3.9 Concluzii parțiale

1. Evaluarea activității antioxidante totale a unor cereale:

Rezultatele testelor efectuate arată diferențe în valorile nivelului polifenolilor totali și capacitatea antioxidantă totală a diferitelor tipuri de cereale.

Referitor la conținutul de polifenoli totali, (CPT):

- Secară :CPT a variat de la 0,2132 $\mu\text{g GAE/mL}$ de extract la fracțiunea M1, la 0,5187 $\mu\text{g GAE/mL}$ de extract la tărâță;
- Grâu :CPT a variat de la 0,3451 $\mu\text{g GAE/mL}$ de extract (M1), la 0,5248 $\mu\text{g GAE/mL}$ de extract (tărâță);
- Ovăz :CPT a variat de la 0,3951 $\mu\text{g GAE/mL}$ de extract (M1), la 0,5816 $\mu\text{g GAE/mL}$ de extract (tărâță).
- Concentrațiile cele mai mari de compuși fenolici: ovăz>grâu> seară.
- Din punct de vedere al analizei fracțiunilor, făina conține cele mai mici cantități de polifenoli și concentrația crește pe măsură ce fracțiunile conțin mai multă proporție de tărâță;
- Rezultatele au dat o confirmare în plus asupra localității compușilor fenolici în stratul exterior al bobului.
- Cea mai mare capacitate antioxidantă, din toate probele testate, a fost evidențiată pe ovăz pe toate fracțiunile, iar cea mai mare concentrație de polifenoli totali privind fracțiunile de făină, s-a evidențiat la grâu. Prin urmare, ovăzul, ca cereală, ar putea fi obiectul unor cercetări ulterioare.
- Rezultatele studiului prezent arată o corelație între concentrația totală de compuși fenolici și capacitatea totală antioxidantă a extractelor de cereale. Prin urmare, se poate ajunge la concluzia că nivelul de fenoli din cereale este un indicator relevant al puterii reducătoare al acestora.

Referitor la activitatea antiradical ($\%R_{\text{ADPPH}}$), rezultatele testelor au fost următoarele:

- Grâu : $\%R_{\text{ADPPH}}$ a variat de la 2,62% la fracțiunea M1, la 33,36% la tărâță;
- Secara : $\%R_{\text{ADPPH}}$ a variat de la 1,30% (M1), la 7,05% (T);
- Ovăz : $\%R_{\text{ADPPH}}$ a variat de la 4,04% (M1), la 11,30% (T).
- Per ansamblu grăul și ovăzul au R_{ADPPH} cel mai mare;
- Componentele antioxidante pe baza rezultatelor obținute sunt concentrate în straturile exterioare ale cerealelor.

Privind activitatea antiradical ABTS, rezultatele testelor au fost următoarele:

- Secara : $\%R_{\text{ABTS}}$ a variat de la 19,15% la fracțiunea M1, la 75,8% la tărâță;
- Ovăz : $\%R_{\text{ABTS}}$ a variat de la 32,05% (M1), la 76,68% (T);
- Grâu : $\%R_{\text{ABTS}}$ a variat de la 16,13% (M1), la 71,3% (T).

Nu în ultimul rând, referitor la capacitatea reducătoare a fracțiunilor de cereale (testul cu o-fenantrolină), rezultatele testelor au fost:

- Grâu : PAO a variat între 36,22%(M1) și 46,78%(T);
- Secară : PAO a variat între 11,42%(M1) și 42,16%(T);
- Ovăz : PAO a variat între 22,3%(M1) și 31,13%(T).

Tărâța a prezentat capacitatea antioxidantă cea mai mare;

Fracțiunile de făină au capacitatea antioxidantă cea mai mică;

Puterea antioxidantă: ovăz>grâu> seară.

2. Caracterizarea componentelor lipidice ale ovăzului:

Lipidele totale determinate în cele cinci soiuri de ovăz au variat între 1,5-5,3%, în care valoarea mai mică a fost evidențiată în conținutul soiului T-27 și valoarea mai mare, evidențiată în conținutul soiului *Jeremy si Comun*;

Acizii grași totali, determinați în cele cinci soiuri, s-au situat într-un interval de 71,1-75,7 mg/100mg în care, valoarea inferioară a fost reprezentată de conținutul soiului *Comun* iar cea superioară a fost reprezentată de conținutul soiului *Jeremy*.

În compoziția procentuală de acizi grași, compușii prezenți majoritar au fost C18:2 - Acid linoleic (37,7-42,2%), C18:1c9- Acid oleic (34,6-41,8%) și C16:0 - Acid palmitic (15,6-17,5%) cu valori ridicate pentru soiurile *Mureș*, *Jeremy* și respectiv *T-27*.

Compușii prezenți în cantități mici au fost C18:3- *acid linolenic* (0,9-1,9%), C18:0- *acid stearic* (1,0-1,6%), C18:1c11- *acid vaccenic cis* (1,1-1,3%), C20:1- *acid eicosenoic* (0,8-1,1%), C14:0- *acid miristic* (0,2-0,3%), C16:1- *acid palmitoleic* (0,1-0,3%), C20:0- *acid arahnic* (0,1-0,2%).

Lipidele din ovăz conțin acizi grași nesaturați care sugerează posibilitatea existenței unei intense activități antioxidante Pentru trigliceride:

În Grupul I, trigliceridele sunt compuse din 1,3dipalmito-2-oleina și 1,3-dipalmito-2-linolenina, în intervalul de la 3,8-5,8%.

În Grupul II, ele sunt compuse din glicerol esterificat cu o moleculă acid palmitic, o moleculă de acid linoleic și o moleculă acid oleic sau o moleculă de acid palmitic, una de acid oleic și una de acid linoleic (PLO-POL) în intervalul de la 17,6-18,5%; o moleculă de acid palmitic și două de acid oleic (POO) în intervalul cuprins între 12,0-14,2%; o moleculă de acid palmitic și două de acid linoleic sau o moleculă de acid palmitic, una de acid linoleic și una de acid oleic (PLL-PI nO) cu un interval de valori între 10,7-13,4%.

În Grupul III, trigliceridele sunt compuse din glicerol esterificat cu două molecule acid oleic și o moleculă de acid linoleic (OLO), în intervalul cuprins între 14,5-18,2%; două molecule de acid oleic și una de acid linolenic sau două molecule de acid linoleic și una de acid oleic sau două de acid linoleic și una de acid oleic (OLnO-LLO-LOL) în intervalul cuprins între 10,2-12,4%; trei molecule de acid oleic (OOO) în intervalul cuprins între 7,3-10,1%.

Trigliceridele totale, determinate în cele cinci soiuri de ovăz, au fost cuprinse într-un interval între 32,4-38,9 mg/100mg în care, valoarea inferioară a fost reprezentată de conținutul soiului *Mureș* și cea superioară, de conținutul soiului *Jeremy*.

Tocoferolii și tocotrienolii determinați în cele cinci soiuri de ovăz au fost cuprinși între 3,1-9,4 mg/100g, în care valoarea inferioară a fost reprezentată de conținutul soiului *Lovrin* iar cea superioară de cea a conținutului soiului *Mureș*. Componenta cea mai reprezentativă a fost α -tocotrienolul, din soiul *Jeremy* care a avut valoarea de 6,34 mg/100g. α -Tocoferolul a fost prezent în toate soiurile de ovăz, cu excepția soiului de ovăz *Comun*, în intervalul cuprins între 0,33-2,38 mg/100g de substanță grasă. γ -Tocoferolul a fost prezent în toate soiurile de ovăz însă cuantificabil doar în soiul *Comun* și *Mureș*, în schimb γ -Tocotrienolul a fost identificat doar în aceste două soiuri.

Fracțiunile lipidice ale produselor din ovăz pot avea un impact semnificativ asupra calității nutriționale prin intermediul compoziției de acizi grași nesaturați și a trigliceridelor.

3. Activitatea antioxidantă a unor soiuri de ovăz:

- În urma investigațiilor efectuate, s-a stabilit că toate soiurile de ovăz prezintă activitate antioxidantă, datorată unei game largi de substanțe active.
- Activitatea antioxidantă este datorată atât compușilor liberi cât și celor legați.
- Pentru punerea în evidență a activității antioxidante, extractul metanolic este cel care a generat rezultatele cele mai pronunțate.
- Cantitățile de acizi ferulic (acidul ferulic și diferulic) reprezintă cel mai mare procent de acizi fenolici, îi urmează acidul cafeic și p-OH benzaldehida în continuare, iar cantitativ acidul ferulic și derivații săi. Există, de asemenea, cantități interesante de acid p-cumaric, vanilic și acid azelaic.

Lipidele totale determinate în cele cinci soiuri de ovăz au variat între 1,5-5,3%, în care valoarea mai mică a fost evidențiată în conținutul soiului T-27 și valoarea mai mare, evidențiată în conținutul soiului *Jeremy* și *Comun*;

Acizii grași totali, determinați în cele cinci soiuri, s-au situat într-un interval de 71,1-75,7 mg/100mg în care, valoarea inferioară a fost reprezentată de conținutul soiului *Comun* iar cea superioară a fost reprezentată de conținutul soiului *Jeremy*.

În compoziția procentuală de acizi grași, compușii prezenți majoritar au fost C18:2 - Acid linoleic (37,7-42,2%), C18:1c9- Acid oleic (34,6-41,8%) și C16:0 - Acid palmitic (15,6-17,5%) cu valori ridicate pentru soiurile *Mureș*, *Jeremy* și respectiv T-27.

Compușii prezenți în cantități mici au fost C18:3- acid linolenic (0,9-1,9%), C18:0- acid stearic (1,0-1,6%), C18:1c11- acid vaccenic *cis* (1,1-1,3%), C20:1- acid eicosenoic (0,8-1,1%), C14:0- acid miristic (0,2-0,3%), C16:1- acid palmitoleic (0,1-0,3%), C20:0- acid arahnic (0,1-0,2%).

Lipidele din ovăz conțin acizi grași nesaturați care sugerează posibilitatea existenței unei intense activități antioxidante. Pentru trigliceride:

În Grupul I, trigliceridele sunt compuse din 1,3-dipalmito-2-oleina și 1,3-dipalmito-2-linolenina, în intervalul de la 3,8-5,8%.

În Grupul II, ele sunt compuse din glicerol esterificat cu o moleculă acid palmitic, o moleculă de acid linoleic și o moleculă acid oleic sau o moleculă de acid palmitic, una de acid oleic și una de acid linoleic (PLO-POL) în intervalul de la 17,6-18,5%; o moleculă de acid palmitic și două de acid oleic (POO) în intervalul cuprins între 12,0-14,2%; o moleculă de acid palmitic și două de acid linoleic sau o moleculă de acid palmitic, una de acid linoleic și una de acid oleic (PL1-PLnO) cu un interval de valori între 10,7-13,4%.

În Grupul III, trigliceridele sunt compuse din glicerol esterificat cu două molecule acid oleic și o moleculă de acid linoleic (OLO), în intervalul cuprins între 14,5-18,2%; două molecule de acid oleic și una de acid linolenic sau două molecule de acid linoleic și una de acid oleic sau două de acid linoleic și una de acid oleic (OLnO-LLO-LOL) în intervalul cuprins între 10,2-12,4%; trei molecule de acid oleic (OOO) în intervalul cuprins între 7,3-10,4%.

Trigliceridelc totale, determinate în cele cinci soiuri de ovăz, au fost cuprinse într-un interval între 32,4-38,9 mg/100mg în care, valoarea inferioară a fost reprezentată de conținutul soiului *Mureș* și cea superioară, de conținutul soiului *Jeremy*.

Tocoferolii și tocotrienolii determinați în cele cinci soiuri de ovăz au fost cuprinși între 3,1-9,4 mg/100g, în care valoarea inferioară a fost reprezentată de conținutul soiului *Lovrin* iar cea superioară de cea a conținutului soiului *Mureș*. Compoanța cea mai reprezentativă a fost α -tocotrienolul, din soiul *Jeremy* care a avut valoarea de 6,34 mg/100g. α -Tocoferolul a fost prezent în toate soiurile de ovăz, cu excepția soiului de ovăz *Comun*, în intervalul cuprins între 0,33-2,38 mg/100g de substanță grasă. γ -Tocoferolul a fost prezent în toate soiurile de ovăz însă cuantificabil doar în soiul *Comun* și *Mureș*, în schimb γ -Tocotrienolul a fost identificat doar în aceste două soiuri.

Fracțiunile lipidice ale produselor din ovăz pot avea un impact semnificativ asupra calității nutriționale prin intermediul compoziției de acizi grași nesaturați și a trigliceridelor.

3. Activitatea antioxidantă a unor soiuri de ovăz:

- În urma investigațiilor efectuate, s-a stabilit că toate soiurile de ovăz prezintă activitate antioxidantă, datorată unei game largi de substanțe active.
- Activitatea antioxidantă este datorată atât compușilor liberi cât și celor legați.
- Pentru punerea în evidență a activității antioxidante, extractul metanolic este cea care a generat rezultatele cele mai pronunțate.
- Cantitățile de acizi ferulic (acidul ferulic și diferulic) reprezintă cel mai mare procent de acizi fenolici, îi urmează acidul cafeic și p-OH benzaldehida în continuare, iar cantitativ acidul ferulic și derivații săi. Există, de asemenea, cantități interesante de acid p-cumaric, vanilic și acid azelaic.

- În soiurile pure, lipsesc anumiți compuși fenolici care sunt prezenți în mod normal în soiul comercial. Toate soiurile cu excepția soiului *Jeremy*, conțin cele trei avenantramide identificate în ovăzul italian.
- Soiul comercial, *Comun* a arătat cea mai mare cantitate de compuși fenolici, urmat de soiurile *Mureș, T27, Lovin* și *Jeremy*.
- Au fost identificați de asemenea în compușii fenolici din ovăz și avenantramidele.

Activitatea antioxidantă poate fi responsabilă de efectele benefice asupra sănătății prin acizii fenolici în principal prin acidul ferulic și cumaric, iar acidul ferulic este în esență un antioxidant puternic

Ovăzul este o sursă de compuși cu acțiune antioxidantă și prezintă interes în alimentația umană prin beneficiile aduse sănătății.

10. Concluzii generale și recomandări

1. Obiectivul principal al acestei teze de doctorat a fost de a obține noi cunoștințe cu privire la compușii fenolici din ovăz, în scopul de a susține sau chiar să mărească knowledge-ul în acest sens.

2. Este pentru prima dată când ovăzul românesc este cercetat în profunzime în ceea ce privește compușii antioxidanți prezenți în bob.

3. Cercetările au arătat că cei mai mulți compuși fenolici sunt localizați în țărâțe și că acesta are o activitate antioxidantă mai mare în ovăzul *Comun* și grâul *Boema*. Prin urmare, consumul de ovăz integral ar putea fi o sursă semnificativă nutrițională pentru acești compuși.

4. Conținutul de antioxidanți aduce date suplimentare asupra modului în care produsele pe bază de cereale ar putea aduce beneficii de sănătate pentru om, cerealele putând fi folosite ca o sursă naturală de antioxidanți sau în pregătirea ingredientelor alimentare funcționale și/sau pentru îmbogățirea/fortifierea anumitor produse.

5. Cunoștințele despre materia primă, în acest caz boabele de ovăz, sunt importante, deoarece o materie primă de calitate nutritivă scăzută este dificil de îmbunătățită. Este nevoie de mai multe cercetări pe nutrițienții multipli, într-o perspectivă largă, având în vedere cât de diferit reacționează tipurile de ovăz la diferiți stimuli, cum ar fi condițiile de cultivare și de prelucrare, în scopul de a fi în măsură să se facă o alegere bună de cultivar(soi). Soiurile adecvate ar trebui să fie stabile și să aibă un nivel ridicat și constant de nutrienți între anii de cultivare și zona de cultivare aleasă.

6. Studiul de față demonstrează necesitatea valorificării mai susținute a ovăzului în diversificarea alimentelor, fapt ce reprezintă o cale de largire a gamei de alimente funcționale importante în menținerea sănătății.

7. Există un interes deosebit pentru a determina biodisponibilitatea antioxidantilor din ovăz și a altor surse alimentare și pentru a determina efectele fiziologice asupra sănătății umane și animale. Această cercetare ulterioară va reprezenta un pas important în descoperirea tuturor implicațiilor pe care ovăzul și componentele aflate în acesta o au în sănătate și consumul uman precum și influența procesului tehnologic asupra acestor componente va fi la fel de important pentru procesarea și valorificarea ulterioară. Cu toate acestea, rezultatele evidențiate din cercetarea altor cereale vor fi probabil aplicabile și ovăzului.

8. Concentrația componentelor antioxidante în cerealele de ovăz a fost evidentă. Compușii fenolici se dovedesc a fi concentrați în majoritatea straturilor exterioare. fracțiunile de țărâțe obținută prin măcinare, pot fi utilizate ca o sursă naturală de antioxidanți și ca un produs adăugat în pregătirea de ingrediente alimentare funcționale și/sau pentru îmbogățirea anumitor produse.

9. Având în vedere faptul că acizii fenolici liberi constituie în cereale doar o parte mică din conținutul total de acizi fenolici și că, în probele de ovăz acidul ferulic există în forma legată (cea mai mare parte de acizi ferulici și cumarici fiind legați la partea hidroxil-nonextractibilă la arabinoxilani), activitatea antioxidantă poate fi asociată cu un spectru larg de efecte biologice.

10. În probele de ovăz studiat, acidul cumaric a avut o poziție dominantă.

I.a alegerea soiului de ovăz, ar trebui să se realizeze faptul că activitatea antioxidantă este responsabilă de efectele benefice asupra sănătății prin acizii fenolici, în principal prin acizii ferulic și cumaric, și că, acidul ferulic este în esență, un antioxidant puternic. Pe lângă acizii ferulic și cumaric, au fost identificate urme de acizi vanilic, sinapic, și p-hidroxibenzoic, de asemenea, în compușii fenolici din ovăz se identifică și avenantramidele.

Această constatare poate fi utilizată în achiziționarea și alegerea ca materii prime în producția de alimente cu efecte benefice pentru sănătate asupra organismului uman.

11. Ovăzul este o sursă de compuși cu acțiune antioxidantă și prezintă interes în alimentația umană prin beneficiile aduse sănătății.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Asaf A. Qureshi *et al.*, 2011, *Lipids in Health and Disease*, Biomed Central Magazine **9**:143:10.1186/1476-511X-9-143.
- Adam K. K., Sorrells M. E.; Liu, R. H., 2005, *Phytochemicals and antioxidant activity of milled fractions of different wheat varieties*, Journal of Agricultural Food Chemistry, **53**, 2297-2306.
- Anderson J.W., *et al.*, 2009, *Health benefits of dietary fiber*, Nutrition Reviews **67**(4), 188-205.
- Bakkalbasi E., Mentos O. & Artik N., 2009, *Food ellagitannins-occurrence, effects of processing and storage*, Critical Reviews in Food Science and Nutrition **49**(3), 283-298.
- Biel W. *et al.*, 2009, *Chemical composition and nutritive value of husked and naked oats grain*, Journal of Cereal Science **49**, 413-418.
- Bruce S. J. *et al.*, 2010, *Quantitative Measurement of Betaine and Free Choline in Plasma. Cereals and Cereal Products by Isotope Dilution LC-MS/MS*, Journal of Agriculture and Food Chemistry, **58**, 2055-2061.
- Caboni M.F., Verardo V. and Gómez-Caravaca A.M., 2010, *Chromatographic techniques for the determination of alkyl-phenols, tocopherols and other minor polar compounds in raw and roasted cold pressed cashew nut oils*, Journal of Chromatography A, **1217**, pp. 7411-7417.
- Caboni M.F. *et al.* 2011, *Air classification of barley flours to produce phenolic enriched ingredients: Comparative study among MEKC-UV, RP-HPLC-DAD-MS and spectrophotometric determinations*, LWT - Food Science and Technology **44**, pp. 1555-1561.
- Caboni M.F. *et al.* 2010, *Identification of buckwheat phenolic compounds by reverse phase high performance liquid chromatography-electrospray ionization-time of flight-mass spectrometry (RP-HPLC-ESI-TOF-MS)*, Journal of Cereal Science **52**, pp.170-176.
- Castañeda-Ovando, *et al.*, 2009, *Chemical studies of anthocyanins: A review*, Food Chemistry **113**(4), 859-871.
- Chen C., *et al.*, 2010, *Avenantramides and Phenolic Acids from Oats Are Bioavailable and Act Synergistically with Vitamin C to Enhance Hamster and Human LDL Resistance to Oxidation*, American Society for Nutritional Sciences, pp. 0022-3166, 1459-1466.
- Escarnot E. *et al.*, 2010, *Quantitative and qualitative study of spelt and wheat fibres in varying milling fractions*, Food Chemistry **122**, pp. 857-863.
- Foreign Agricultural Service, 2010, *Production estimates and crop assessment division*. USDA, EU-15 pp 203/204.
- Gallagher R. S. *et al.*, 2010, *Phenolic and Short-Chain Aliphatic Organic Acid Constituents of Wild Oat (Avena fatua L.) Seeds*, Journal of Agric. Food Chemistry, **58**, 218-225.
- Haley R.R., *et al.*, 2009, *The impact of dietary and lifestyle risk factors on risk of colorectal cancer: A quantitative overview of epidemiological evidence*, International Journal of Cancer **125**(1), 171-180.
- Li, Y., *et al.*, 2009, *Dynamic Changes in Phenolic Compounds and Antioxidant Activity in Oats (Avena nuda L.) during Germination*, Journal of Agricultural and Food Chemistry **57**, 10392-10398.

- Koskinen O., et al., 2009, *Oats do not induce systemic or mucosal autoantibody response in children with celiac disease*, Journal of Pediatric Gastroenterology Nutrition **48**: 559-565.
- Moon J.K. & Shibamoto T., 2009, *Antioxidant assays for plant and food components*, Journal of Agricultural and Food Chemistry **57**(5), 1655-1666.
- Ristow M., et al., 2009, *Antioxidants prevent health-promoting effects of physical exercise in humans*, PNAS. vol. 106, no. 21 pp. 8665-8670.
- Scalbert A. & Williamson G., 2009, *Dietary intake and bioavailability of polyphenols*, The Journal of Nutrition **130**, 2073S-2085S.
- Segai R., Georgescu A. L., 2008, *O Promisiune: Alimentele functionale*, In : Cum sa traim mai mult si mai bine, (Coord.D.M.Cheta), Ed. Academiei Romane, pag. 243-297, ISBN 978-973-27-1722-6.
- Segai R., 2006, *Produsele cerealiere ca surse de antioxidanti nutritionali*, Buletinul Specialistilor de Morarit-Panificatie. **17** (1) pag. 5-8.
- Segai R., 2006, *Biochimia Produselor Alimentare*, Ed. Academica, pag. 60-67, ISBN (10)973-8937-10-8, ISBN (13) 978-973-8937-10-9.
- Serea C. et al., 2011, *Free and bound minor polar compounds in oats: different extraction methods and analytical determinations*. Journal of Cereal Science, Vol. 53: **4**, pag. 271-276.
- Serea C., 2011, *Phenolic Content and Antioxidant Activity in Milling Fractions of Rye*. Journal: Food and Environment Safety, Vol. 1: **1**, pag.: 24-31.
- Serea C., 2011, *Phenol content and antioxidant activity in milling fractions of bread wheat cultivars*, Annals Food Science and Technology, vol 12: **1**, pag.16-21.
- Serea C., et al., 2011, *Research regarding ecological method for cereal storage and the influence on flour granularity*, Journal of Environmental Protection and Ecology, vol 12, book 3, pag. 57-62.
- Simonsen H. T. et al., 2009, *Molecular Interactions between Barley and Oat β -Glucans and Phenolic Derivatives*, Journal of Agric. Food Chemistry. **57**, 2056-2064.
- Shengbao Cai et al., 2011, *In vitro antioxidant activity and inhibitory effect, on oleic acid-induced hepatic steatosis, of fractions and subfractions from oat (Avena sativa L.) ethanol extract*, Food Chemistry **124**, 900-905.
- Taddei F., et al., 2009, *Starch-bound 2S proteins and kernel texture in einkorn, Triticum monococcum ssp monococcum*, Theor. Appl. Genet. **119**:1205-1212.
- Takahashi A., Ikeda T.M., Takayama T., Yanagisawa T., 2009, *A barley Hordoinoline mutation resulted in an increase in grain hardness*. Theor. Appl. Genet. DOI 10.1007/s00122-009-1172-5.
- Tiwari U. and Cummins E., 2009, *Nutritional importance and effect of processing on tocols in cereals*. Trends in Food Science & Technology, vol. **20**, n. 11-12, 511-520.
- Wehrhahn L.N., Martinez M.F., and Arelovich H.M. 2010. *Grain yield, nutrient content and lipid profile of oat genotypes grown in a semiarid environment*, Field Crops Research, vol. **116**, n.1-2, 92-100.
- Waheeb K. Hensen et al., 2009, *The distribution of oil in the oat grain*, Plant Signaling & Behavior, **4**:1, 55-56.
- Weber F.J., Gutkoski L.C. and Elias M.C., 2009, *Caracterizacão química de cariopses de aveia (Avena sativa L)*, Ciência e Tecnologia de Alimentos Campinas, vol. **22**, n. 1, 39-44.
- Yoshida A. et al., 2010, *Determination of Free and Bound Phenolic Acids, and Evaluation of Antioxidant Activities and Total Polyphenolic Contents in Selected Pearled Barley*, Food Science and Technology Research Vol. **16**, No. 3 pp.215-224.
- Zoran D. I. et al., 2009, *Wheat bran diet reduces tumor incidence in a rat model of colon cancer independent of effects on distal luminal butyrate concentrations*, Agric Res **47**: 15-17.
- Belitz H. D., Grosch W., Schieberle P., 2009. *Food Chemistry*, 7th edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2**, 10-14.

LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE SAU COMUNICATE ÎN DOMENIUL TEZEI DE DOCTORAT

1. Verardo V., Serea C., Segal R., & Caboni M.F., 2011, *Free and bound minor polar compounds in oats: different extraction methods and analytical determinations*, Journal of Cereal Science, Vol. 53: 4, pag. 271-276.
2. Serea C., Barna O., Baston O., 2011, *Phenolic Content and Antioxidant Activity in Milling Fractions of Rye*, Journal: Food and Environment Safety, Vol. 1: 1, pag.: 24-31.
3. Octavian B., Serea C., 2011, *Research regarding ecological method for cereal storage and the influence on flour granularity*, Journal of Environmental Protection and Ecology, vol 12, book 3, pag. 57-62.
4. Serea C., Octavian B., 2011, *Phenol content and antioxidant activity in milling fractions of bread wheat cultivars*, Annals Food Science and Technology, vol 12: 1, pag.16-21.
5. Serea C., Octavian B., 2011, *Phenolic Content and Antioxidant Activity in Milling Fractions of Oat*, Journal of Agroalimentary Processes and Technologies, In press
6. Serea C., 2009, *"The content of total antioxidants from cereal grains"*, Simpozion international EUROALIMENT, Galati, (RO) 10-12 Octombrie, Poster 34;
7. Serea C., Moraru C., 2008, *"The antioxidants, the real benefit for health, the potential of antioxidants from cereals"*, Milling and Baking newsletter Vol 19; nr 4, pg.5-8;
8. Serea C., Segal R., 2008, *"The potential of antioxidants from cereals"*, Poster 5, Milling and Baking International Symposium, Calimanesti (RO) 25 Octombrie;
9. Serea C., Moraru C., 2007, *"Natural antioxidants :description, mechanisms of action, important applications"*, Milling and Baking Newsletter, Vol. 18; nr 1, pg.34-38;



266. J8J