

IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI

Școala doctorală de Științe Fundamentale și Inginerești



TEZĂ DE DOCTORAT

CERCETĂRI BIOTEHNOLOGICE PRIVIND UTILIZAREA MIERII ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ

Doctorand,

Giorgiana- Valentina BLAGA

Conducător științific,

Prof.dr.ing. Camelia VIZIREANU

Seria I 1: Biotehnologii Nr. 13

GALAȚI

2021

IOSUD – UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI

Școala doctorală de Științe Fundamentale și Inginerești



TEZĂ DE DOCTORAT

**CERCETĂRI BIOTEHNOLOGICE PRIVIND
UTILIZAREA MIERII ÎN INDUSTRIA
ALIMENTARĂ**

(Rezumatul tezei de doctorat)

Doctorand,

Giorgiana- Valentina BLAGA

Coordonator științific:

Prof univ.dr.ing. Camelia VIZIREANU

Revizori științifici:

Prof.dr.ing. Daniela Borda

Prof.dr.ing. Iuliana Aprodu

Conf.dr.ing. Daniela Istrati

Seria I 1: Biotehnologii Nr. 13

GALAȚI 2021

CUPRINS

Introducere	p.11
I. STUDIUL DOCUMENTAR	p.17
1. Apicultura din România și importanța albinelor pentru mediul înconjurător.....	p.18
2. Importanța mierii de albine	p.21
2.1. Mierea de albine - ca produs alimentar natural	p.21
2.2. Mierea de albine - ca aliment funcțional	p.23
2.3. Mierea de albine - ca medicament	p.24
3. Boala celiacă	p.25
3.1. Etichetarea produselor fără gluten	p.26
3.2. Sensibilitatea la gluten nonceliacă	p.26
4. Alimente funcționale	p.27
5. Importanța și utilizarea cerealelor și a cerealelor germinate în alimentație	p.30
Referințe bibliografice	p.32
II. PARTEA EXPERIMENTALĂ	p.44
6. Caracterizarea fizico-chimică a mierii de albine	p.45
6.1. Materiale și metode	p.45
6.1.1. Determinarea umidității	p.46
6.1.2. Determinarea pH-ului	p.46
6.1.3. Determinarea cenușii	p.46
6.1.4. Determinarea conductivității electrice	p.46
6.1.5. Determinarea indicelui de refracție	p.46
6.1.6. Determinarea culorii	p.47
6.1.7. Analiza statistică	p.47
6.2. Rezultate și discuții	p.47
6.3. Concluzii parțiale	p.51
Referințe bibliografice	p.52
7. Studiul activității antioxidante al mierii de albine	p.56
7.1. Materiale și metode	p.57
7.1.1. Determinarea conținutului total de polifenoli prin metoda Folin-Ciocalteu.....	p.57
7.1.2. Determinarea conținutului total de flavonoide	p.57
7.1.3. Determinarea activității antiradicalice cu DPPH	p.57
7.1.4. Analiza statistică	p.57
7.2. Rezultate și discuții	p.57
7.3. Concluzii parțiale	p.60
Referințe bibliografice	p.61
8. Analiza prin spectrometrie FT-IR a mierii de albine	p.65
8.1. Materiale și metode	p.65
8.2. Rezultate și discuții	p.67

8.3. Concluzii parțiale	p.68
Referințe bibliografice	p.69
9. Comportamentul reologic al mierii de albine	p.71
9.1. Materiale și metode	p.71
9.2. Rezultate și discuții	p.73
9.3. Concluzii parțiale	p.80
Referințe bibliografice	p.81
10. Determinarea reziduurilor de fungicide din mierea de albine	p.83
10.1. Materiale și metode	p.85
10.1.1. Soluțiile stoc	p.85
10.1.2. Pregătirea probelor de miere	p.86
10.1.3. Analiza UHPLC-HRMS/MS	p.86
10.1.4. Parametrii LC	p.87
10.1.5. Parametrii MS	p.87
10.1.6. Validarea metodei	p.89
10.1.7. Prelucrarea statistică a rezultatelor	p.89
10.2. Rezultate și discuții	p.90
10.2.1. Optimizarea metodei	p.90
10.2.2. Studiul performanței și validării metodei	p.90
10.2.3. Analiza de confirmare	p.94
10.2.4. Analizarea probelor de miere de albine	p.94
10.2.5. Albinele- indicatori ai poluării mediului înconjurător	p.99
10.3. Concluzii parțiale	p.100
Referințe bibliografice	p.101
11. Procesul de germinare al boabelor de soriz (<i>Sorghum oryzoidum</i>) și caracterizarea fizico-chimică	p.105
11.1. Materiale și metode	p.105
11.1.1. Determinarea conținutului de cenușă	p.105
11.1.2. Determinarea umidității	p.106
11.1.3. Determinarea conținutului de grăsime	p.106
11.1.4. Determinarea conținutului de fibre	p.106
11.1.5. Determinarea azotului total	p.106
11.1.6. Determinarea conținutului total de polifenoli	p.106
11.1.7. Determinarea conținutului de flavonoide	p.107
11.1.8. Determinarea activității antioxidante	p.107
11.1.9. Determinarea glutenului	p.107
11.1.10. Analiza FTIR	p.107
11.1.11. Analiza microscopică confocală	p.107
11.2. Rezultate și discuții	p.107
11.3. Concluzii parțiale	p.115
Referințe bibliografice	p.116
12. Obținerea unui produs funcțional	p.120
12.1. Materiale și metode	p.124
12.1.1. Determinarea conținutului de glucide	p.124

12.1.2. Activitatea apei (aw)	p.124
12.1.3. Determinarea capacității antioxidante	p.124
12.1.4. Analiza FTIR	p.124
12.1.5. Analiza texturii	p.125
12.1.6. Determinarea colorimetrică	p.125
12.1.7. Analiza microscopică confocală a păsturii	p.125
12.1.8. Analiza senzorială	p.126
12.1.9. Analiza statistică	p.126
12.2. Obținerea produsului funcțional tip baton nutritiv	p.126
12.3. Rezultate și discuții	p.127
12.3.1. Caracterizarea păsturii	p.127
12.3.2. Caracterizarea batoanelor	p.129
12.4. Concluzii parțiale	p.135
Referințe bibliografice	p.136
13. Concluzii generale	p.146
14. Contribuții personale și perspective de continuare a cercetărilor	p.147
15. Diseminarea rezultatelor cercetărilor	p.148
ANEXA 1	p.152
ANEXA 2	p.153

Introducere

Educația nutrițională, alături de siguranța și securitatea alimentară, sunt priorități care garantează viitorul națiunii. Conștientizarea tot mai mare cu privire la impactul alimentației asupra organismului a condus la schimbarea preferințelor alimentare. Astfel, consumatorii sunt într-o continuă căutare de produse care aduc numeroase beneficii organismului. Alimentele funcționale sunt opțiuni alimentare excelente deoarece conduc la îmbunătățirea calității vieții (Dominguez Díaz și colab., 2019). În industria alimentară s-au promovat alimente funcționale și s-au dezvoltat produse care conțin o cantitate corespunzătoare de compuși bioactivi, care să reducă în mod semnificativ incidența unor boli (Al-Mamary și colab., 2002).

Produsele apicole sunt recunoscute ca fiind resurse nutritive foarte valoroase încă din antichitate. Mierea de albine, polenul, păstura și lăptișorul de matcă, sunt o sursă de nutrienți principali: proteine, zaharuri, acizi grași, săruri minerale și vitamine, acizi organici (Dezmirean și colab., 2011). Mierea de albine este cel mai întâlnit produs apicol și cel mai complex din punct de vedere biologic, în compoziția căruia se găsesc compuși valoroși organismului uman. Mai mult, se prezintă ca un aliment funcțional. Proprietățile nutritive și terapeutice ale mierii de albine ca aliment funcțional sunt oferite de compoziția sa variată.

Tot în categoria alimentelor funcționale întâlnim și cerealele germinate. Procesul de germinare îmbunătățește calitatea nutrițională a cerealelor, crește conținutul și disponibilitatea nutrienților esențiali și totodată scade conținutul în antinutrienți (Marton și colab., 2010; Patil și Khan, 2011; Wu și colab., 2013).

Mierea de albine, sorizul germinat, fructele deshidrate sunt ingrediente cu valoare nutritivă ridicată, care aduc beneficii pentru sănătatea consumatorilor. Așadar, prin combinarea acestor ingrediente se poate obține un produs alimentar valoros precum batonul. Acesta se prezintă ca cel mai rapid și simplu mod de a asigura doza de nutrienți necesari organismului, reprezentând o bună alternativă pentru consumatorii care au programul încărcat.

Teza de doctorat intitulată „**Cercetări biotehnologice privind utilizarea mierii în industria alimentară**” a vizat studiul unor diferite tipuri de miere (castan, floarea-soarelui, salcâm, tei, rapiță, primăvară, mentă, zmeură, hrișcă, mană și polifloră) și a făinii de soriz, sub aspect fizico-chimic, biochimic și reologic și obținerea unui produs inovativ.

Scopul lucrării l-a reprezentat valorificarea cunoștințelor fundamentale cu privire la funcționalitatea mierii de albine și a făinii de soriz germinat pentru realizarea unui produs cu valoare nutritivă adăugată, destinat în special pentru persoanele cu intoleranță la gluten, dar și celor care sunt dornici de o alimentație sănătoasă.

În acest context, în cadrul planului de lucru din programul doctoral au rezultat următoarele obiective științifice:

- colectarea probelor de miere direct de la apicultor care să garanteze originea florală și geografică a acestora;
- analiza compoziției probelor de miere cu origini botanice și geografice diferite, prin metode fizico-chimice;
- studiul proprietăților biologice active a probelor de miere prin determinarea conținutului total de polifenoli și flavonoide și a capacității antiradicalice;
- analiza prin spectrometrie FT-IR a probelor de miere;
- studiul comportamentului reologic al mierii de albine;

- investigarea prezenței compușilor azolici și a reziduurilor de fungicide în probele de miere alese în studiu;
- germinarea boabelor de soriz și caracterizarea din punct de vedere fizico-chimic a făinii de soriz germinat;
- obținerea și caracterizarea fizico-chimică și senzorială a unui produs funcțional pe bază de miere de albine și soriz germinat.

Teza de doctorat este structurată în două părți:

I.STUDIUL DOCUMENTAR format din 5 capitole, în care se prezintă date recente din literatura de specialitate privind evoluția apiculturii în România, impactul albinelor pentru mediul înconjurător, funcționalitatea mierii de albine, aspecte legate de boala celiacă și conceptul de aliment funcțional, precum și importanța cerealelor germinate în alimentație.

II.PARTEA EXPERIMENTALĂ cuprinde rezultatele investigațiilor originale realizate pe parcursul stagiului doctoral și este structurată în 8 capitole, după cum urmează:

Capitolul 6, intitulat **Caracterizarea fizico-chimică a mierii de albine**, prezintă rezultatele obținute în urma identificării și cuantificării celor mai importanți parametri ai mierii, precum: umiditatea, pH-ul, cenușa, conductivitatea electrică, indicele de refracție și culoarea.

Capitolul 7, intitulat **Studiul activității antioxidante a mierii de albine**, prezintă rezultatele obținute în urma evaluării conținutului de compuși biologic activi și a capacității antioxidante prin intermediul următoarelor metode: determinarea conținutului total de polifenoli prin metoda Folin-Ciocalteu, determinarea conținutului de flavonoide și metoda utilizând reactivul DPPH.

Capitolul 8, intitulat **Analiza prin spectrometrie FT-IR a mierii de albine**, prezintă identificarea benzilor caracteristice frecvențelor specifice ale principalelor componente din miere.

Capitolul 9, intitulat **Comportamentul reologic al mierii de albine**, prezintă profilele reologice ale probelor de miere analizate prin diferite teste: forfecare dinamică oscilatorie cu variație de tensiune, forfecare dinamică oscilatorie în regim constant de tensiune și curgere forțată prin forfecare în treaptă.

Capitolul 10, intitulat **Determinarea reziduurilor de fungicide din mierea de albine**, prezintă identificarea reziduurilor de fungicide din probele de miere cu ajutorul cromatografiei lichide de înaltă performanță cuplată cu spectrometrie de masă de înaltă rezoluție Q Exactive Orbitrap MS.

Capitolul 11, intitulat **Procesul de germinare al boabelor de soriz și caracterizarea fizico-chimică**, prezintă caracterizarea procesului de germinare și caracterizarea fizico-chimică a boabelor de soriz nativ și germinat.

Capitolul 12, intitulat **Obținerea unui produs funcțional**, prezintă tehnologia dezvoltată pentru obținerea batoanelor pe bază de făină de soriz germinat, miere de hrișcă, fructe deshidrate, migdale și păstură.

Capitolul 13, **Concluzii generale**, prezintă principalele concluzii obținute în urma experimentelor care au avut ca scop obținerea unui produs funcțional destinat persoanelor cu intoleranță la gluten.

Teza de doctorat cuprinde pagini 154, în care sunt incluse 31 de figuri și 19 tabele. Studiul documentar reprezintă 20% și partea experimentală 80%.

Realizarea activităților de cercetare ale tezei de doctorat au avut loc în cadrul Centrului de cercetare MoRAS - Laboratorul de Cromatografie și Imagistică și în cadrul laboratorului de

Cercetări Master din cadrul Facultății de Știința și Ingineria Alimentelor, Universitatea „Dunărea de Jos” Galați.

Doctoranda a fost implicată pe parcursul stagiului de doctorat în echipa de cercetare a proiectelor: POSCCE-ID 1815, cod SMIS 48745, MORAS cu titlul „Centrul român pentru modelarea sistemelor recirculante de acvacultură”; PN-III-P2-2.1-BG-2016-0143 cu titlul „Soluții pentru măcinișul multicerealier”; AUF-Organisation de séminaires doctoraux - appel à projets 2016 și Contract nr.9 PCCDI/2018 cu titlul „Sistem complex de valorificare integrală a unor specii agricole cu potențial energetic și alimentară” (VALINTEGR).

Teza a fost realizată sub coordonarea științifică a comisiei de îndrumare cu următoarea componență:

- Prof.dr.ing. Camelia Vizireanu- conducător doctorat;
- Prof.dr.ing. Daniela Borda;
- Prof.dr.ing. Iuliana Aprodu;
- Conf.dr.ing. Daniela Istrati

6. Caracterizarea fizico-chimică a mierii de albine

Mierea conține în principal fructoză (38%), glucoză (31%), apă, aminoacizi liberi, minerale, enzime, vitamine și în cantități mici proteine (Alvarez-Suarez și colab., 2010). În funcție de originea materiei prime folosită de către albine, mierea poate fi florală (monoflorală și poliflorală) și de mană (animală sau vegetală). Compoziția mierii de albine este influențată de originea botanică și geografică și de condițiile climatice (Baroni și colab., 2015; Solayman și colab., 2016). Este un produs natural complex, care prezintă o multitudine de referințe mitologice, istorice și tradiționale (Mădaș și colab., 2012). Această importanță este evaluată și confirmată, într-o primă etapă, prin intermediul determinării parametrilor fizico-chimici. Cele mai multe dintre metodele fizico-chimice utilizate în analiza mierii de albine sunt destinate în principal pentru controlul calității mierii și implicit pentru detectarea falsificării acesteia. Cu toate acestea, unele dintre ele, cum ar fi determinarea conținutului de minerale, a conductivității electrice, a pH-ului, a culorii și a compoziției de zaharuri etc., permit emiterea unor concluzii parțiale privind originea botanică a mierii de albine (Rouff, 2006; Vanhanen și colab., 2011).

Metodele analitice utilizate în clasificarea mierii de albine sunt aproximativ aceleași care se folosesc în controlul calității acestora. Metodele sunt validate și îmbunătățite de International Honey Commission (Bogdanov și colab., 1997).

6.1. Materiale și metode

În prezentul studiu s-au supus analizei 18 probe de miere de albine din diferite regiuni ale României, după cum urmează: 2 probe din Oltenia, 12 probe din Moldova și 4 probe din Transilvania (Tabelul 6.1.). Acestea au fost achiziționate de la apicultori, care au garantat originea botanică și geografică. Toate probele corespund anului 2015. Probele de miere au fost păstrate în recipiente de sticlă și în condiții de refrigerare.

Investigațiile din acest capitol au urmărit:

- Determinarea umidității
- Determinarea pH-ului
- Determinarea cenușii
- Determinarea conductivității electrice
- Determinarea indicelui de refracție
- Determinarea culorii

Tabelul 6.1. Originea geografică și botanică a probelor de miere utilizate în studiu

Tip de miere	Originea geografică
Castan (Cl;1)	Iași
Floarea- soarelui (FSI;2)	
Mană (MI;3)	
Mentă (Mtl;7)	
Primăvară (PrI;4)	
Rapiță (RI;5)	
Salcâm (SI;8)	
Tei (TI;6)	
Zmeură (Zml;9)	
Hrișcă (HSb;10)	Sibiu
Mană (MSb;13)	
Rapiță (RSb;11)	
Salcâm (SSb;12)	
Polifloră (PV;14)	Vâlcea
Salcâm (SV;15)	
Floarea- soarelui (FS;16)	Galați
Polifloră (P;18)	
Salcâm (S;17)	

6.2. Rezultate și discuții

Conținutul maxim de apă reglementat este de 20% ([Codex Alimentarius, 2001](#)). Valoarea cea mai mică pentru umiditate, în prezentul studiu, s-a înregistrat la o probă de salcâm Sibiu, în procent de 12%, iar cea mai ridicată la mierea de hrișcă, de 21,64%. Cu toate acestea, probele au prezentat valori normale țării noastre, având în vedere că [Mărghitaș \(2008\)](#) precizează pentru mierea de albine din România, valori ale umidității cuprinse între 13,30% și 22,40%; mai mult, [Bogdanov și Martin \(2002\)](#) indică valori între 13,60% și 23%.

Mierea de albine are un pH acid și variază între 3,5 - 5,5 pentru mierea florală, respectiv 4,5 - 6,1 pentru mierea de mană. Determinarea sa poate fi corelată și cu alți parametri de autenticitate pentru a depista alterarea mierii. Cel mai ridicat pH l-au prezentat mierea de zmeură și polifloră Vâlcea. Valorile pH-ului s-au situat în intervalul 3,16 - 4,42, respectând cerințele standardelor europene și internaționale.

Prin raportarea la conținutul de cenușă, mierile de mană au prezentat un conținut mai ridicat față de mierea florală. În plus, valori destul de ridicate s-au obținut și în cazul mierii de castan și de zmeură, în timp ce la polul opus s-au aflat două mieri de salcâm (salcâm Iași și salcâm Sibiu).

Prin corelație cu conținutul de cenușă, conductivitatea electrică (CE), un indicator utilizat în controlul calității mierii de albine dar și pentru diferențierea mierii florale de mierea de mană ([Karabagias și colab., 2014](#); [Pita-Calva și colab., 2017](#)), prezintă valori mai mari la cele două mieri de mană și la mierea de zmeură. CE pentru restul probelor de miere monoflorală, cât și

Tabelul 6.2. Caracteristicile fizico-chimice ale probele de miere analizate

Tipul de miere	Umiditate (%)	pH	Cenușă (%)	CE (mS/cm)	IR(%)	L*	a*	b*
CI	13,50±0,27 ^{e,f,g,h}	3,70±0,00 ^e	0,51±0,00 ^b	0,43±0,00 ^f	1,4911±0,0001 ^f	81,64±0,51 ^f	1,53±0,01 ^e	47,46±1,90 ^d
FS	13,83±0,54 ^{d,e,f,g,h}	3,33±0,00 ^{h,i}	0,15±0,01 ^{d,e,f}	0,35±0,00 ^h	1,4883±0,0002 ^g	76,95±0,11 ^h	3,11±0,01 ^d	66,19±0,15 ^a
FSI	13,77±0,49 ^{e,f,g,h}	3,45±0,00 ^g	0,16±0,03 ^{d,e,f}	0,41±0,00 ^g	1,4865±0,0001 ^{h,i}	80,41±0,04 ^g	-1,25±0,01 ^f	58,56±0,12 ^b
HSb	21,64±0,03 ^a	3,30±0,00 ^{h,i}	0,13±0,00 ^{d,e,f,g,h}	0,49±0,00 ^e	1,4865±0,0001 ^{g,h}	33,94±0,03 ^o	10,88±0,21 ^{b,c}	6,06±0,22 ^l
MI	13,35±0,50 ^{f,g,h,i}	3,96±0,00 ^d	0,64±0,01 ^a	1,01±0,00 ^c	1,5001±0,0001 ^a	59,37±0,16 ^m	15,39±0,79 ^a	44,72±0,19 ^e
MSb	15,31±0,05 ^c	4,10±0,00 ^c	0,70±0,00 ^a	1,10±0,00 ^a	1,4955±0,0001 ^{b,c}	53,32±0,30 ⁿ	10,22±0,03 ^c	23,75±0,16 ⁱ
Mtl	13,26±0,26 ^{g,h,i}	3,29±0,01 ⁱ	0,30±0,02 ^c	0,33±0,00 ⁱ	1,4945±0,0002 ^{c,d,e}	80,41±0,04 ^g	-1,75±0,11 ^{f,g,h}	58,56±0,12 ^b
P	19,91±0,01 ^b	3,16±0,00 ^j	0,12±0,02 ^{d,e,f,g,h}	0,33±0,00 ⁱ	1,4802±0,0000 ^k	75,49±0,04 ⁱ	-1,44±0,01 ^{f,g}	60,06±0,04 ^b
PV	14,44±0,47 ^{c,d,e,f,g,h}	4,42±0,00 ^b	0,10±0,01 ^{e,f,g,h}	0,12±0,00 ^o	1,4961±0,0001 ^b	68,41±0,21 ^k	10,11±0,22 ^c	56,19±0,05 ^c
PrI	13,22±0,38 ^{g,h,i}	3,37±0,00 ^h	0,10±0,00 ^{e,f,g,h}	0,24±0,00 ^k	1,4999±0,0001 ^a	89,19±0,21 ^d	-2,71±0,04 ^{l,j}	40,45±0,47 ^f
RI	14,81±0,12 ^{c,d,e,f}	3,52±0,00 ^{f,g}	0,14±0,01 ^{d,e,f,g}	0,31±0,00 ^j	1,4842±0,0001 ^j	72,33±0,04 ^j	2,78±0,02 ^d	34,94±0,09 ^g
RSb	15,28±0,32 ^{c,d}	3,50±0,00 ^{f,g}	0,04±0,00 ^h	0,15±0,00 ⁿ	1,4795±0,0004 ^k	85,25±0,22 ^e	-1,98±0,15 ^{f,g,h,i}	23,94±0,30 ⁱ
S	14,26±0,09 ^{c,d,e,f,g,h}	3,40±0,00 ^g	0,18±0,03 ^{d,e}	0,16±0,00 ^m	1,4934±0,0006 ^{d,e}	91,33±0,23 ^c	-2,52±0,08 ^{h,i}	16,41±0,59 ^j
SI	14,91±0,83 ^{c,d,e}	3,46±0,00 ^g	0,05±0,01 ^{g,h}	0,12±0,00 ^o	1,4949±0,0004 ^{b,c,d}	94,04±0,35 ^a	-1,63±0,06 ^{f,g,h}	9,37±0,30 ^k
SSb	12,00±0,13 ⁱ	3,56±0,00 ^f	0,08±0,02 ^{f,g,h}	0,18±0,00 ^l	1,4933±0,0008	92,69±0,01 ^b	-2,30±0,01 ^{g,h,i}	16,64±0,02 ⁱ
SV	14,57±0,40 ^{c,d,e,f,g}	3,56±0,00 ^f	0,14±0,03 ^d	0,10±0,00 ^p	1,4937±0,0005 ^{d,e}	92,87±0,14 ^b	-1,89±0,00 ^{f,g,h,i}	10,73±0,05 ^k
TI	14,18±0,31 ^{c,d,e,f,g,h}	4,07±0,00 ^c	0,20±0,00 ^d	0,70±0,00 ^d	1,4855±0,0006 ^{i,j}	82,00±0,07 ^f	-3,62±0,02 ^j	31,61±0,39 ^h
Zml	13,07±0,17 ^{h,i}	4,51±0,00 ^a	0,51±0,07 ^b	1,05±0,00 ^b	1,4963±0,0006 ^b	62,26±0,18 ^l	11,43±0,44 ^b	46,99±0,26 ^d

*codificările sunt indicate în tabelul 6.1.

Literele diferite din coloană indică diferențe semnificative, P <0,05.

pentru mierea polifloră, s-a situat sub 0,8 mS/cm, de altfel fiind o valoare impusă mierii monoflorale.

Valorile indicelui de refracție s-au situat între 1,4792 - 1,5002. O probă de miere de mană a avut cea mai mare valoare a indicelui de refracție dar și cea mai mare cantitate de zahăr. Valoarea cea mai mică a fost la mierea de rapiță Sibiu (Tabelul 6.2.).

În prezentul studiu mierea de mană a prezentat valori ale parametrului $L^* \leq 50$, prezentând o culoare brună. Toate probele de miere de salcâm au prezentat o culoare galbenă deschisă, astfel s-au putut observa valori ridicate în ceea ce privește luminozitatea față de alte probe. Nuanțe de galben mai intens au fost identificate în probele de miere de floarea soarelui, polifloră și mentă care au avut valori mari ale parametrului b^* (Tabelul 6.2.). Parametrul L^* a variat între 33,94 - 94,04, a^* între -1,25 - 15,39 iar b^* între 6,06 - 66,19.

6.3. Concluzii parțiale

Mierea de albine supusă studiului a prezentat o calitate corespunzătoare și a respectat valorile parametrilor de calitate în limitele [Directivei 2001/110/CE](#). Astfel, parametrii fizico-chimici înregistrați pentru cele 18 probe de miere de albine analizate în prezentul studiu, sunt după cum urmează:

- valorile umidității au fost cuprinse între 12,00% și 21,64%;
- pH-ul s-a situat în intervalul 3,33 - 4,51, așadar în limitele legislative recomandate pentru o miere proaspătă;
- conținutul de cenușă a variat între 0,04% și 0,70%; mierile de mană au avut cel mai mare conținut de cenușă, iar cele mai mici au fost la două probe de miere de salcâm (lași și Sibiu);
- conductivitatea electrică, un parametru important atât pentru clasificarea cât și pentru autentificarea botanică a mierii de albine, a prezentat valori sub 0,8 mS/cm pentru mierea monofloră, în timp ce mierea de mană a avut valori mai mari de 0,8 mS/cm;
- valorile IR s-au situat între 1,4792 - 1,5002; în ceea ce privește culoarea, L^* a variat între 33,94 - 94,04, a^* între -1,25 - 15,39 iar b^* 6,06 - 66,19.

7. Studiul activității antioxidante al mierii de albine

Mierea este unul din cele mai complete alimente datorită activităților terapeutice (Blasa și colab., 2007), antioxidante (Lachman și colab., 2010), antimicrobiene (Escuredo și colab., 2012), antitumorale (Jaganathan și colab., 2011; Piljac-Zegarac și colab., 2009), antiinflamatorii (Van Den Berg și colab., 2008), antivirale (Watanabe și colab., 2014) și antiulceroase (Vandamme și colab., 2013). Cercetările privind rolul produselor apicole în prevenirea și tratarea bolilor umane s-au intensificat în prezent (Nasuti și colab., 2006).

7.1. Materiale și metode

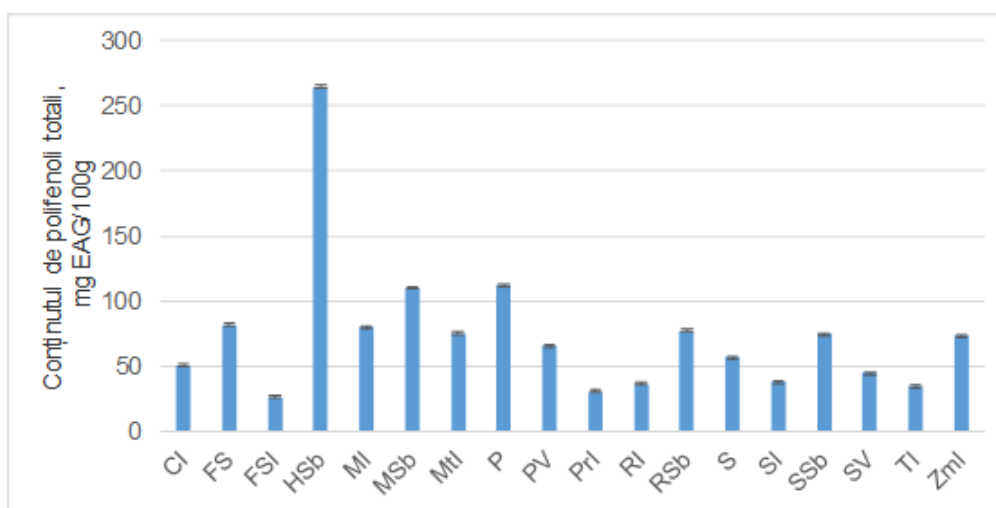
Investigațiile au urmărit:

- Determinarea conținutului total de polifenoli prin metoda Folin-Ciocalteu
- Determinarea conținutului total de flavonoide
- Determinarea activității antioxidante cu DPPH

7.2. Rezultate și discuții

Conținutul total de polifenoli la probele de miere de albine analizate a prezentat o variație semnificativă, având valori cuprinse între 26,73 mg EAG/100g și 264,17 mg EAG/100g (figura 7.1). Dintre toate tipurile de miere analizate, mierea de hrișcă a avut cel mai mare conținut de polifenoli (264,17 mg EAG/100g). Valori ridicate s-au înregistrat de asemenea la o probă de miere polifloră din Galați (112,13 mg EAG/100g) și la mierea de mană din Sibiu (110,30 mg EAG/100g). Rezultatele cercetării au demonstrat că există variații ale conținutului în polifenoli totali în funcție de originea florală și geografică a mierii de albine.

Conținutul în flavonoide totale a variat între 6,59 mg Q/100g și 84,75 mg Q/100g (Figura 7.2). Se remarcă mierea de hrișcă, ca fiind cea mai bogată în conținutul total de flavonoide. Mierea de mană, mierea de floarea-soarelui și mierea de castan au prezentat și ele un conținut mai ridicat de flavonoide. Valori scăzute s-au identificat la mierea de rapiță, tei și primăvară.



*codificările sunt indicate în tabelul 6.1.

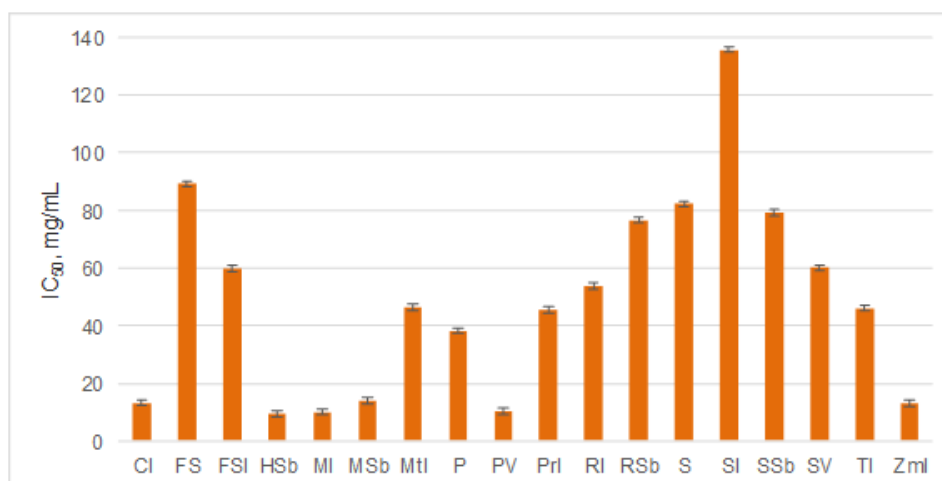
Figura 7.1. Conținutul de polifenoli totali în probele de miere analizate



*codificările sunt indicate în tabelul 6.1.

Figura 7.2. Conținutul de flavonoide totale în probele de miere analizate

Rezultatele activității antioxidante au fost exprimate sub forma IC_{50} . Mierea de hrișcă s-a evidențiat față de celelalte tipuri de miere, având cea mai mare capacitate antioxidantă (40,90%). Un conținut ridicat a prezentat și mierea de mană lași (37,26%). La polul opus a fost o miere de salcâm lași (4,65%) și o miere de floarea soarelui (4,33%). Valorile IC_{50} au variat între 9,44 mg/mL (mierea de hrișcă) - 135,72 mg/mL (mierea de salcâm lași).



*codificările sunt indicate în tabelul 6.1.

Figura 7.3. Valorile IC_{50} în probele de miere analizate

7.2.4. Concluzii parțiale

Conținutul total de polifenoli la probele de miere de albine analizate a prezentat valori între 26,73 mg EAG/100g și 264,17 mg EAG/100g. În ceea ce privește procentul de inhibiție a radicalului liber DPPH, mierea de hrișcă s-a remarcat față de celelalte probe (40,90%). Aceeași situație a fost înregistrată și în cazul conținutului de flavonoide și polifenoli. Rezultatele acestui studiu au demonstrat că probele de miere analizate reprezintă o bună sursă de antioxidanți. Mierile de mană s-au diferențiat de celelalte probe de miere. Variația activității antioxidante a probelor de miere analizate s-au datorat originii botanice și geografice diferite.

8. Analiza prin spectrometrie FT-IR a mierii de albine

În vederea îmbunătățirii metodelor analitice pentru controlul calității mierii, s-a considerat necesară dezvoltarea unor metode simple și precise pentru analize de rutină a mierii (Jandrić și colab., 2015). În acest context, spectroscopia în infraroșu cu transformare Fourier (FT-IR) s-a dovedit o metodă utilă (Kelly și colab., 2006; Boffo și colab., 2012) pentru a evalua diferiți constituenți alimentari, în special atunci când este folosită în combinație cu metode chemometrice multivariate, îmbunătățind astfel viteza de analiză, și implicit nu este consumatoare de timp și nici costisitoare, prin utilizare de reactivi scumpi (Anjos și colab., 2015; Kasprzyk și colab., 2018).

8.1. Materiale și metode

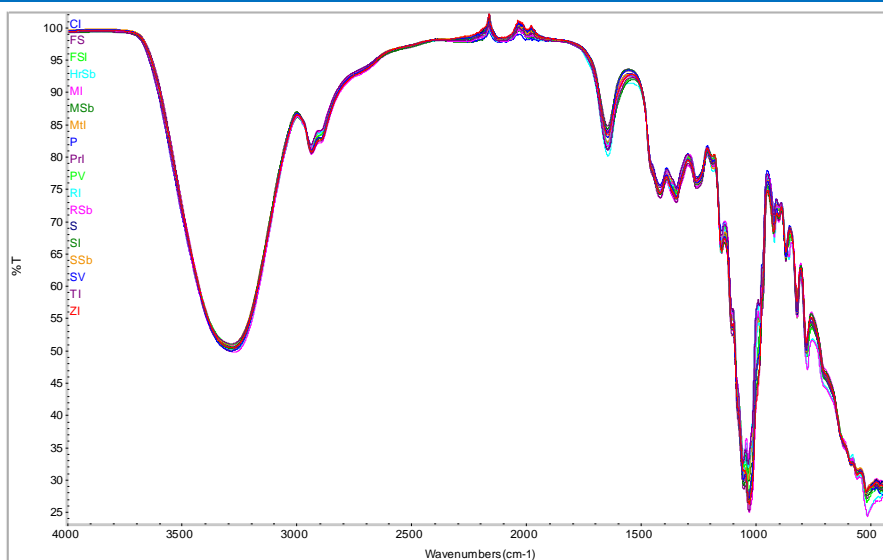
Spectrele pentru fiecare probă au fost obținute utilizând un spectrofotometru *Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR*. Probele au fost analizate utilizând tehnica ATR (reflexie totală atenuată), cu celulă echipată cu un cristal de diamant. Spectrele s-au înregistrat de la 4000 cm^{-1} la 400 cm^{-1} , cu o rezoluție de 4 cm^{-1} . Colectarea datelor a fost efectuată cu ajutorul software-ului Omnic 9.2 (*Nicolet iS50*). Pentru interpretarea rezultatelor s-au avut în vedere frecvențele caracteristice ale grupărilor funcționale din compușii organici prezenți în mierea de albine, preluate din literatura de specialitate.

8.2. Rezultate și discuții

În spectrele probelor de miere s-au identificat benzile caracteristice moleculelor de apă la 3280 cm^{-1} (legături OH) și 1641 cm^{-1} (deformații OH) (Kasprzyk și colab., 2018). Banda de la 2932 cm^{-1} a fost atribuită conform Tewari și Irudayaraj (2004) și Gallardo-Velazquez și colab., 2009 legăturilor C – H din acizii carboxilici și NH_3 din aminoacizii liberi. Acești compuși se regăsesc în miere în concentrații mici. Benzile din intervalul 1500 - 750 cm^{-1} reprezintă regiunea caracteristică componentelor importante din miere, fiind de asemenea, cea mai potrivită regiune pentru a cuantifica conținutul de zahăr și de acizi organici din miere. Zaharoza, glucoza și fructoza prezintă benzi caracteristice în regiunea cuprinsă între 1500 și 900 cm^{-1} (Wang și colab., 2010).

Conform literaturii de specialitate, următoarele peak-uri sunt importante pentru caracterizarea zaharidelor (Anjos și colab., 2015; Sivakesava și Irudayaraj, 2001):

- peak-ul de la 918 cm^{-1} corespunde legăturilor C – H din carbohidrați;
- peak-urile de la 1043 cm^{-1} și 1254 cm^{-1} corespund legăturilor C – O din grupările C – OH precum și legăturile C – C din structura carbohidraților;
- peak-ul de la 1100 cm^{-1} corespunde legăturilor C – O din C-O-C;
- peak-ul de la 1321 cm^{-1} este caracteristic legăturilor O – H din grupările C – OH;
- peak-ul de la 1411 cm^{-1} reprezintă o combinație a legăturilor O – H din C – OH și a legăturilor C – H din alchene.



*codificările sunt indicate în tabelul 6.1.

Figura 8.1. Suprapunerea spectrelor ATR – FTIR ale tuturor probelor de miere analizate (18), înregistrate de la 4000 cm^{-1} la 400 cm^{-1}

8.3. Concluzii parțiale

Pe baza analizei frecvențelor de absorbție IR din spectrele ATR-FTIR ale probelor de miere analizate, înregistrate de la 4000 cm^{-1} la 400 cm^{-1} , s-a observat că benzile de la 1413 cm^{-1} , 1343 cm^{-1} , 1254 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} și 918 cm^{-1} sunt specifice grupărilor din structura carbohidraților. Benzile din regiunea $1500 - 750\text{ cm}^{-1}$ reprezintă regiunea de absorbție IR a majorității componentelor principale din miere, fiind utilă în cuantificarea zaharozii și acizilor organici din miere. Zaharoza, glucoza și fructoza prezintă benzi caracteristice în regiunea cuprinsă între 1500 și 900 cm^{-1} (1413 cm^{-1} , 1343 cm^{-1} , 1254 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 918 cm^{-1}). De asemenea, în spectrele probelor de miere s-au identificat benzile caracteristice moleculelor de apă la 3280 cm^{-1} și 1641 cm^{-1} .

9. Comportamentul reologic al mierii de albine

Studiile asupra comportamentelor reologice ale mierii de albine, ca de altfel și asupra altor alimente-fluide, sunt importante având în vedere operațiunile tehnologice, precum: manipularea, depozitarea, prelucrarea, controlul calității și analiza senzorială (Yoo 2004; Yanniotis și colab., 2006). Mai mult decât atât reologia mierii a fost corelată cu compoziția chimică a acesteia (Gómez-Díaz și colab. 2009). Este de înțeles faptul că mierea de albine, în forma sa lichidă, prezintă un comportament Newtonian.

9.1. Materiale și metode

Proprietățile reologice au fost studiate cu ajutorul reometrului AR 2000ex (TA Instruments, Ltd.). Datele experimentale au fost obținute cu ajutorul programului de calcul TA Data Analysis software V4.8.3.

Testele reometrice aplicate au fost:

a. forfecare dinamică oscilatorie cu variație de tensiune (*oscilatory stress sweep*);

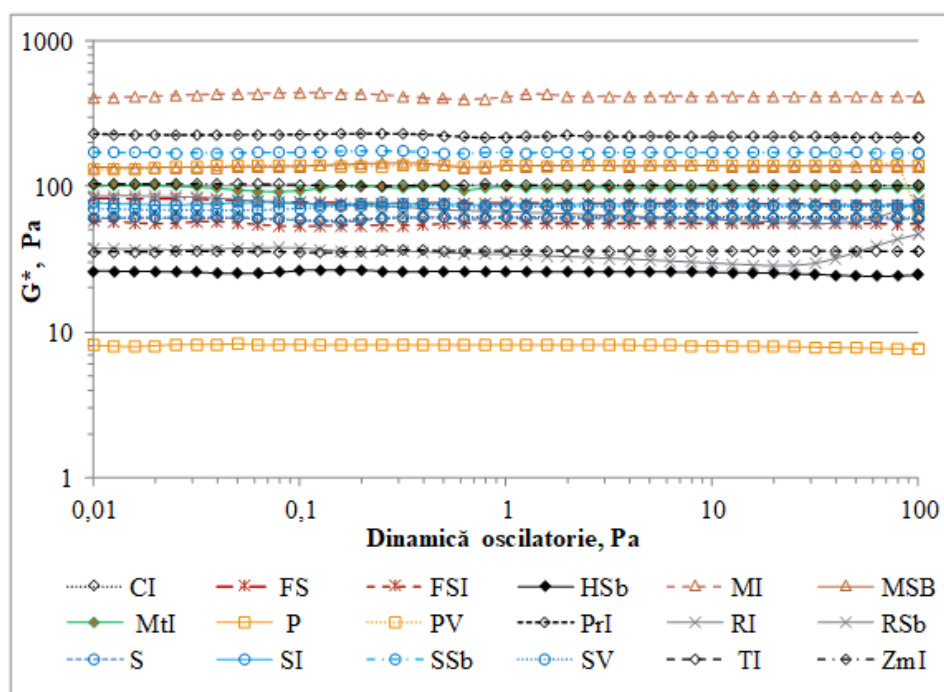
b. forfecare dinamică oscilatorie în regim constant de tensiune (*time sweep*);

c. curgere forțată prin forfecare în treaptă (*stepped flow*).

În scopul determinării unor parametri reologici precum și pentru a cuantifica fenomenul de tixotropie, datele obținute au fost analizate cu ajutorul a două modele matematice: *Newtonian* și *Herschel-Bulkley*.

9.2. Rezultate și discuții

Comportamentul reologic al probelor de miere analizate în timpul testărilor dinamice oscilatorii cu creștere de tensiune (*stress sweep*), a fost reprezentat grafic în Figura 9.1. ca evoluție a modulului complex G^* .

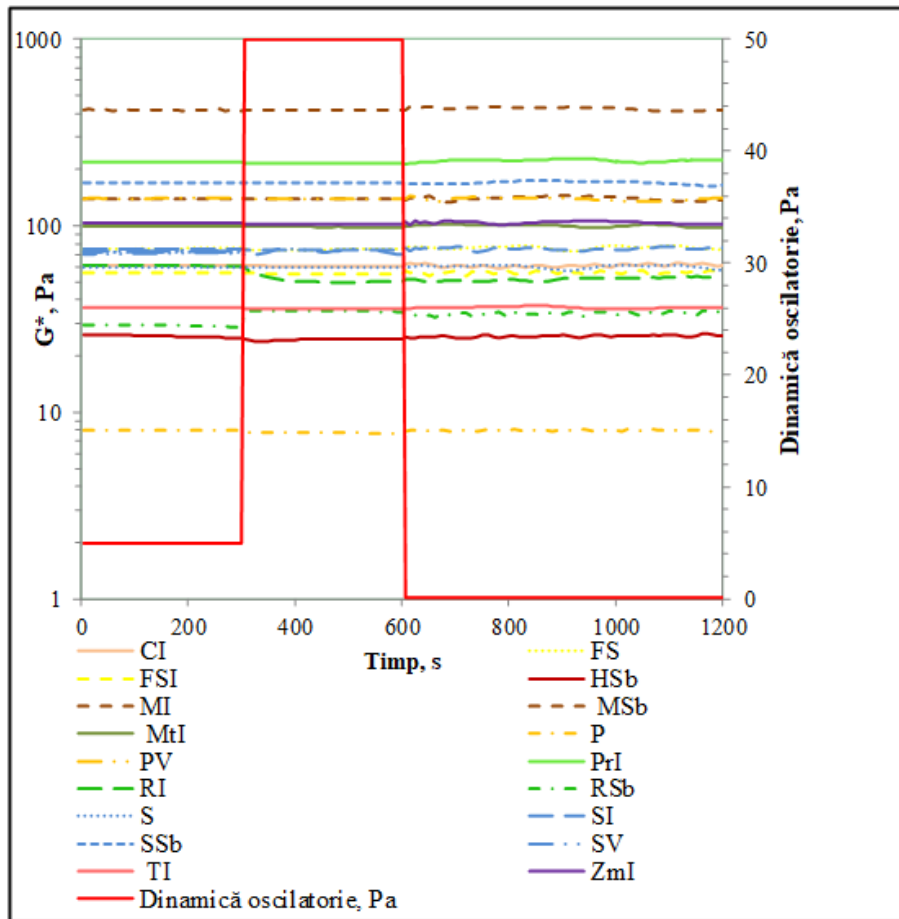


*codificările sunt indicate în tabelul 6.1.

Figura 9.1. Comportamentul reologic al probelor de miere analizate în timpul testărilor dinamice oscilatorii cu creștere de tensiune

Au fost înregistrate valori ale parametrului G^* între 7,66 și 434,65 Pa, rămânând constante pe tot domeniul de tensiune aplicat pentru majoritatea probelor de miere, ceea ce demonstrează caracterul Newtonian al acestora. Probele de miere de rapiță Sibiu și polifloră Vâlcea, ambele cristalizate, au înregistrat însă o creștere a modulului G^* odată cu creșterea tensiunii.

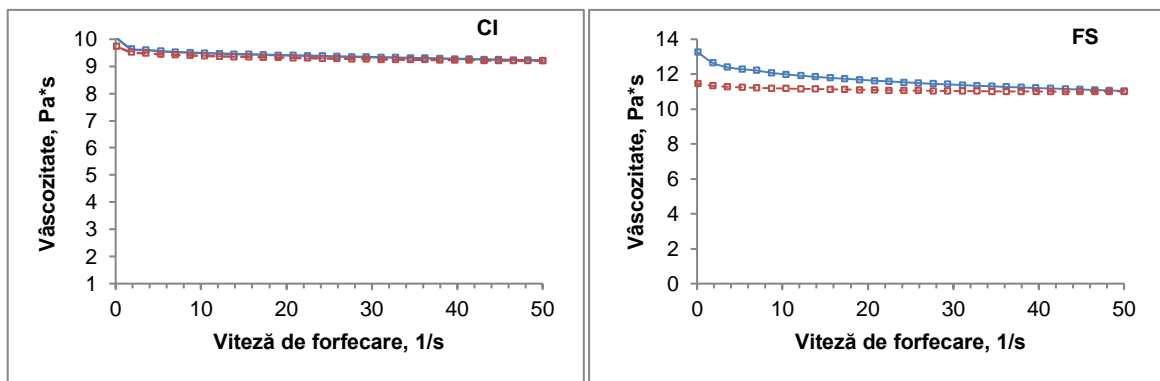
În timpul testului de forfecare dinamică oscilatorie în regim constant de tensiune (*time sweep*), la aplicarea unei tensiuni de 50 Pa, probele de miere au prezentat un comportament Newtonian, în timp ce după descărcare, valorile G^* au prezentat o ușoară creștere a forțelor acumulate anterior de probă, totuși aceste diferențe au fost ne semnificative din punct de vedere statistic ($p > 0,05$), confirmând caracterul Newtonian al mierilor testate.

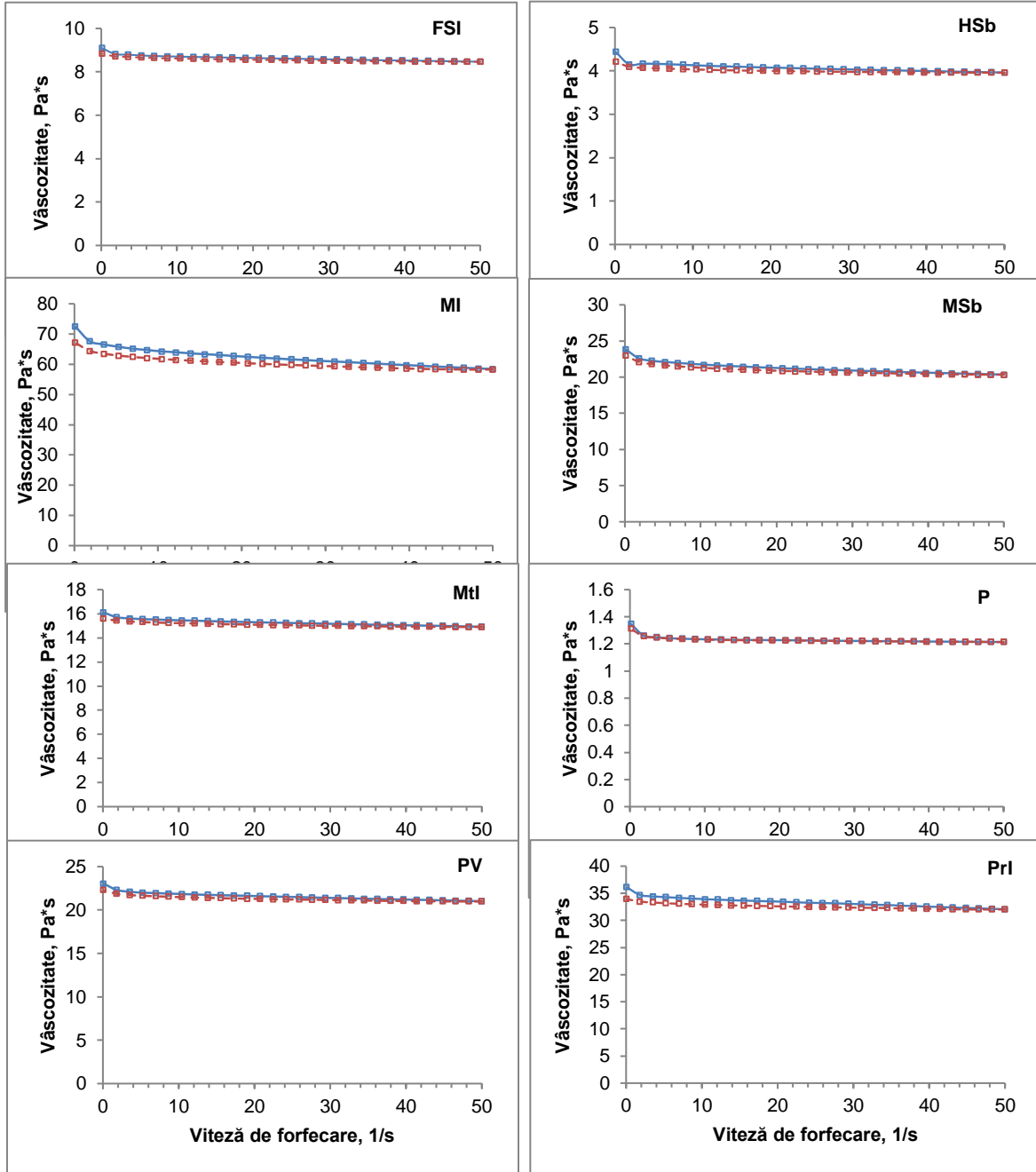


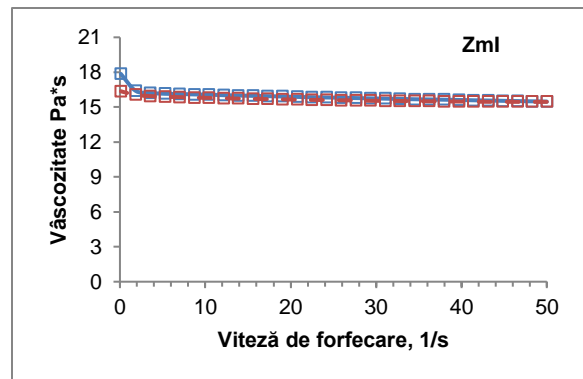
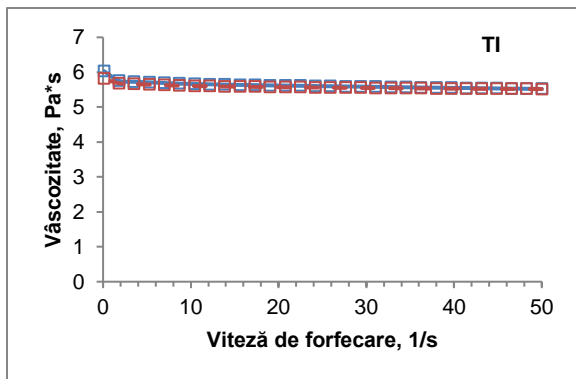
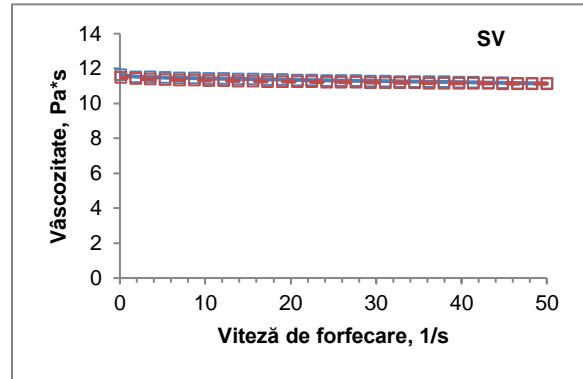
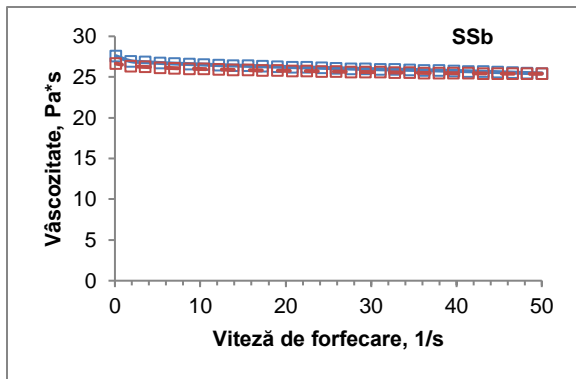
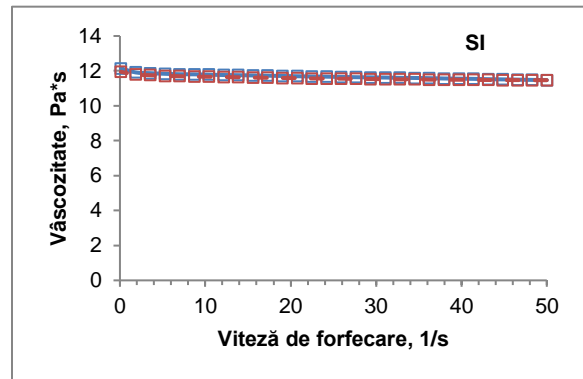
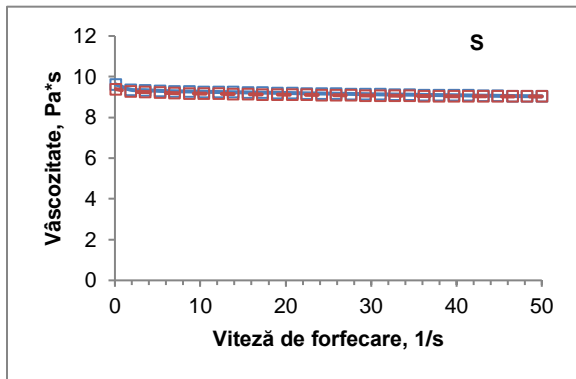
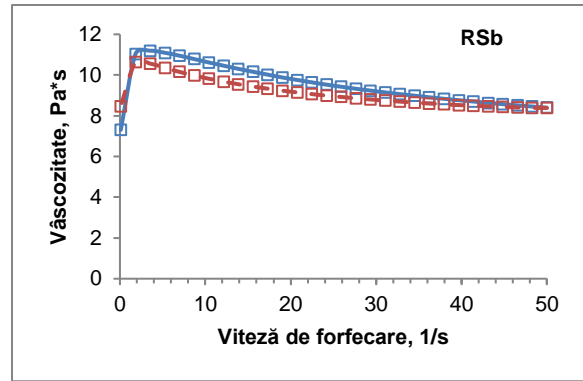
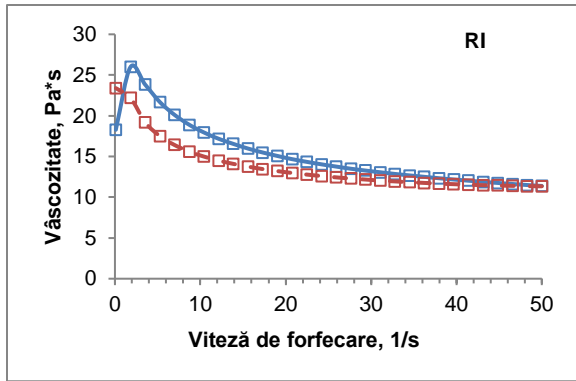
*codificările sunt indicate în tabelul 6.1.

Figura 9.2. Comportamentul reologic al probelor în timpul testului de forfecare dinamică oscilatorie în regim constant de tensiune

Comportamentul reologic al probelor în timpul curgerii forțate a fost reprezentat în figura 9.3 ca variația vâscozității dinamice în funcție de viteza de forfecare.







În ceea ce privește curba de curgere la mierile de rapiță s-a observat fenomenul de tixotropie cu o valoare a ariei de histerezis de 443,5 Pa/s (rapiță Sibiu) și 1276,25 Pa/s (rapiță Iași) (Tabelul 9.1).

Datele obținute au arătat valori diferite ale vâscozității. Cea mai mare vâscozitate s-a înregistrat la mierea de mană Iași (78,33 Pa*s) și la mierea de primăvară (39,45 Pa*s), la polul opus fiind mierea de castan, hrișcă, tei, floarea soarelui, rapiță și salcâm.

În urma aplicării modelului matematic Herschel-Bulkley s-a identificat prezența celui mai mic prag de curgere la proba de rapiță Iași (Tabelul 9.1). Prin compararea rezultatelor obținute de la cele două modele matematice aplicate: Newtonian (tabelul 9.2) și Herschel-Bulkley (tabelul 9.1), modelul Herschel-Bulkley s-a dovedit a fi cel mai potrivit pentru curbele de curgere în acest studiu.

Tabel 9.1. Modelul matematic Herschel-Bulkley aplicat la probele de miere analizate

Tip miere	Model matematic								
	Herschel-Bulkley								
	Curba de urcare				Curba de întoarcere				Tixotropie, Pa/s
Prag de curgere, Pa	Vâscozitatea, Pa*s	Index de curgere	Eroare	Prag de curgere, Pa	Vâscozitatea, Pa*s	Index de curgere	Eroare		
CI	ND	10,15±0,08 ^{c,d,e,f}	0,98±0,00 ^a	0,63±0,01	ND	9,66±0,07 ^l	0,99±0,00 ^a	0,28±0,02	75,38±12,47 ^b
FS	ND	13,97±2,47 ^{c,d,e,f}	0,94±0,04 ^{a,b}	1,13±0,48	0,15±0,02 ^b	11,38±0,01 ^k	0,99±0,00 ^a	0,77±0,33	406,15±311,62 ^b
FSI	ND	9,20±0,08 ^{d,e,f}	0,98±0,00 ^a	0,77±0,16	0,11±0,00 ^b	8,84±0,02 ^m	0,99±0,00 ^a	0,34±0,05	64,36±1,22 ^b
HSb	0,02±0,00 ^b	4,43±0,23 ^{e,f}	0,97±0,01 ^{a,b}	1,14±0,34	0,06±0,00 ^b	4,13±0,01 ^o	0,99±0,00 ^a	0,25±0,07	57,99±34,80 ^b
MI	ND	78,33±5,08 ^a	0,93±0,01 ^{a,b}	2,57±0,45	ND	68,88±0,00 ^a	0,96±0,00 ^c	0,91±0,01	1756,50±202,94 ^a
MSb	ND	24,93±0,30 ^{b,c,d}	0,95±0,00 ^{a,b}	0,97±0,01	ND	22,81±0,25 ^d	0,97±0,00 ^b	0,42±0,05	294,55±34,58 ^b
Mtl	ND	16,58±0,44 ^{c,d,e,f}	0,97±0,00 ^a	0,93±0,26	0,22±0,02 ^b	15,67±0,11 ^h	0,99±0,00 ^a	0,36±0,01	171,65±10,96 ^b
P	0,03±0,00 ^b	1,26±0,00 ^f	0,99±0,00 ^a	0,38±0,04	0,03±0,00 ^b	1,26±0,01 ^p	0,99±0,00 ^a	0,36±0,08	ND
PV	0,39±0,07 ^a	23,33±0,01 ^{b,c,d,e}	0,97±0,00 ^a	1,21±0,10	0,35±0,00 ^b	22,23±0,08 ^e	0,99±0,00 ^a	0,43±0,04	263,10±3,39 ^b
PrI	ND	39,45±0,76 ^b	0,95±0,00 ^{a,b}	1,91±0,13	0,53±0,03 ^b	34,42±0,10 ^b	0,98±0,00 ^a	0,68±0,09	687,75±58,05 ^{a,b}
TI	ND	5,95±0,07 ^{d,e,f}	0,98±0,00 ^a	0,50±0,04	0,08±0,00 ^b	5,72±0,03 ⁿ	0,99±0,00 ^a	0,21±0,01	33,91±5,03
RI	ND	39,37±18,94 ^b	0,70±0,12 ^c	1,64±0,84	6,59±1,32 ^a	20,26±0,06 ^f	0,85±0,01 ^e	4,96±0,96	1276,25±1169,20 ^{a,b}
RSb	ND	15,54±3,03 ^{c,d,e,f}	0,85±0,04 ^b	5,43±2,04	ND	12,59±0,10 ⁱ	0,90±0,01 ^d	1,60±0,50	443,95±348,25 ^b
S	ND	9,85±0,00 ^{c,d,e,f}	0,98±0,00 ^a	0,74±0,21	0,11±0,01 ^b	9,51±0,18 ^l	0,99±0,00 ^a	0,31±0,03	62,27±7,59 ^b
SI	ND	12,47±0,18 ^{c,d,e,f}	0,98±0,00 ^a	0,87±0,2	0,14±0,00 ^b	11,95±0,01 ^j	0,99±0,00 ^a	0,29±0,00	93,85±3,08 ^b
SSb	0,39±0,05 ^a	28,54±0,25 ^{b,c}	0,97±0,00 ^{a,b}	1,65±0,04	0,37±0,03 ^b	26,89±0,18 ^c	0,99±0,00 ^a	0,41±0,04	398,15±13,08 ^b
SV	ND	12,09±0,13 ^{c,d,e,f}	0,98±0,00 ^a	0,84±0,24	0,11±0,00 ^b	11,60±0,00 ^{j,k}	0,99±0,00 ^a	0,31±0,02	92,49±5,18 ^b
Zml	ND	17,56±0,28 ^{c,d,e,f}	0,97±0,00 ^{a,b}	0,88±0,12	0,25±0,01 ^l	16,27±0,03 ^g	0,99±0,00 ^a	0,41±0,01	198,35±45,33 ^b

*codificările sunt indicate în tabelul 6.1.

Literale diferite din coloană indică diferențe semnificative, P <0,05.

Tabel 9.2. Modelul matematic Newtonian aplicat la probele de miere analizate

Tip miere	Model matematic				
	Newtonian				
	Curba de urcare		Curba de întoarcere		Tixotropie, Pa/s
	Vâscozitatea, Pa*s	Eroare	Vâscozitatea, Pa*s	Eroare	
CI	9,29 ±0,03 ^h	4,22±0,28	9,24±0,02 ^j	2,55±0,05	75,38±12,47 ^b
FS	11,26±0,29 ^g	11,56±7,78	11,03±0,13 ⁱ	2,08±0,43	406,15±311,62 ^b
FS I	8,53±0,03 ^h	4,01±0,06	8,49±0,03 ^k	2,41±0,01	64,36±1,22 ^b
HSb	4,01±0,03 ^j	5,86±2,59	3,97±0,01 ^m	2,35±0,00	57,99±34,80 ^b
MI	59,99±0,31 ^a	14,42±0,96	58,87±0,20 ^a	8,291±0,08	1756,50±202,94 ^a
MSb	20,70±0,06 ^d	9,25±0,46	20,51±0,06 ^e	6,09±0,20	294,55±34,58 ^b
Mt I	15,07±0,10 ^e	5,06±0,21	14,96±0,08 ^g	2,75±0,01	171,65±10,96 ^b
P	1,22±0,00 ^k	2,27±0,18	1,22±0,00 ⁿ	2,023±0,04	ND
PV	21,25±0,02 ^d	5,67±0,02	21,08±0,02 ^d	3,21±0,14	263,10±3,39 ^b
PrI	32,62±0,10 ^b	8,76±0,72	32,19±0,07 ^b	4,01±0,03	687,75±58,05 ^{a,b}
TI	5,54±0,03 ⁱ	3,46±0,32	5,52±0,02 ^l	2,13±0,04	33,91±5,03 ^b
RI	12,54±0,98 ^f	70,16±31,30	11,85±0,40 ^h	39,24±1,05	1276,25±1169,20 ^{a,b}
RSb	8,89±0,33 ^h	34,91±11,87	8,62±0,15 ^k	21,72±0,27	443,95±348,25 ^b
S	9,22±0,17 ^h	3,46±0,03	9,17±0,17 ⁱ	2,19±0,03	62,27±7,59 ^{a,b}
SI	11,57±0,01 ^{f,g}	3,94±0,03	11,51±0,01 ^{h,i}	2,28±0,03	93,85±3,08 ^b
SSb	25,78±0,11 ^c	6,20±0,30	25,52±0,10 ^c	3,13±0,17	398,15±13,08 ^b
SV	11,23±0,00 ^g	3,83±0,16	11,17±0,00 ⁱ	2,25±0,01	92,49±5,18 ^b
Zml	15,64±0,01 ^e	54,52±0,64	15,51±0,01 ^f	2,89±0,04	198,35±45,33 ^b

*codificările sunt indicate în tabelul 6.1.

Literele diferite din coloană indică diferențe semnificative, P <0,05.

9.3. Concluzii parțiale

Testele reometrice aplicate probelor de miere de albine au fost: forfecarea dinamică oscilatorie cu variație de tensiune (*oscilatory stress sweep*), forfecarea dinamică oscilatorie în regim constant de tensiune (*time sweep*) și curgerea forțată prin forfecare în treaptă (*stepped flow*).

Parametrul G^* a prezentat valori cuprinse între 7,66 și 434,65 Pa, rămânând constante pe tot domeniul de tensiune aplicat pentru majoritatea probelor de miere, ceea ce a demonstrat caracterul Newtonian al acestora. Probele de miere de rapiță Sibiu și polifloră Vâlcea, ambele cristalizate, au înregistrat însă o creștere a modulului G^* odată cu creșterea tensiunii.

La mierile de rapiță, s-a observat fenomenul de tixotropie cu o valoare a ariei de histerezis de 443,5 Pa/s (rapiță Sibiu) și 1276,25 Pa/s (rapiță Iași).

Modelul Herschel-Bulkley s-a dovedit a fi modelul ce definește cel mai bine comportamentul reologic al probelor de miere studiate.

Probele de miere au prezentat un comportament Newtonian la aplicarea unor viteze de forfecare ridicate, mai mari de 15 - 20 rot/s .

10. Determinarea reziduurilor de fungicide din mierea de albine

Contaminarea agricolă cu pesticide și antibiotice este o problemă complexă, care trebuie abordată multilateral. Pe de o parte vorbim de contaminarea solului ce poate conduce la contaminarea culturilor și a pânzei freactice, iar pe de altă parte despre contaminarea produselor animale datorată consumului de hrană contaminată. Mierea de albine, un produs consumat pe scară largă atât ca aliment dar și ca medicament, poate duce la pericole grave pentru sănătate prin contaminare. Mierea și alte produse apicole sunt poluate de pesticide, metale grele, bacterii și materiale radioactive. Reziduurile de pesticide pot genera mutații genetice și degradarea celulară, iar prezența antibioticelor ar putea crește patogenii rezistenți la om sau la animale (Al-Waili și colab., 2012).

Obiectivul prezentului studiu a vizat investigarea prezenței compușilor azolici și a reziduurilor de fungicide din diferite tipuri de miere din România, cu origini botanice și geografice diferite.

10.1. Materiale și metode

Pentru determinarea reziduurilor de fungicide au fost selectați 25 de compuși țintă dintre care 24 de compuși azolici și fungicide și amitraz - care este utilizat în mod obișnuit ca acaricid nesistemic și insecticid în apicultură.

Toate standardele utilizate au fost procurate de la Sigma-Aldrich (Germania). Restul solvenților: metanol, acetonitril, acid formic (98%), Tris (hidroximetil) aminometan, acid acetic, acetat de amoniu, amoniac și apă ultrapură au fost achiziționate de la Merck (România). Toți reactivii au prezentat grade de puritate analitică ridicată.

Standardele utilizate au fost achiziționate de la Sigma-Aldrich (Germania). Restul solvenților: metanol, acetonitril, acid formic (98%), Tris (hidroximetil) aminometan, acid acetic, acetat de amoniu, amoniac și apă ultrapură au fost procurate de la Merck (România). Toți reactivii au prezentat grade de puritate analitică ridicată.

Tabelul 10.1. Condițiile de lucru pentru extracție și analiza instrumentală

Pregătirea probelor	Analiza LC-MS
1,5 g miere este dizolvată în 15 mL apă ultrapură caldă Filtrare (150nm filter)	Q-Exactive Orbitrap cuplat cu cromatograful U-HPLC
Ajustare pH la 8,5 (soluție Tris 0,2 M)	Ion source - HESI (Heated Electrospray)
SPE - Strata X, 200 mg, 6 mL ⁻¹	Achiziția full scan m/z 130 – 1000 Rezoluție în full scan 70 000 FWHM Rezoluție în analiza MS-MS 17500 FWHM
Preconționare: 6 mL metanol urmat de 6 mL apă	Coloană Accucore C ₁₈ , 150 x 2.1 mm, 2.6 μm)
Spălare: 6 mL apă, urmat de 6 mL metanol/apă 20%	Faze mobile: Eluent A: 100 μL/L de acid formic în H ₂ O Eluent B: 100 μL/L de acid formic în MeOH
Eluare: 6 mL metanol	Flow: 400 μL/min
Evaporare	

Reconstituire - 50 µL MeOH și 200 µL H₂O

Validarea metodei cantitative a fost bazată pe criteriile descrise în [Decizia Europeană 2002/657/CE](#) și [SANTE/11813/2017](#). Pentru confirmarea identității s-au aplicat criteriilor descrise în [UE 2002/657/CE](#), incluzând detectarea a cel puțin trei fragmente ionice.

Analiza componentelor principale (PCA) a fost efectuată pentru matricea formată din 18 probe de miere și 11 reziduuri de pesticide țintă, în timp ce scăderea maximă a variației reziduale a fost considerată drept criterii în selectarea numărului relevant de componente.

Tabelul 10.2. Caracteristicile compușilor țintă

Compus	Clasa	MRL* µg/kg	Formula moleculară	Rt (min)	Masa exactă	Ionii monitorizați (m/z)
Tiabendazol	Benzimidazol	50	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	4,02	201,0361	202,0434 [M+H] ⁺
Flubendazol	Benzimidazol	-	C ₁₆ H ₁₂ FN ₃ O ₃	6,81	313,0863	314,0936 [M+H] ⁺
Carbendazim	Benzimidazol	1000	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	3,80	191,0695	192,0768 [M+H] ⁺
Griseofulvin	Inhibitor mitotic	-	C ₁₇ H ₁₇ ClO ₆	6,68	352,0714	353,0787 [M+H] ⁺
Enilconazol (imazalil)	Antifungic azol	50	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	5,95	296,0483	297,0556 [M+H] ⁺
Epoconazol	Antifungic triazol	50	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	8,34	329,0731	330,0804 [M+H] ⁺
Flutriafol	Antifungic triazol	50	C ₁₆ H ₁₃ F ₂ N ₃ O	6,73	301,1027	302,1100 [M+H] ⁺
Miclobutanil	Antifungic triazol	50	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄	8,01	288,1142	289,1215 [M+H] ⁺
Difenoconazol	Antifungic conazol	50	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	9,31	405,0647	406,0720 [M+H] ⁺
Hexaconazol	Antifungic conazol	-	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	9,05	313,0749	314,0822 [M+H] ⁺
Penconazol	Antifungic conazol	50	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃	8,75	283,0643	284,0716 [M+H] ⁺
Propiconazol	Antifungic conazol	50	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	8,89	341,0698	342,0771 [M+H] ⁺
Paclobutrazol	Antifungic conazol	-	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O	7,81	293,1295	294,1368 [M+H] ⁺
Prochloraz	Antifungic conazol	-	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂	8,83	375,0308	376,0381 [M+H] ⁺
Tebuconazol	Antifungic conazol	50	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	8,81	307,1451	308,1524 [M+H] ⁺
Bromuconazol	Antifungic conazol	-	C ₁₃ H ₁₂ BrCl ₂ N ₃ O	8,66	374,9541	375,9614 [M+H] ⁺
Ciproconazol	Antifungic conazol	50	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	8,14	291,1138	292,1211 [M+H] ⁺
Fluquinconazol	Antifungic conazol	20	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ FN ₃ O	8,15	375,0090	376,0163 [M+H] ⁺
Flusilazol	Antifungic conazol	50	C ₁₆ H ₁₅ F ₂ N ₃ Si	8,57	315,1003	316,1076 [M+H] ⁺
Metconazol	Antifungic conazol	50	C ₁₇ H ₂₂ ClN ₃ O	9,05	319,1451	320,1524 [M+H] ⁺
Protioconazol	Antifungic conazol	50	C ₁₄ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ OS	9,02	343,0313	344,0386 [M+H] ⁺
Triticonazol	Antifungic conazol	10	C ₁₇ H ₂₀ ClN ₃ O	8,25	317,1295	318,1367 [M+H] ⁺
Fenbuconazol	Antifungic conazol	50	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₄	8,47	336,1142	337,1215 [M+H] ⁺
Metalaxil	Fenilamida	50	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	6,81	279,1471	280,1544 [M+H] ⁺
Amitraz	Insecticid	20	C ₁₉ H ₂₃ N ₃	3,77	239,1892	294,1970 [M+H] ⁺

10.2. Rezultate și discuții

Întrucât mierea de albine prezintă o compoziție complexă, unul din obiectivele principale ale studiului a fost dezvoltarea unei metode de extracție care să reducă interferențele matricei și să crească sensibilitatea procesului de detecție. A fost comparată extracția asistată cu ultrasunete cu un amestec de diclormetan: acetat de etil (1:3), cu metoda SPE. Metoda SPE a prezentat cele mai bune recuperări pentru analiții selectați, astfel a fost aplicată în prezentul studiu pe probele de miere de albine.

Metoda propusă a permis detectarea și cuantificarea simultană a tuturor compușilor țintă cu recuperare acceptabile, LOD mai mică decât $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ pentru toți compușii țintă și LOQ cu $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ pentru majoritatea analiților, cu excepția flubendazolului și a griseofulvinului. Compușii țintă au fost detectați în probele de miere în modul de ionizare ESI (+).

Limitele de detecție (LOD) au fost mai mici de $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ pentru toți compușii ceea ce indică o bună sensibilitate a metodei. De asemeni și limitele de cuantificare (LC) au fost mai mici de $15 \mu\text{g kg}^{-1}$ și sub limita maximă reziduală pentru toți analiții, astfel metoda analitică poate fi considerată adecvată pentru cuantificarea reziduurilor de pesticide din mierea de albine.

Tabelul 10.3. Parametrii de validare pentru extracția SPE în combinație cu analiza LC-HRMS

Compușii selectați pentru metoda dezvoltată	LOD $\mu\text{g kg}^{-1}$	LOQ $\mu\text{g kg}^{-1}$	R ²	Recupe-rarea %	RSD (%)	Efectul matricii (%)	Media Appm	SD Appm
Tiabendazol	1,05	3,2	0,978	99	12,5	-13,20	0,75	1,65
Flubendazol	4,60	13,2	0,977	87	15,7	-11,40	0,80	0,86
Carbendazim	1,70	5,2	0,980	110	6,2	+16,20	0,23	0,63
Griseofulvin	4,20	12,6	0,986	80	5,3	-5,50	0,30	0,75
Enilconazol (imazalil)	0,80	2,4	0,990	94	4,8	-17,10	0,54	0,39
Epoconazol	1,40	4,2	0,994	102	6,9	+11,20	0,56	0,53
Flutriafol	2,80	8,3	0,985	85	12,7	-0,16	0,80	0,47
Miclobutanil	1,80	5,2	0,992	92	7,2	-30,10	0,95	0,32
Difenoconazol	2,90	8,8	0,972	65	16,2	-5,40	0,25	0,57
Hexaconazol	0,80	2,1	0,988	97	7,4	+18,70	0,51	0,59
Penconazol	0,80	2,5	0,990	100	6,2	+23,50	0,30	1,74
Propiconazol	0,60	1,5	0,992	99	8,1	+19,70	0,23	0,23
Paclobutrazol	2,90	8,6	0,986	88	9,2	-1,80	0,70	0,64
Prochloraz	3,06	9,2	0,982	95	5,2	-4,80	0,35	0,55
Tebuconazol	0,90	2,7	0,989	105	10,1	+16,40	0,41	0,32
Bromuconazol	1,30	3,9	0,994	92	4,1	-55,00	1,02	0,77
Ciproconazol	0,60	1,7	0,990	89	12,7	-11,80	1,11	0,41
Fluconazol	1,00	2,9	0,999	86	11,9	-10,30	0,41	0,52
Flusilazol	0,93	2,7	0,993	101	2,8	+23,80	0,12	0,45
Metconazol	1,80	5,4	0,990	104	9,1	+28,20	0,51	0,37
Protioconazol	2,20	6,5	0,984	66	15,1	-30,40	0,87	0,85
Triticonazol	1,90	5,8	0,987	88	6,2	+3,10	0,75	1,35
Fenbuconazol	1,60	5,0	0,991	109	4,8	+26,40	0,82	0,50
Metalaxil	0,60	1,8	0,990	80	5,1	-7,20	0,18	0,23
Amitraz	1,30	4,0	0,987	85	4,8	-9,10	0,60	0,36

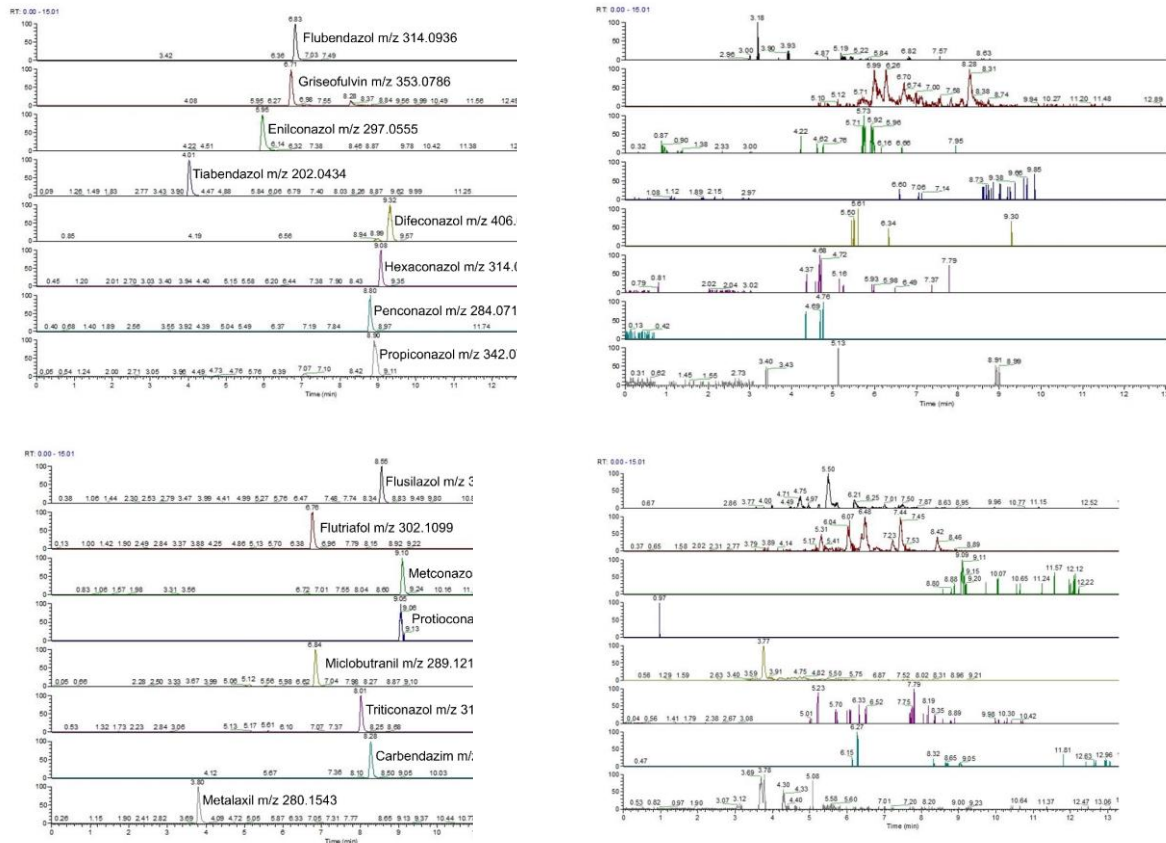


Figura 10.1. Cromatogramele compușilor selectați din probele de miere fortificate, la o concentrație de $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ comparativ cu cromatogramele probei martor.

Nu au fost observate interferențe

Au fost monitorizate tranzițiile a cel puțin trei fragmente ionice (Tabelul 10.4.).

Tabelul 10.4. Ioni folosiți pentru confirmarea LC-MS/MS cu Q-Exactive Orbitrap în modul de fragmentare a ionilor țintă (t-MS2). Energia de coliziune a fost stabilită la 45 eV

Compus	Masa exactă calculată a ionului precursor	Tranzițiile utilizate pentru confirmare m/z			
	[M+H] ⁺	1	2	3	4
Carbendazim	192,0768	161,05428	160,0507	132,0557	127,9560
Enilconazol	297,0550	255,0099	200,9869	158,9765	109,0764
Metalaxil	280,1544	220,13321	192,1385	160,1123	148,1121
Tiabendazol	202,0434	176,03528	175,0325	158,07129	131,0603
Ciproconazol	292,1211	237,1008	234,0648	201,0801	177,0468
Hexaconazol	314,0821	245,04579	184,9919	158,9763	125,0154
Penconazol	284,0715	172,99202	160,9732	158,9754	70,04073
Propiconazol	342,0770	204,9816	186,9711	158,9762	69,0706
Tebuconazol	308,1524	249,0782	179,0613	125,0153	139,0308
Metconazol	320,1524	177,04636	163,0308	139,0308	107,0858
Flusilazol	316,1076	187,0587	185,0762	165,0701	171,04359

Datele obținute privind compuşii detectați, concentrația și distribuția reziduurilor în probele de miere investigate sunt rezumate în tabelul 10.5..

În 15 probe (83%) au fost identificați și cuantificați 11 compuşii (44%), compuşii azolici și fungicide, precum carbendazim, imazalil, hexaconazol, penconazol, tebuconazol, flusilazol, tiabendazol, ciproconazol, metconazol, propiconazol și metalaxil. Enilconazol (imazalil) a fost cel mai des întâlnit în 14 probe de miere de albine, urmat de metalaxil în 6 probe, penconazol și propiconazol în 5 probe, hexaconazol și tebuconazol în 4 probe. Fungicidele: flusilazol, carbendazim, tiabendazol și ciproconazol au fost cel mai puțin frecvente în probele de miere de albine.

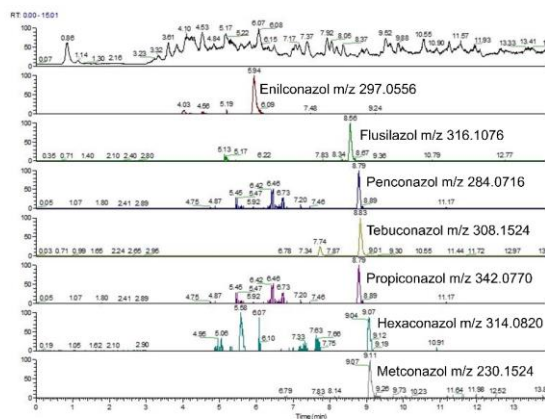


Figura 10.2. Cromatogramele HRMS ale reziduurilor de pesticide detectate în proba de miere de rapiță colectată din Iași. Cromatogramele au fost extrase din TIC folosind o fereastră de 10 ppm.

Reziduurile de pesticide au variat între 1.7-7.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$, cu mult sub limita maximă reziduală. Cantități mai mici de reziduu de flusilazol au putut fi cuantificate în probele de miere analizate cu valori ale limitei de cuantificare de 2.8 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Rezultatele obținute din analiza componentelor principale sunt prezentate în figura 10.3.. Componenta principală PC2 explică 29% din variația totală. Carbendazim a fost cel mai des întâlnit în mierea de floarea-soarelui din regiunea Moldovei (Galați și Iași) (Figura 10.3.).

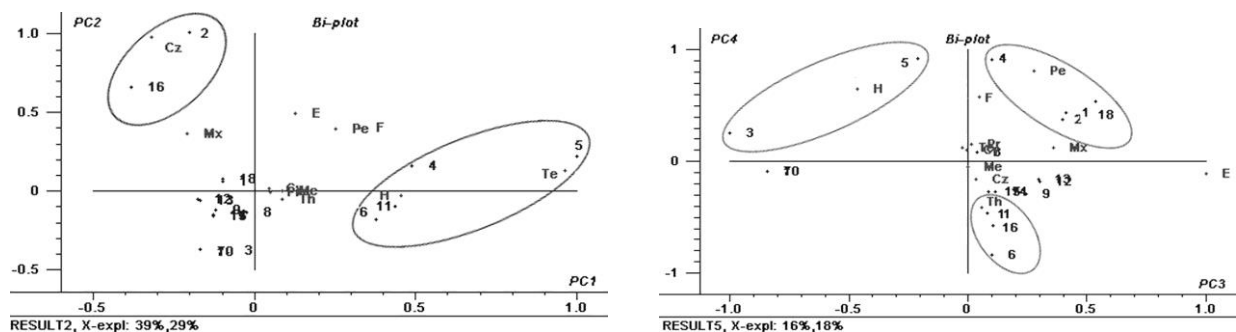


Figura 10.3. Reprezentarea grafică a componentelor principale: PC1, PC2, PC3 și PC4, rezultatul analizei PCA folosind rotația Quatrimax normalizată a reziduurilor de pesticide din probele de miere de albine. Codurile probelor sunt specificate în tabelul 2, în timp ce fungicidele sunt codificate după cum urmează: Cz- carbendazim; Th- tiabendazol; E- enilconazol; Mx- metalaxil; Cz- ciproconazol; F- flusilazol; Pe- penconazol; Te- tebuconazol; H- hexaconazol; Eu- metconazol

În același grafic, prima componentă principală (PC1) este puternic influențată de prezența tebuconazolului în mierea de rapiță din Iași și Sibiu, mierea de tei, precum și mierea de primăvară din Iași (Figura 10.3.).

În probele de miere analizate, tebuconazol și carbendazim au avut cele mai mari concentrații de $7,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ și, respectiv, $5,4 \mu\text{g kg}^{-1}$. La polul opus, propiconazolul și metconazolul au fost detectate în concentrație mai mică decât LOQ ($1,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ și, respectiv, $1,8 \mu\text{g kg}^{-1}$). Apariția a mai mult de doi compuși a fost observată la 39% din probele de miere studiate, în timp ce frecvența a mai mult de patru amestecuri de compuși a fost de 22%.

Din reprezentarea grafică (Figura 10.3.) a componentei PC3, care explică 16% din variația totală, este evidențiată prezența penconazolului în mierea de floarea soarelui, mierea de primăvară și mierea de castan din Iași. Din perspectiva componentei PC4, hexaconazol este prezent în mierea de rapiță și de mană din Iași iar tiabendazolul este prezent în mierea de tei, floarea soarelui din Galați și mierea de rapiță din Sibiu.

În trei probe de miere de albine, reprezentând 17% (miere de mentă Iași, miere de hrișcă Sibiu și miere polifloră Vâlcea) nu a fost identificat niciun compus.

Amitrazul, un acaricid utilizat de apicultori în combaterea varroozei, nu a fost identificat în nicio probă analizată. Motivul absenței fiind instabilitatea acestuia în mediul acid al mierii de albine.

În comparație cu alte metode convenționale LC-MS/MS, studiul nostru a urmărit simplificarea etapei de pregătire a probei și reducerea timpului de separare cu o sensibilitate superioară.

Carbendazim, utilizat pentru a trata cultura de floarea soarelui în timpul creșterii, a provocat prezența reziduurilor de aproximativ $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ în probele de miere din Iași și din Galați. Reziduurile de fungicide utilizate în primăvară pentru tratarea pomilor fructiferi (propiconazol, penconazol, metalaxil) au fost găsite în probele de miere de mană, de primăvară și polifloră. S-a constatat că mierea de rapiță a fost contaminată cu imazalil, propiconazol și tebuconazol. În mierea de rapiță din județul Iași au fost identificați șapte contaminanți, tebuconazolul și imazalilul fiind cei mai abundenți (figura 4). Șase compuși au fost detectați în mierea de primăvară Iași, printre care: imazalil, flusilazol, tebuconazol, ciproconazol și hexaconazol.

Nicio corelație între sursele posibile de poluare nu s-a putut face deoarece locația specifică a stupinei nu a fost dezvăluită în mod clar de către producători.

10.3. Concluzii parțiale

Metoda de analiză a reziduurilor propuse cu ajutorul tehnologiei Q Exactive Orbitrap MS și confirmarea MS/MS a 25 de fungicide a fost aplicată cu succes pentru 18 probe de miere din România. O metodă SPE a fost optimizată pentru extracția compusilor țintă. Valorile LOQ obținute au fost mai mici decât LMR pentru toți compușii țintă, ceea ce demonstrează că metoda aplicată este adecvată pentru detectarea reziduurilor de pesticide și poate fi aplicată în supravegherea pe termen lung a matricei de miere de albine. Metoda a fost folosită pentru a analiza diferite probe de miere colectate din diferite regiuni geografice din România. Datele obținute în prezentul studiu indică faptul că un total de 83% din probele de miere colectate

în regiunile studiate au arătat concentrații sub LMR ale cel puțin unuia dintre compușii monitorizați. Prin urmare, probele de miere testate sunt sigure pentru consumul uman.

11. Procesul de germinare al boabelor de soriz (*Sorghum oryzoidum*) și caracterizarea fizico-chimică

Sorizul, hibrid al sorgului, a fost obținut în urma studiilor realizate în anii 1987-1988 de către cercetătorul moldovean Gheorghe Moraru, în cadrul Institutului de Cercetări Științifice pentru Porumb și Sorg, din Republica Moldova. Este rezultatul încrucișării unor tipuri sălbatice ale sorgului comun (*Sorghum bicolor*) cu iarbă de Sudan (*Sorghum sudanense*), plantă furajeră înrudită cu sorgul. Din 2010, cultivarea și valorificarea sorizului se realizează la Institutul de Protecție a Plantelor și Agricultură Ecologică al Academiei de Științe a Moldovei.

Denumirea sorizului provine din îmbinarea cuvintelor latine *Sorghum oryzoidum*, întrucât boabele de soriz sunt asemănătoare cu orezul (Dremlyuk și Vereshinsky, 2000; Moraru, 1995).

11.1. Materiale și metode

Sorizul a fost achiziționat de la Institutul de Protecție a Plantelor și Agricultură Ecologică din cadrul Academiei de Științe din Republica Moldova în anul 2016.

Pentru germinarea sorizului au fost parcurse etapele și respectate condițiile prezentate în Tabelul 11.1.

Tabel 11.1. Etape și condiții aplicate pentru obținerea sorizului germinat

Tratament	Condiții	Timp
Dezinfecție	Etanol 70%	5 min
Spălare	Apă ultrapură	25 min
Germinare	24 ± 1°C, la întuneric	48 h
Uscare	46 ± 2°C, etuvă	24 h

Investigațiile au urmărit:

- Determinarea conținutului de cenușă
- Determinarea umidității
- Determinarea conținutului de grăsime
- Determinarea conținutului de fibre
- Determinarea azotului total
- Conținutul total de polifenoli
- Analiza conținutului de flavonoide
- Determinarea activității antioxidante
- Determinarea prezenței glutenului
- Microscopie confocală

11.2. Rezultate și discuții

În tabelul 11.2. sunt prezentate rezultatele parametrilor fizico-chimici înainte și după germinarea boabelor de soriz.

Tabelul 11.2. Parametrii fizico-chimici înainte și după germinarea sorizului

Probe	Umiditate (%)	Cenușă (%/s.u.)	Proteine (%/s.u.)	Lipide (%/s.u.)	Fibre (%/s.u.)
Sng	7,73±0,13	1,10±0,04	6,68±0,01	3,05±0,04	1,08±0,00
Sg 24 h	7,50±0,01	0,96±0,03	7,35±0,07	2,98±0,12	1,31±0,00
Sg 48 h	6,64±0,07	0,94±0,01	8,11±0,61	2,94±0,19	2,45±0,76

Sng- soriz negerminat; Sg 24 h- soriz germinat după 24 h; Sg 48 h- soriz germinat după 48 h

În timpul germinării se observă o scădere a conținutului de lipide. Conținutul de proteine a crescut de la 6,68 %/s.u. în sorizul nativ, la 8,11 %/s.u. la sorizul germinat după 48 de ore.

În baza rezultatelor obținute, prezentate în tabelul 11.2. s-a putut observa o creștere a conținutului de fibre de la 1,08 %/s.u. la 2,45 %/s.u.. Conținutul de cenușă scade odată cu germinarea.

Rezultatele obținute în urma determinării conținutului total de polifenoli, sunt prezentate în figura 11.2. Cea mai mare cantitate de polifenoli (7,5 mgEqAG/100mg extract) s-a înregistrat la sorizul germinat după 24 de ore. În sorizul nativ conținutul total de polifenoli a fost de 2,5 mgEqAG/100mg extract. Germinarea a condus la creșterea conținutului de polifenoli.

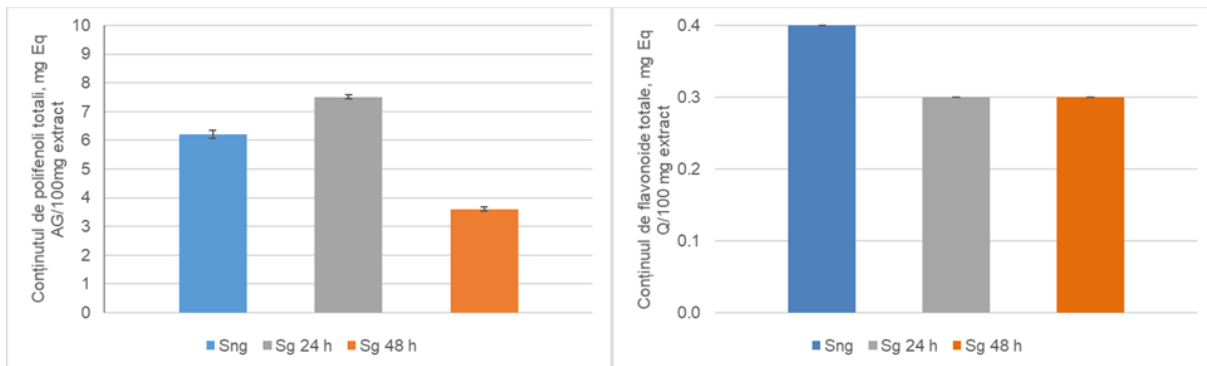


Figura 11.2. Conținutul de polifenoli totali **Figura 11.3.** Conținutul de flavonoide totale

Cantitatea cea mai mare de flavonoide a fost în cazul sorizului nativ (0,4 mg EqQ/100mg extract), urmat de sorizul germinat după 48 de ore (0,3 mg EqQ/100mg extract). Din figura 11.3 se observă cea mai mare concentrație de flavonoide (echivalent quercetină) în probele de soriz negerminat.

Activitatea antioxidantă a probelor a fost exprimată ca IC₅₀, reprezentând cantitatea echivalentă de probă care neutralizează 50% din radicalul liber. Analizele s-au realizat la interval de: 20 și 50 de minute de la adăugarea soluției de DPPH. Odată cu creșterea concentrației crește și capacitatea antioxidantă.

Din tabelul 11.3. se observă că procentele de inhibiție a radicalului liber DPPH pentru determinarea activității antioxidante după 20 de minute de la incubare au fost 62,8 %, 61,3 % și 63,4 % pentru sorizul nativ și sorizul germinat după 24 h și respectiv 48 h (Sng, Sg 24 h, Sg 48 h). De asemenea, după 50 de minute de la incubare procentele de inhibiție au crescut cu valori între 1 - 3 % ceea ce demonstrează că compușii din extracte sunt stabili în timp și își continuă acțiunea de inhibiție și după un timp mai îndelungat.

Tabelul 11.3. Procentele de inhibiție a DPPH-ului al extractelor metanolice de soriz nativ și germinat după 20 și 50 de minute de incubare

Probe	DPPH			
	Procent inhibiție %		IC ₅₀ μg/mL	
	20 min	50 min	20 min	50 min
Sng	62,8	65,6	45,5	47,5
Sg 24 h	61,3	62,2	32,5	41
Sg 48 h	63,4	65,9	50	55

Prin raportarea la IC₅₀ pentru sorizul nativ și cel germinat după 20 minute de incubare au fost identificate următoarele valori: 45,5, 32,5 și 50 μg/mL (Sng, Sg 24h și Sg 48 h). După 50 minute de reacție s-au obținut următoarele rezultate: 47,5, 41 și 55 μg/mL. O valoare IC₅₀ mai mică indică o activitate antioxidantă crescută, ceea ce demonstrează că sorizul germinat după 24 h a prezentat cea mai mare activitate antioxidantă, precum și în cazul conținutului de polifenoli.

Rezultatele obținute au demonstrat absența subfracțiunilor toxice ale prolaminelor. În acord cu literatura de specialitate și în prezentul studiu conținutul de gluten a fost mai mic de 20 ppm. Întrucât nu conține gluten, sorizul poate fi inclus în alimentația persoanelor care suferă de intoleranță la gluten.

În interpretarea rezultatelor obținute în urma analizei FTIR s-au avut în vedere frecvențele caracteristice ale grupărilor funcționale din compușii organici prezenți în soriz, preluate din literatura de specialitate. Regiunea Mid-IR cuprinsă între 4000 cm⁻¹ – 500 cm⁻¹ prezintă informații rezultate din vibrațiile moleculare.

Spectrele FTIR au evidențiat în principal o bandă largă de absorbție specifică polizaharidelor la 1200 - 800 cm⁻¹. O bandă puternică de absorbție a fost de asemenea observată la peak-ul 994 cm⁻¹ în regiunea de amprente polizaharidice. Benzile din intervalul 1645,54 - 1539,09 cm⁻¹ reprezintă regiunea specifică conținutului de proteine. Peak-ul de la 1744 cm⁻¹ (legături C = O) corespunde grupului carbonilic din moleculele flavonoidelor. Se pot observa benzile largi la 3296,76 respectiv 3291,58 care sunt date de vibrațiile de întindere ale grupării – OH.

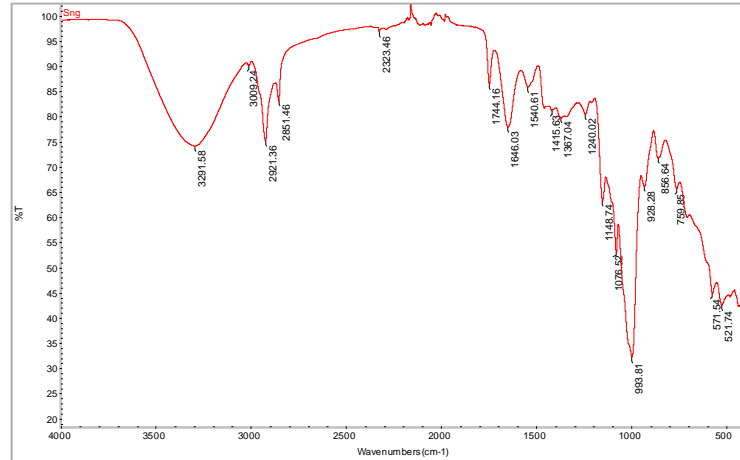


Figura 11.4. Spectrele ATR – FTIR ale probei de soriz nativ, înregistrate de la 4000 cm⁻¹ la 500 cm⁻¹

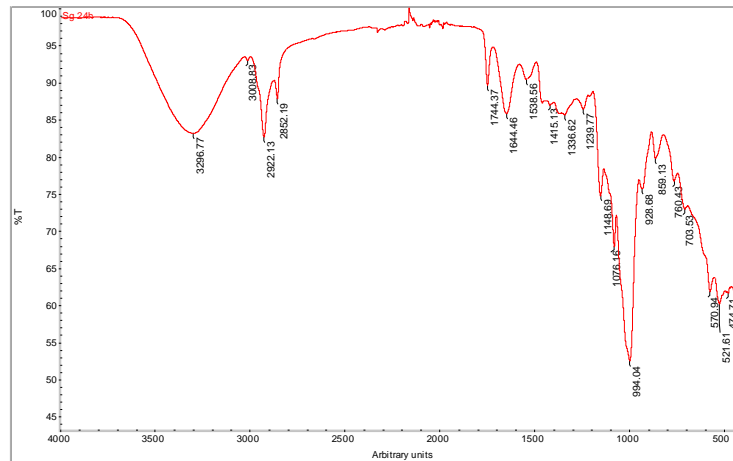


Figura 11.5. Spectrele ATR – FTIR ale probei de soriz germinat timp de 24 h, înregistrate de la 4000 cm⁻¹ la 500 cm⁻¹

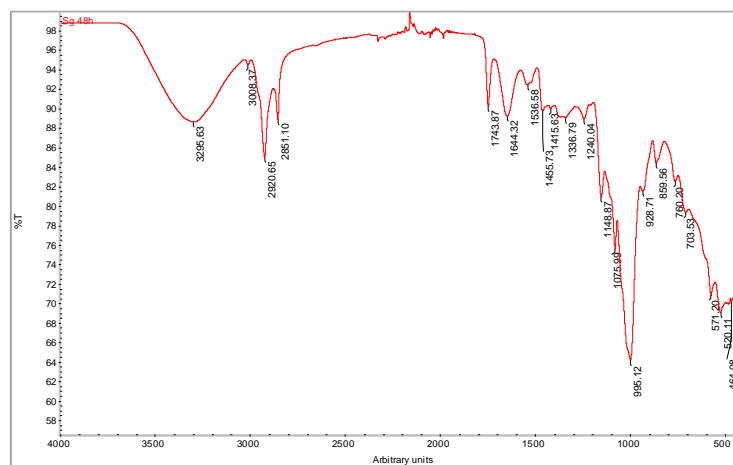
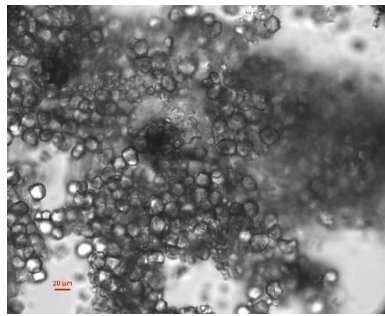


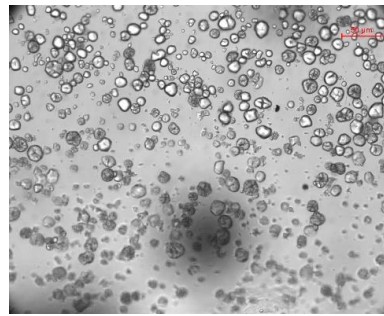
Figura 11.6. Spectrele ATR – FTIR ale probei de soriz germinat timp de 48 h, înregistrate de la 4000 cm⁻¹ la 500 cm⁻¹

În endospermul bobului se observă prezența granulelor de amidon de formă poligonală de aproximativ 10 - 20 μm , cu hilul lobat și central (Figura 11.7.a). Polenul speciei se încadrează într-o formă sferică, ușor neregulată cu protuberanțe și echinulații, cu dimensiuni cuprinse între 10 - 50 μm (Figura 11.7.b). Se observă celule parenchimatic, cu pereții celulozici subțiri, fără spații intercelulare și cu un conținut celular bogat.

În cazul probelor de soriz germinat (Figura 11.8.c) se vizualizează vârful radiculului cu țesut meristematic cu celule nediferențiate, cu laturile aproximativ egale și care prin diviziuni repetate generează celule somatice care se vor diferenția. Pe măsură ce celulele încep să se diferențeze capătă formă poligonală. Peretele celular suferă modificări secundare, se îngroașă, apar spații intercelulare mici și vacuole cu diferiți compuși bioactivi rezultați prin metabolismul celular (Figura 11.8.e). Procesul de diferențiere determină modificări morfologice și structurale ale celulelor. Celulele devin mai mari (Figura 11.8.d). Citoplasma este bogată în constituenți celulari și anume vacuole (V) pline cu compuși bioactivi care se corelează cu capacitatea antioxidantă.

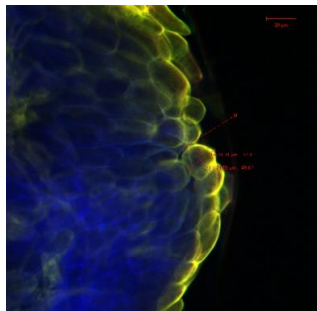


a) endosperm soriz

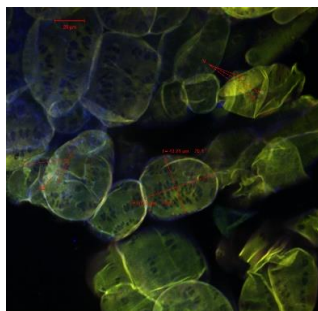


b) polen soriz

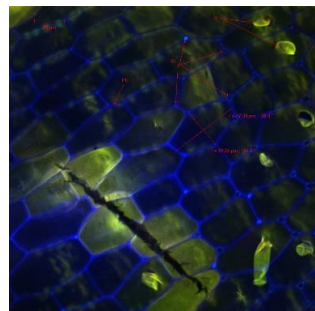
Figura 11.7. Imaginile microscopice cu scanare laser confocală a probelor de soriz germinat



c) meristem radicular

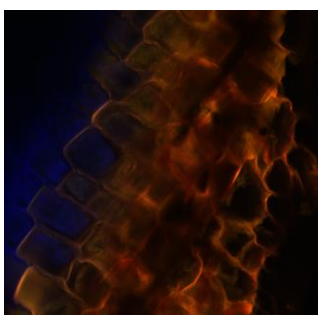


d) celule diferențiate

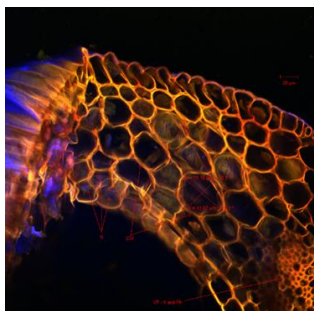


e) parenchim celular

Figura 11.8. Imaginile microscopice cu scanare laser confocală a probelor de soriz germinat 24h



f) secțiune transversală prin rădăciniță



g) secțiune transversală prin tulpiniță

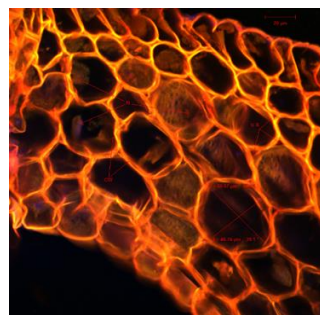


Figura 11.9. Imaginile microscopice cu scanare laser confocală a probelor de soriz germinat 48h

În tulpină se observă deja diferențierea celulară, astfel se disting celulele epidermale acoperite de cuticulă (figura 11.9.g) și celule globulare cu spații intercelulare cu nuclee evidențiate. Se observă și cilindrul central cu vase conducătoare lemnoase și vase conducătoare de fluem.

11.3. Concluzii parțiale

În urma germinării sorizului s-a putut observa creșterea conținutului de proteine, fibre, compuși polifenolici și a capacității antioxidante.

Spectroscopia FTIR a fost un instrument util pentru identificarea grupurilor funcționale specifice dintr-o moleculă pe baza benzilor de absorbție la frecvențele caracteristice.

Datorită conținutului de gluten mai mic de 20 ppm, poate fi introdus în alimentația persoanelor cu intoleranță la gluten.

Procesul de germinare are efecte favorabile asupra valorii nutritive și biologice, astfel produsele de catabolism sunt mai digerabile.

12. Obținerea unui produs funcțional

Boala celiacă prezintă o prevalență globală de aproximativ 1,00% ([Rubio-Tapia și colab., 2012](#)), iar în ceea ce privește prevalența bolii celiace în România, diferite studii au indicat procente diferite de la 2,22% ([Dobru și colab., 2003](#)) la 3,90% ([Cev și colab., 2010](#)) chiar până la 9,20% ([Gabriel și colab., 2011](#)).

În prezent, interesul pentru produsele fără gluten a crescut din ce în ce mai mult. O variantă în acest sens aflată pe piața mondială constă în fabricarea batoanelor pe bază de cereale fără gluten. Sunt printre cele mai consumate produse alimentare întrucât consumatorul pune accentul pe sănătate, confort și sunt convenabile din punct de vedere al accesibilității, depozitării și manipulării ([Palazzolo, 2003](#)).

Scopul cercetării a fost dezvoltarea unui produs funcțional: un baton pe bază de făină de soriz germinat, miere de hrișcă, păstură și fructe.

12.1. Materiale și metode

Materiile prime utilizate la obținerea batonului au fost: migdale, curmale, merișoare, golden berries, aronia, goji, păstură. Mierea de hrișcă a fost achiziționată direct de la apicultor (Hâmba, Sibiu). Sorizul a fost achiziționat din Republica Moldova.

Făina de soriz germinat a fost obținută prin măcinarea fină la o moară de laborator (Mlynck Laboratory JNY Tip WZ/2) a boabelor de soriz germinat.

Investigațiile din acest capitol au urmărit:

- Determinarea conținutului de cenușă
- Determinarea de substanță uscată
- Determinarea conținutului de lipide
- Determinarea conținutului de proteine
- Determinarea conținutului de fibre
- Determinarea prezenței glutenului
- Determinarea conținutului de glucide
- Activitatea apei (aw)
- Determinarea capacității antioxidante
- Analiza FTIR-ATR
- Analiza texturii
- Determinarea colorimetrică
- Analiza microscopică confocală a păsturii
- Analiza senzorială

12.3. Rezultate și discuții

12.3.1. Caracterizarea păsturii

Rezultatele analizelor fizico-chimice sunt prezentate în tabelul 12.1.

Tabelul 12.1. Compoziția păsturii

Parametri	Păstură
Umiditate %	9,66±0,12
Lipide g/100g	5,88±0,22
Proteine %	19,26±0,85
Glucide %	62,36±0,45
Fibre %	2,84±0,40
Substanțe minerale g/100g	2,40±0,10

Păstura a prezentat un conținut de polifenoli totali de 1937,50 mg acid ferulic (AF)/100g și un conținut de flavonoide totale de 388,50 mg quercitină (Q)/100g.

Analizând rezultatele prezentate în tabelul 12.2 se poate observa că păstura a avut o activitate DPPH de 89,25 %.

Tabelul 12.2. Activitatea antioxidantă, conținutul total de polifenoli și flavonoide al păsturii

Păstura	CPT, mg AF/100g	CFT, mg Q/100g	DPPH,%
	1937,50±0.71	388,50±0.71	89.25±0.35

Coordonata luminozității L^* a avut o valoare de 41,66, coordonata a^* 11,74 și coordonata b^* 28,02. Valorile au fost direct proporționale cu nuanța păsturii analizate.

Amprenta FTIR a păsturii este prezentată în figura 12.2. În spectrul IR al păsturii apar mai multe benzi intense decât în probele de miere analizate, caracteristice grupărilor funcționale pe care le întâlnim în diverse clase de compuși bioactivi cum ar fi: proteine, zaharide, polifenoli și flavonoide. Peak-ul $1735,90\text{ cm}^{-1}$, prezintă o bandă intensă ce corespunde grupărilor carbonil cetonice, pe care le întâlnim în aminoacizi dar și în polifenoli și flavonoide. Banda intensă de la $1644,71\text{ cm}^{-1}$ este caracteristică legăturilor N-H, întâlnite în grupările amidice, aminice, prezente de asemenea în aminoacizi, proteine și peptide. Banda medie $1123.03 - 1050.92$ corespunde grupărilor alcoxi alifatică și aromatică prezente în glicozizi dar și în glucide. Banda intensă de la $719,25\text{ cm}^{-1}$ aparține legăturilor C-H, prezentă în toate clasele de compuși organici.

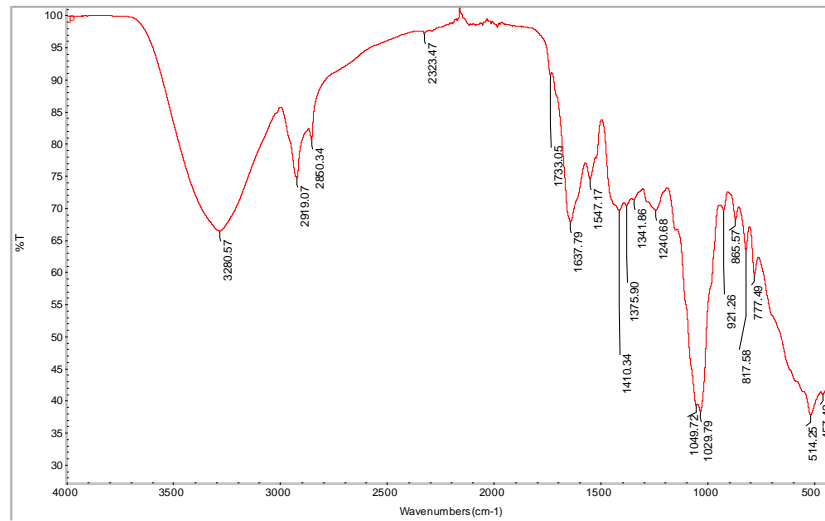


Figura 12.3. Spectrele FTIR ale păsturii

În urma analizei, a fost identificată sursa florală a probei de păstură dar și frecvența de apariție a unor granule de polen. Astfel, în proba de păstură, polenul *Robinia pseudoacacia* (2) a fost dominant și *Helianthus annuus* (1) a fost prezent cu o frecvență medie.

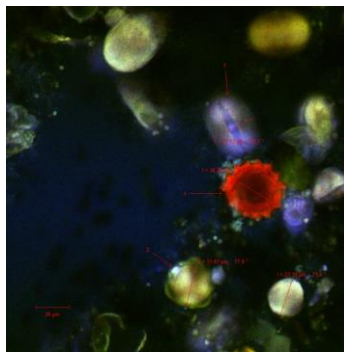


Figura 12.4. Imaginile microscopice cu scanare laser confocală a probei de păstură

Conform rezultatelor prezentate în tabelul 12.4. nu s-au identificat diferențe semnificative între cele două produse în ceea ce privește compoziția chimică. Conform regulamentului CE nr.1924/2006, conținutul ridicat de fibre din ambele batoane, permite inscripționarea pe etichetă a mențiunii „Bogat în fibre”.

Tabelul 12.4. Caracterizarea fizico-chimică a batoanelor

Parametri	Baton I	Baton II
Umiditate %	10,70±0,22	10,84±0,30
Lipide g/100g	2,95±0,34	1,08±0,11
Proteine %	8,34±0,78	8,65±0,29
Fibre %	7,81±1,35	7,77±1,22
Substanțe minerale g/100g	1,44±0,11	1,26±0,10
A_w	0,47±0,00	0,48±0,01

În ceea ce privește capacitatea antioxidantă se poate observa în figura 12.5. că batoanele prezintă o scădere a conținutului de polifenoli totali pe parcursul depozitării. Batonul I a avut cel mai mare conținut de polifenoli (577,50 mg AF/100g) față de batonul II (460,20 mg AF/100g).

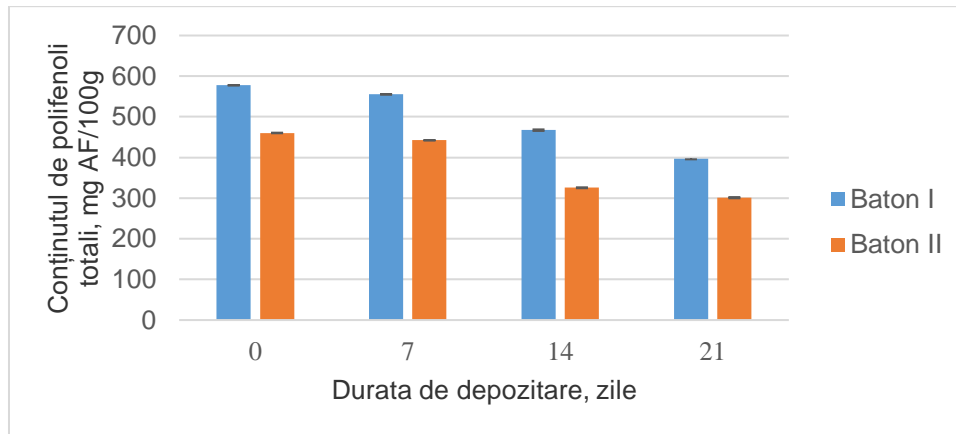


Figura 12.6. Evoluția conținutului de polifenoli totali pe parcursul depozitării la temperatura camerei

Rezultatele prezentate în figura 1.6. arată că ambele batoane au avut pe parcursul depozitării un conținut stabil de flavonoide. La fel ca și în cazul polifenolilor, batonul I a prezentat un conținut ridicat de flavonoide.

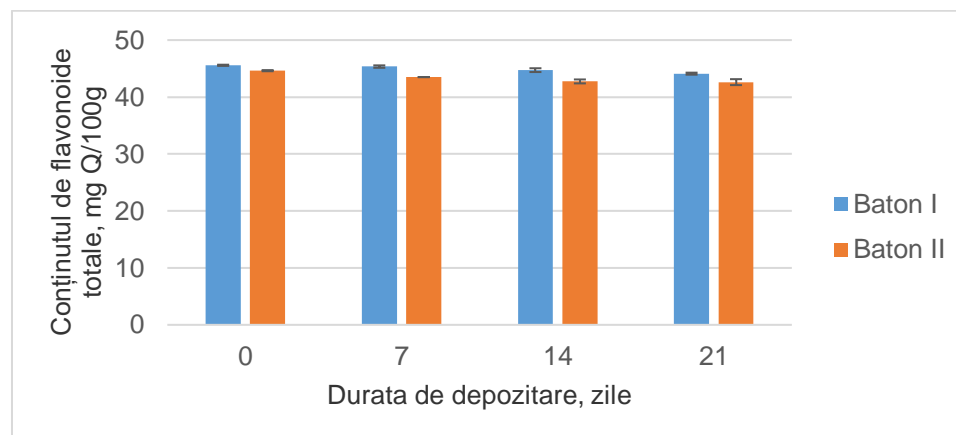


Figura 12.7. Evoluția conținutului de flavonoide totale pe parcursul depozitării la temperatura camerei

Din figura 12.8. se observă că ambele batoane au avut valori ridicate ale activității antioxidante. Capacitatea antioxidantă a ambelor batoane scade în timp.

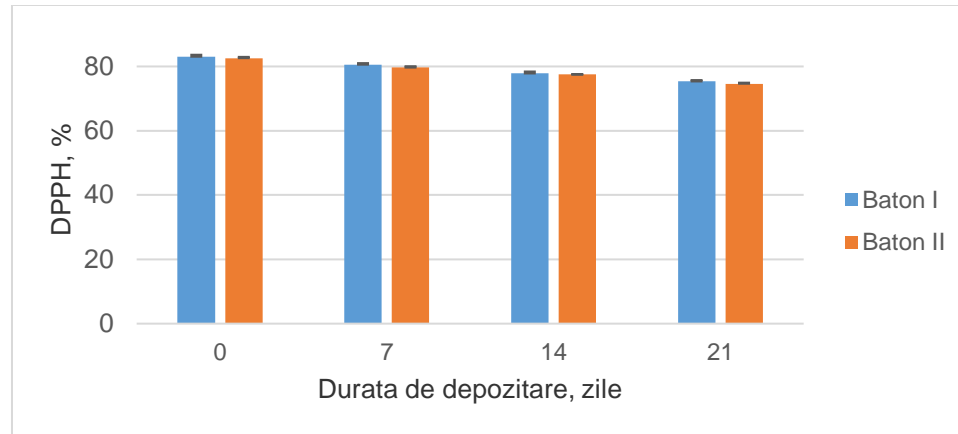


Figura 12.8. Evoluția activității antioxidante pe parcursul depozitării la temperatura camerei

Pe baza analizei frecvențelor de absorbție IR din spectrele FTIR ale probelor observăm aceleași grupări funcționale. Sunt prezente frecvențe caracteristice legăturilor sp^3 C-H, grupărilor acil (C-O) și fenolice (C-O). Aceste grupări se înregistrează în clase de compuși, polifenoli și flavonoide. De asemenea, în ambele spectre avem benzi intense caracteristice legăturilor alcoxi (C-O-C) prezente în jurul valorii de 1200 cm^{-1} . Legături ce aparțin claselor de compuși: polifenoli, flavonoide, glicozizi. În jurul valorii de 1640 cm^{-1} este prezentă frecvența legăturilor carbonilice. Regiunea cuprinsă între 1500 și 1600 cm^{-1} este specifică grupărilor C=C aromatice, respectiv N-H, grupări ce se regăsesc în peptide, aminoacizi și proteine.

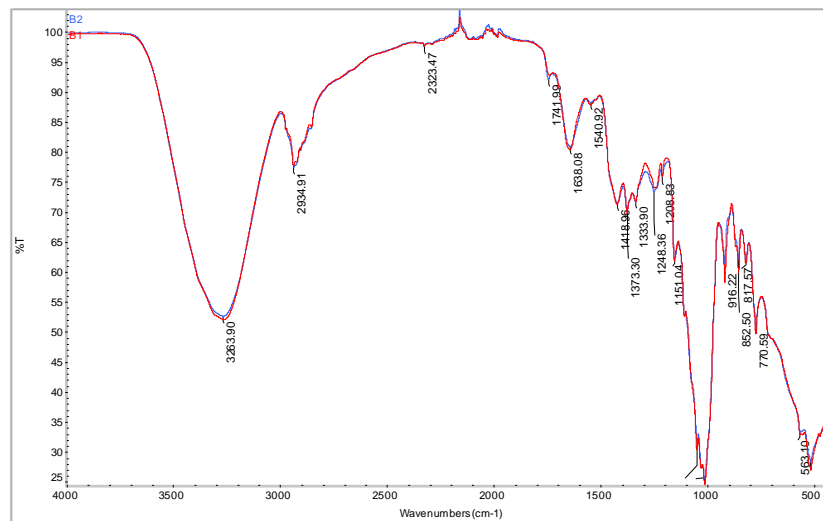


Figura 12.9. Spectrele FTIR ale batonului I și II

Prin compararea datelor IR ale produselor aglutenice (batonul I- roșu; batonul II- verde) cu păstura (albastru) se observă în figura 12.10., că în batoane se regăsesc majoritatea grupărilor funcționale pe care le întâlnim și în păstură. Însă datorită amestecului complex din produse, aceste grupări funcționale sunt mai puțin evidente.

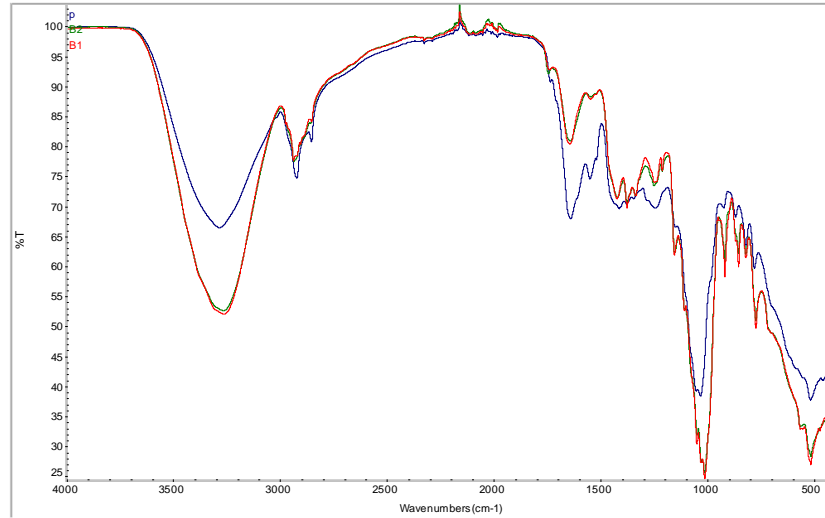


Figura 12.10. Suprapunerea spectrelor FTIR ale batoanelor și păsturii analizate

Rezultatele testului ELISA au prezentat valori sub limita admisă de 20 mg/kg gluten, fapt ce indică absența proteinelor cu potențial alergen din batoane. Întrucât metoda ELISA aplicată în prezentul studiu nu a pus în evidență prezența glutenului în produse, batoanele pot fi incluse în categoria produselor aglutenice.

Rezultatele analizei instrumentale a texturii sunt prezentate în tabelul 12.5. Analiza instrumentală a texturii celor două probe a relevat aceeași valoare pentru fermitate, 3,62 N. Valori egale se remarcă și pentru coezivitate. Un alt parametru pentru care valorile nu au diferit semnificativ este gumozitatea: 0,34 N pentru batonul I și 0,36 N pentru batonul II. În cazul aderenței, se poate remarca o valoare mai mare în cazul batonului II, 0,52 mJ, comparativ cu 0,33 mJ în cazul batonului I, ceea ce denotă faptul că adaosul de cătină a avut ca efect descreșterea energiei necesare pentru dezlipirea probei de dispozitivul de penetrare. În ceea ce privește elasticitatea probelor, se poate constata că batonul I a avut o capacitate mai mare de recuperare a deformației, 1,66 mm, comparativ cu batonul II, care a recuperat doar 1,5 mm. Masticabilitatea a fost de 0,52 mJ pentru batonul I și 0,47 mJ pentru batonul II, ceea ce arată faptul că batonul I necesită mai mult timp de masticare.

Tabelul 12.5. Valorile parametrilor texturali determinate prin analiza instrumentală

Nr. crt.	Parametrul textural	UM	Baton I	Baton II
1	Fermitate	N	3,62±0,68	3,62±0,28
2	Aderență	mJ	0,33±0,08	0,52±0,14
3	Coezivitate	-	0,10±0,01	0,10±0,02
4	Elasticitate	mm	1,66±0,18	1,50±0,44
5	Gumozitate	N	0,34±0,10	0,36±0,09
6	Masticabilitate	mJ	0,52±0,02	0,47±0,08

Parametrii colorimetrici L^* , a^* și b^* sunt prezentați în tabelele 12.6. și 12.7. Valorile indicilor colorimetrici nu au variat foarte mult în decursul celor 21 de zile. Indicii colorimetrici a^* și b^*

indică faptul că batoanele au o nuanță de roșu-portocaliu. Astfel putem spune că batoanele își păstrează culoarea de-a lungul perioadei de valabilitate.

Tabelul 12.6. Indicatorii colorimetrici ai batonului I

Baton I	Indici	Inițial	După 7 zile	După 14 zile	După 21 zile
	L*	35,94±0,57	35,03±0,04	34,05±0,03	33,89±0,02
	a*	10,50±0,06	10,10±0,01	10,08±0,04	9,72±0,01
	b*	12,68±0,06	11,87±0,03	11,50±0,01	11,11±0,02

Tabelul 12.7. Indicatorii colorimetrici ai batonului II

Baton II	Indici	Inițial	După 7 zile	După 14 zile	După 21 zile
	L*	33,81±0,02	33,70±0,06	33,68±0,09	32,95±0,03
	a*	10,33±0,05	10,24±0,05	10,01±0,02	9,17±0,02
	b*	10,92±0,13	10,60±0,11	10,46±0,16	10,07±0,04

Atributele senzoriale ale produselor alimentare sunt importante în selectarea și decizia de cumpărare.

Rezultatele obținute în urma analizei senzoriale asupra batoanelor nutritive sunt prezentate în figura 12.10. Conform datelor obținute se observă că aspectul în secțiune, ca urmare a ruperii batoanelor în două a avut un punctaj ridicat la omogenitate, compactitate, uniformitate și fermitate. Atribute senzoriale care au diferențiat ușor batoanele. În ceea ce privește caracteristicile sfărâmișos (2,45; 2,55) și crocant (2,45; 2,09) au obținut aproximativ același punctaj la ambele batoane. Textura a avut un punctaj de 4,0 la ambele batoane. Rezultatele au arătat că batonul I a fost mai dulce decât cel de-al doilea baton. Gustul de păstură a fost resimțit în ambele batoane, iar gustul de acru a fost ușor sesizat la primul baton. În urma analizei senzoriale nu au fost observate diferențe semnificative între cele două batoane.

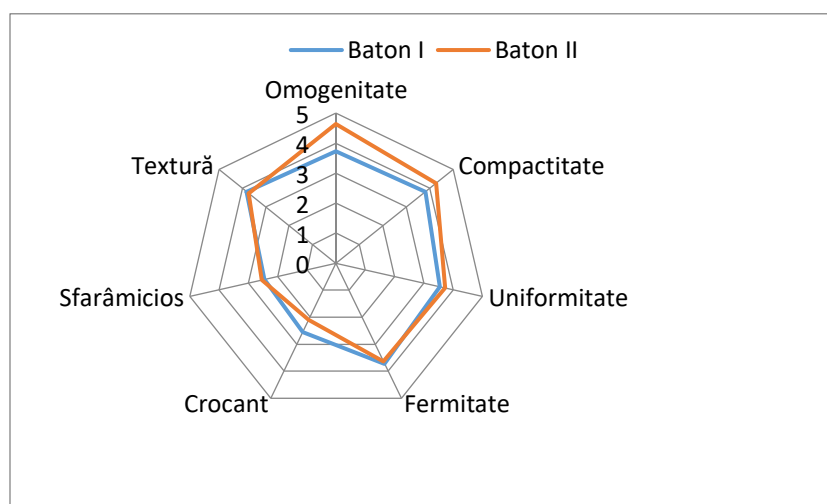


Figura 12.11. Profilul senzorial al batoanelor

12.4. Concluzii parțiale

În urma cercetărilor privind prepararea și caracterizarea fizico-chimică, biochimică și senzorială a produselor funcționale tip baton nutritiv, se pot formula următoarele concluzii:

- au fost stabilite rețete și schema tehnologică pentru realizarea batoanelor nutritive, pe bază de făină de soriz germinat, miere de hrișcă, fructe deshidratate, păstură și migdale;
- batoanele au fost analizate din punct de vedere fizico-chimic, biochimic și senzorial;
- funcționalitatea batoanelor este dată de conținutul ridicat în compuși biologic activi și de conținutul ridicat de fibre;
- batoanele studiate nu prezintă potențial antigenic, putând fi astfel încadrate cu succes în categoria produselor aglutenice;
- în urma analizei senzoriale, nu au fost observate diferențe semnificative între cele două batoane;
- produsul este fabricat fără a utiliza aditivi alimentari, coloranți sintetici, aromatizanți sau ingrediente modificate genetic, fiind în armonie cu natura;
- în concluzie batoanele pot fi alimente funcționale, o alternativă sănătoasă, cu caracteristici nutriționale și senzoriale echilibrate.

13. Concluzii generale

Studiul tezei de doctorat a vizat caracterizarea avansată a mai multor probe de miere, a boabelor de soriz nativ și germinat în vederea obținerii și caracterizării unor produse funcționale destinate persoanelor cu intoleranțe alimentare. Pe baza rezultatelor experimentelor obținute și a concluziilor parțiale prezentate la finalul fiecărui capitol din partea experimentală, sunt evidențiate o serie de concluzii generale, astfel:

- ✓ În prima etapă a cercetării au fost colectate mai multe probe de miere de albine cu origini botanice și geografice diferite. Cu ajutorul analizelor fizico-chimice, biochimice și reologice s-a putut stabili tipul de miere potrivit pentru realizarea batoanelor.
- ✓ S-a investigat prezența compușilor azolici și a reziduurilor de fungicide din 18 tipuri de miere de albine cu origini botanice și geografice diferite. Selecția compușilor a fost realizată având în vedere apariția și utilizarea lor potențială în agricultura din România. Pentru identificarea reziduurilor a fost utilizată cromatografia lichidă de înaltă performanță cuplată cu spectrometru de masă de înaltă rezoluție Q- Exactive Orbitrap MS. Întrucât metoda SPE a prezentat cele mai bune recuperări pentru analiții selectați, astfel a fost aplicată în prezentul studiu pe probele de miere de albine. Rezultatele obținute au arătat că probele de miere sunt sigure din punct de vedere toxicologic pentru consumul uman, întrucât concentrațiile de reziduuri de fungicide sunt mici.
- ✓ Boabele de soriz au fost supuse procesului de germinare fiind monitorizate caracteristicile fizico-chimice și biochimice ale boabelor native și germinate.
- ✓ Rezultatele cercetării fundamentale obținute în studiu au fost valorificate în scopul realizării unor batoane pe bază de făină de soriz germinat, miere de hrișcă, fructe deshidratate, migdale și păstură. Astfel, s-a stabilit rețeta și tehnologia de obținere a unor batoane aglutinice. Batoanele au fost analizate din punct de vedere fizico-chimic, biochimic și senzorial. Pot fi considerate produse funcționale destinate persoanelor cu intoleranță la gluten sau celor care doresc o alimentație sănătoasă datorită absenței glutenului, a conținutului ridicat de fibre și a compușilor biologic activi.

14. Contribuții personale și perspective de continuare a cercetărilor

Cercetările tezei de doctorat au o componentă fundamentală și o componentă aplicativă și au fost realizate în conformitate cu obiectivele științifice ale tezei de doctorat. Contribuțiile originale ale tezei de doctorat pot fi rezumate după cum urmează:

- ✓ S-au studiat în detaliu 18 probe de miere de albine cu origini botanice și geografice diferite.
- ✓ S-a utilizat cromatografia lichidă de înaltă performanță cuplată cu spectrometru de masă de înaltă rezoluție Q- Exactive Orbitrap MS pentru identificarea prezenței compușilor azolici și a reziduurilor de fungicide din cele 18 tipuri de miere.
- ✓ Rezultatele obținute au fost valorificate în scopul dezvoltării unor produse funcționale pe bază de făină de soriz germinat, miere de hrișcă, fructe deshidrate, păstură și migdale. Batoanele realizate sunt bogate în compuși biologic active și sunt lipsite de potențial antigenic putând fi încadrate cu succes în categoria alimentelor aglutinice.
- ✓ Datele obținute constituie elemente de referință pentru cercetările viitoare.

În perspectivă, se vizează aplicarea metodei de screening și cuantificare dezvoltată și validată pentru detectarea reziduurilor de produse farmaceutice și fungicide și pe alte matrici.

15. Diseminarea rezultatelor cercetărilor

Diseminarea rezultatelor cercetărilor efectuate pe întreaga durată a studiilor doctorale s-au concretizat în următoarele lucrări științifice publicate sau comunicate la conferințe naționale și internaționale după cum urmează:

Articole publicate în jurnale cotate ISI

1. **Giorgiana-Valentina Blaga (Costea)**, Carmen Lidia Chițescu, Elena Lăcrămioara Lisă, Caterina Dumitru, Camelia Vizireanu, Daniela Borda. 2020. Antifungal residues analysis in various Romanian honey samples analysis by high resolution mass spectrometry. Journal of Environmental Science and Health, Part B. <https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1724016> (1,463).
2. Roxana Elena Chiriac, Carmen Chitescu*, Daniela Borda, Mariana Lupoai, Cerasela Elena Gird, Elisabeta-Irina Geană, **Giorgiana-Valentina Blaga**, Rica Boscencu. 2020. Comparison of the polyphenolic profile of Medicago sativa L. And Trifolium pratense L. sprouts in different germination stages using the UHPLC-Q Exactive hybrid quadrupole Orbitrap high-resolution mass spectrometry. Food and Drug Analysis, Molecules, 25, 2321 <https://doi.org/10.3390/molecules25102321> (4.411).
3. Iuliana Aprodu, **Giorgiana Blaga**, Iuliana Banu. 2019. Comparative analyses of technological performance of multigrain milling with two experimental roller mills. Quality Assurance and Safety of Crops & Foods: 11 (2)- Pages: 117 – 125. <https://doi.org/10.3920/QAS2018.1351>

Articole publicate în jurnale indexate în Web of Science Core Collection

1. **Giorgiana Blaga**, Iuliana Aprodu, Iuliana Banu. 2018. Comparative analysis of multigrain and composite flours based on wheat, rye and hulled oat. Scientific Papers. Series D. Animal Science. Vol. LXI, Number 1.

Articole publicate în jurnale indexate BDI

1. Marian Neculau, Vasilica Barbu, **Giorgiana-Valentina Costea**, Livia Pătrașcu, Camelia Vizireanu. 2016. Microbiologica analysis and the antioxidant capacity of edible biofilm enclosing *Bacillus subtilis*, Lucrări Științifice, vol. 59/2016, nr.2, seria Agronomie.

Publicații în volumele manifestărilor științifice internaționale

1. **Giorgiana-Valentina Blaga (Costea)**, Camelia Vizireanu. 2018. Determination of antioxidant capacity in some types of honey from Romania, e-Book Proceedings Of The International Conference On Life Sciences, ISBN 978-88-85813-24-3, pp. 352-359.

2. **Giorgiana-Valentina Blaga (Costea)**, Elena Enachi, Andreea-Veronica Dediu, Rodica Mihaela Dinică, Vasilica Barbu, Camelia Vizireanu. 2020. Characterisation of Romanian honeys according to their physicochemical parameters and FTIR spectroscopy, Conferința Internațională „European Biotechnology Congress”, Praga, Cehia.
3. **Giorgiana V. Blaga (Costea)**, Carmen L. Chițescu, Daniela Borda, Camelia Vizireanu. 2020. Evaluation of pesticide residues in honey from different geographic regions of Romania using U-HPLC-Q-EXACTIVE ORBITRAP HRMS. Nutritional Science&Food Chemistry, 16-17 Septembrie 2020.
4. **Giorgiana V. Blaga (Costea)**, Roxana Elena Chiriac, Carmen Lidia Chițescu, Daniela Borda, Camelia Vizireanu. 2020. Comparative analysis of polyphenolic compounds in red clover (*Trifolium pratense*) and alfalfa (*Medicago sativa*) sprouts by UHPLC–ESI/HRMS/MS. Nutritional Science&Food Chemistry, 16-17 Septembrie 2020.
5. **Giorgiana V. Blaga (Costea)**, Carmen L. Chițescu, Daniela Borda, Camelia Vizireanu. 2019. Evaluation of pesticide residues in honey using U-HPLC-Q-EXACTIVE ORBITRAP HRMS. International Symposium EuroAliment, 5-6 septembrie 2019, Galați, România.
6. **Giorgiana Blaga**, Iuliana Aprodu, Iuliana Banu. 2018. Comparative analysis of multigrain and composite flours based on wheat, rye and hulled oat. Conferința Internațională "Agriculture for life, Life for agriculture", USAMV București 2018, 7-9 iunie 2018, București, România.
7. **Giorgiana V. Blaga (Costea)**, Camelia Vizireanu. 2018. Determination of antioxidant capacity in some types of honey from Romania. Conferința Internațională „Life Science”, USAMV 2018, 24-25 mai 2018, Timișoara, România.
8. **Giorgiana-Valentina Blaga (Costea)**, Iuliana Aprodu, Vasilica Barbu, Rodica Mihaela Dinică, Camelia Vizireanu. 2018. Influence of germination on chemical composition of *Sorghum oryzoidum*. Conferința Internațională European Biotechnology Congress 2018, 26-28 aprilie 2018, Atena, Grecia.
9. **Giorgiana V. Blaga (Costea)**, Andreea- V. Dediu (Botezatu), Rodica Dinică, Camelia Vizireanu. 2017. Physicochemical characteristics of germinated sorghum. International Symposium EuroAliment, 7-8 septembrie 2017, Galați, România.
10. **Giorgiana-Valentina Blaga (Costea)**, Marian Neculau, Livia Patrașcu, Camelia Vizireanu. 2017. A comparison between low amplitude oscillatory shear and forced flow in determining honey rheological behavior. Conferința Internațională European Biotechnology Congress 2017, 24-27 mai 2017, Dubrovnik, Croația.
11. **Giorgiana-Valentina Blaga (Costea)**, Carmen Lidia Chițescu, Camelia Vizireanu. 2017. Application of U-HPLC -Q -Exactive Orbitrap HRMS in antifungal residues detection in honey. Conferința Internațională Agri- Food 2017, 11-13 mai 2017, Sibiu, România.

Lucrări comunicate la manifestări științifice naționale

1. Mișu Cosmin, Istrati Daniela, Costantin Oana, Buruiană Cristian- Teodor, **Blaga Georgiana**, Furdui Bianca, Vizireanu Camelia. 2020. Influence of germination on physicochemical characteristics of sorghum grain, Conferința Școlilor Doctorale din UDJG, CSSD-UDJG, 2020- ediția a VIII-a.

2. **Giorgiana- Valentina Blaga (Costea)**, Carmen Lidia Chițescu, Daniela Borda, Camelia Vizireanu. 2019. Identification of Antifungals Residues in Honey Samples by U-HPLC - Q -Exactive Orbitrap HRMS. Conferința Științifică a Școlilor Doctorale din UDJ – Galați CSSD-UDJG 2019, 13-14 iunie 2019, Galați, România.
3. **Giorgiana- Valentina Blaga (Costea)**, Iuliana Aprodu, Rodica- Mihaela Dinică, Camelia Vizireanu. 2018. Effect of Germination on the Composition of Soryz. Conferința Științifică a Școlilor Doctorale din UDJ – Galați CSSD-UDJG 2018, 7-8 iunie 2018, Galați, România.
4. **Giorgiana-Valentina Blaga**, Camelia Vizireanu. 2017. The antioxidant activity and physical properties of different floral origin honeys from Romania. Conferința Științifică a Școlilor Doctorale din UDJ – Galați CSSD-UDJG 2017, 8-9 iunie 2017, Galați, România.
5. **Giorgiana- Valentina Blaga**, Livia Pătrașcu, Camelia Vizireanu. 2016. Some rheological aspects of honey. Conferința Științifică a Școlilor Doctorale din UDJ – Galați CSSD-UDJG 2014, 2-3 iunie 2014, Galați, România.

Rezumate publicate în jurnale indexate ISI

1. **Giorgiana-Valentina Blaga (Costea)**, Iuliana Aprodu, Vasilica Barbu, Rodica Mihaela Dinică, Camelia Vizireanu. 2018. Influence of germination on chemical composition of Sorghum oryzoidum. Conferința Internațională European Biotechnology Congress 2018, 26-28 aprilie 2018, Atena, Grecia.
2. **Giorgiana-Valentina Blaga (Costea)**, Marian Neculau, Livia Patrașcu, Camelia Vizireanu. 2017. A comparison between low amplitude oscillatory shear and forced flow in determining honey rheological behavior. Conferința Internațională European Biotechnology Congress 2017, 24-27 mai 2017, Dubrovnik, Croația.
1. Marian Neculau, Mihaela Alina Ceoromilă, **Valentina Giorgiana Blaga (Costea)**, Gabriel Mustățea, Camelia Vizireanu, Structural and physicochemical properties of emulsified alginate-based film coatings for food products, Conferința Internațională „European Biotechnology Congress”, Dubrovnik, Croația, Journal of Biotechnology, 256S (2017) S44–S116.

Participări la activități organizate în cadrul universității „Dunărea de Jos” din Galați

1. Seminarul de Formare pentru cadrele didactice intitulat "Rédaction médicale scientifique" CIDMEF-Sciences (Conférence, Formation, Réunion SaIN, student- doctorand, 2018
2. Sesiune de Comunicari Stiintifice Studentesti 2018, From Farm to plate – Healthy for Sustainable Foods, îndrumare studenți
3. Sesiune de Comunicari Stiintifice Studentesti 2017, From Farm to plate – Healthy for Sustainable Foods, îndrumare studenți
4. Sesiune de Comunicari Stiintifice Studentesti 2016, From Farm to plate – Healthy for Sustainable Foods, îndrumare studenți

Participări la competiții naționale și internaționale

1. Dragomir Bălănică Carmelia Mariana, Munteniță Cristian, **Blaga (Costea) Giorgiana Valentina**, Simionescu Aurel Gabriel. 2019. Utilizarea în agricultură a nămolului provenit de la stațiile de epurare a apelor uzate municipale, UGAL INVENT Salonul Cercetării și Inovării organizat de Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați.
2. Istrati Daniela-Ionela, Vizireanu Camelia, Furdui Bianca, Constantin Oana Emilia, Buruiană Cristian-Teodor, Mișu Dan Cosmin, **Blaga (Costea) Giorgiana-Valentina**, Dinică Rodica-Mihaela. 2021. Non-alcoholic fermented probiotic beverage from germinated sorghum and manufacturing process, INVENTICA 2021, Iași, România.

Membru în echipele proiectelor naționale și internaționale

1. Proiect POSCCE-ID 1815, cod SMIS 48745, MORAS, inginer II, 2015-2020.
2. Organisation de seminaires doctoraux-appel a projets, student- doctorand, 2016-2017
3. PN-III-P2-2.1-BG-2016-0143 cu titlul „Soluții pentru măcinișul multicerealier”
4. Proiect nr. 9PCCDI/2018 Sistem complex de valorificare integrală a unor specii agricole cu potențial energetic și alimentar (VALINTEGR), 2018-2020

Brevet invenție

1. **Blaga (Costea) Giorgiana- Valentina**, Vizireanu Camelia, Istrati Daniela-Ionela, Aprodu Iuliana, Borda Daniela. Baton funcțional pe bază de soriz germinat, miere de hrișcă, fructe deshidratate și păstură și procedeul de obținere a acestuia. 2021. A100435.
2. Istrati Daniela-Ionela, Vizireanu Camelia, Furdui Bianca, Constantina Oana Emilia, Buruiană Cristian-Teodor, Mișu Dan Cosmin, **Blaga (Costea) Giorgiana- Valentina**, Dinică Rodica- Mihaela. Băutură nealcoolică probiotică fermentată din sorg germinat și procedeul de obținere a acesteia. 2020.A00765.