

CZU: 582.711.71:543.055

[https://doi.org/10.59295/sum6\(176\)2024_28](https://doi.org/10.59295/sum6(176)2024_28)

INFLUENȚA CONDIȚIILOR DE PROCESARE ASUPRA CONȚINUTULUI DE ANTIOXIDANȚI ÎN FRUCTUS ROSAE

Carolina GRIGORAȘ, Vladislav BLONCHI, Gheorghe DUCA,

Universitatea de Stat din Moldova

Simona NICA,

*Institutul de Chimie Organică și Supramoleculară
„C. D. Nenițescu”, București, România*

Fructele de măceș sau *Fructus Rosae* este un produs vegetal medicinal bogat în vitamine (A, B, C, D și E), minerale (Ca, Fe, K, Mg, Mn, S, Si și Se), polifenoli și are capacitate antioxidantă înaltă. Cel mai mare dezavantaj însă al vitaminei C, extrasă din produsele vegetale, este că aceasta se descompune ușor sub influența oxigenului, a condițiilor de procesare și păstrare din cauza fermentului ascorbinaza. A fost determinat regimul optim de temperatură și forma fructelor de măceș pentru a menține un conținut înalt de vitamina C și alți antioxidanți, responsabili de activitatea biologică a produsului vegetal medicinal. S-a stabilit că regimul optim de temperatură necesar dezactivării ascorbinazei este de 60°C timp de 30 minute, de asemenea forma produsului integral sau pulbere nu afectează esențial activitatea antioxidantă demonstrată prin metoda ABTS a ambelor forme.

Cuvinte-cheie: *produs vegetal medicinal, condiționare, antioxidanți, vitamina C, fructus Rosae, ABTS.*

INFLUENCE OF PROCESSING CONDITIONS ON ANTIOXIDANT CONTENT IN FRUCTUS ROSAE

Rosehip fruits or *Fructus Rosae* is a medicinal plant product rich in vitamins (A, B, C, D and E), minerals (Ca, Fe, K, Mg, Mn, S, Si and Se), polyphenols and has a high antioxidant capacity, but the biggest disadvantage of vitamin C, extracted from plant products, is that it decomposes easily under the influence of oxygen, light, processing and storage conditions due to the ascorbinase ferment. The optimal temperature regime and shape of rosehip fruits has been determined to maintain a high content of vitamin C and other antioxidants, responsible for the biological activity of the medicinal plant product. It has been established that the optimal temperature regime necessary for the deactivation of ascorbinase is 60°C for 30 minutes, also the form of the whole product or powder does not essentially affect the antioxidant activity demonstrated by the ABTS method of both forms.

Keywords: *medicinal plant product, conditioning, antioxidants, vitamin C, fructus Rosae, ABTS.*

Introducere

Plantele sunt o sursă de antioxidanți exogeni, deci acei antioxidanți pe care organismul nostru nu îi poate produce singur și este necesar să îi obțină din alimentație sau suplimente [1 p. 982].

Antioxidanții exogeni includ vitamine precum vitaminele E și C etc. Antioxidanții liposolubili (ex. vitamina E) sunt importanți în prevenirea peroxidării acizilor grași polinesaturați din membranele biologice, iar antioxidanții solubili în apă, cum ar fi vitamina C, joacă un rol-cheie în neutralizarea ROS în faza hidrofilă [2, p. 2].

Se crede că două treimi din speciile de plante din lume au importanță medicinală și aproape toate acestea au un potențial antioxidant excelent [3 p. 217]. Interesul pentru antioxidanții exogeni din plante a fost evocat mai întâi de descoperirea și izolarea ulterioară a acidului ascorbic din plante. De atunci, potențialul antioxidant al plantelor a primit o atenție sporită, deoarece stresul oxidativ crescut a fost identificat ca un factor cauzal major în dezvoltarea și progresia mai multor boli care pun viața în pericol. În plus, suplimentarea cu antioxidanți exogeni sau creșterea apărării antioxidante endogene a organismului s-a dovedit a fi o metodă promițătoare de contracarare a efectelor nedorite ale stresului oxidativ [4, p.8, 5, p. 393].

Fructul de măceș este un produs vegetal medicinal (PVM) bogat în vitamine (A, B, C, D și E), minerale

(Ca, Fe, K, Mg, Mn, S, Si și Se), polifenoli și are capacitate antioxidantă înaltă, cu un nivel moderat de aminoacizi și acizi grași [6 p.2].

Dezavantajul cel mai mare al vitaminei C extrase din fructele de măceș este descompunerea ușoară, de aceea se impun reguli stricte în ceea ce privește cantitatea de oxigen, căldură, lumină, temperatură și condițiile de depozitare [7].

Pentru a putea extinde durata de păstrare a fructelor de măceș, este necesar ca acestea să fie uscate. Uscarea se face doar artificial, deoarece necesită temperaturi mari pentru inactivarea ascorbinazei care conduce la oxidarea vitaminei C, la temperaturi de 20-25°C ascorbinaza este foarte activă [8 p. 10, 9 p. 283]. Totuși, în literatura din domeniul farmacognostic lipsește informația clară despre parametrii tehnici ai procesului de uscare a fructelor de măceș.

Astfel, scopul cercetării a constat în identificarea condițiilor optime de uscare, a formei de depozitare a fructelor de măceș și influența acestor condiții asupra conținutului de acid ascorbic și alți antioxidanți, produsul finit fiind posibil de utilizat în industria farmaceutică și/sau cosmetică.

Metode și materiale

Reactivi chimici: hidroxid de sodiu, soluție de 5%; acid clorhidric, soluție de 2% și de 10%; acid sulfuric, soluție de 2%; 2,6-diclorofenolindofenolat de sodiu, soluție de 0,001M; iodat de potasiu, soluție de 0,001 M; amidon, soluție de 0,5%; ABTS⁺, soluție de 7,00 mM; persulfat de potasiu, soluție de 2,45 mM; trolox, soluție de la 0,10-1,00 mM.

Materia primă: fructele de măceș au fost colectate în conformitate cu regulile indicate pentru acest produs, în sud-estul Republicii Moldova, raionul Ștefan Vodă, s. Popeasca.

Determinarea autenticității produselor vegetale analizate a fost realizată prin analiza farmacognostică calitativă a *Fructus Rosae* și anume prin examinarea macroscopică și microscopică în conformitate cu Farmacopeea Europeană 9.0 [10 p. 1338].

Standardizarea fructelor de măceș a fost realizată conform prevederilor din Farmacopeea Europeană, astfel au fost realizate următoarele determinări: conținutul de umiditate, conținutul total de cenușă, conținutul de vitamina C, valorile obținute fiind comparate cu cele specificate în actul normativ enunțat anterior.

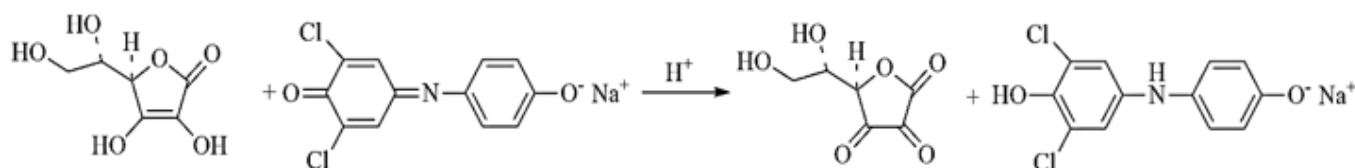
Obținerea produselor finite din *Rosa Canina L.*

Obținerea produselor finite a fost constituită din următoarele etape:

1. colectarea fructelor de măceș și sortarea impurităților;
2. uscarea fructelor la diferite regimuri de temperatură: (60/80/100 ±5)°C, timp de 30 minute, pentru fiecare probă, ulterior uscarea la 40°C până la valorile impuse de farmacopee.
3. determinarea parametrilor de calitate propuși (conținutul de vitamina C și activitatea antioxidantă totală) se realizează pentru fiecare formă a produsului obținut.
4. ambalarea și depozitarea produselor finite în spațiu uscat.

Determinarea conținutului de vitamina C

Dozarea acidului ascorbic se bazează pe proprietățile acestuia de a reduce 2,6-diclorofenolindofenolatul de sodiu (1), care în mediul acid prezintă culoare roșie, în mediul alcalin, colorație albastră, iar la reducere se decolorează.



Determinarea activității antioxidante prin metoda ABTS

Cation radicalul de ABTS (ABTS⁺) este produs prin reacția dintre ABTS (soluție de 7,00 mM) și persulfatul de potasiu (2,45 mM concentrația finală), timp de 12-16 ore la întuneric la temperatura camerei. Soluția de ABTS⁺ (acid 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonic) obținută este diluată cu etanol de 70 % până la A = 0,700 ± 0,020 măsurată la 734 nm. Introducerea a 30 μL de antioxidant la 3 mL de ABTS⁺ trebuie să producă o inhibiție de 20-80% față de soluția inițială. Curba de calibrare se construiește după

standardul Trolox (concentrațiile variază între 0–1 mM), absorbanta fiind măsurată la 734 nm la 1 și 6 min după amestecare.

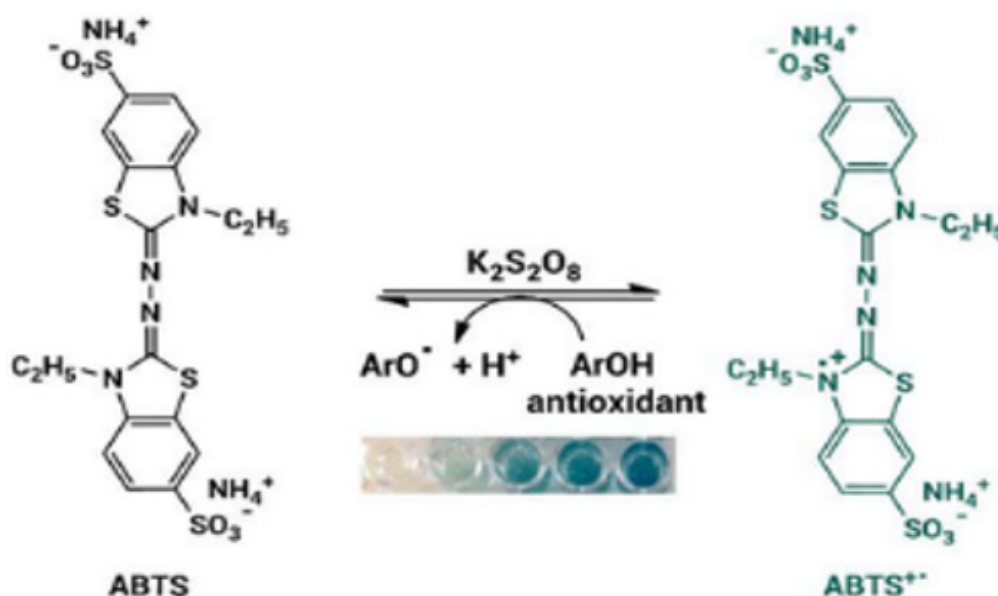
Activitatea antioxidantă totală (AAT) va fi determinată conform ecuației:

$$AAT = (T0_a - T1_a / T0_a) - (T0_b - T1_b / T0_b)$$

unde $T0_a$ și $T1_a$ sunt absorbanțele soluției la 0 și la 1 min respectiv a probei testate, iar $T0_b$ și $T1_b$ sunt absorbanțele soluției probei martor la 0 și 1 min. Corecția se face după soluția martor. Pentru activitatea antioxidantă totală s-a construit curba de etalonare după Trolox, din care s-a calculat capacitatea antioxidantă în echivalenți Trolox (TEAC, Trolox equivalent antioxidant capacity).

Testul ABTS a cărui mecanism de reacție este prezentat în (Figura 1) măsoară capacitatea antioxidantilor de a neutraliza cationul radical stabil ($ABTS^{•+}$), un cromofor albastru-verde cu absorbție maximă la 734 nm, a cărui intensitate scade în prezența antioxidantilor, $ABTS^{•+}$ poate fi generat din ABTS în prezența agenților antioxidanți puternici. Gradul de decolorare a culorii albastru-verde, cuantificat ca o scădere bruscă a absorbanței la 734 nm, depinde de durata reacției, activitatea antioxidantă intrinsecă și concentrația probei [2].

Figura 1. Mecanismul de interacțiune a cation radicalului $ABTS^{•+}$ cu antioxidanți [11 p. 8].



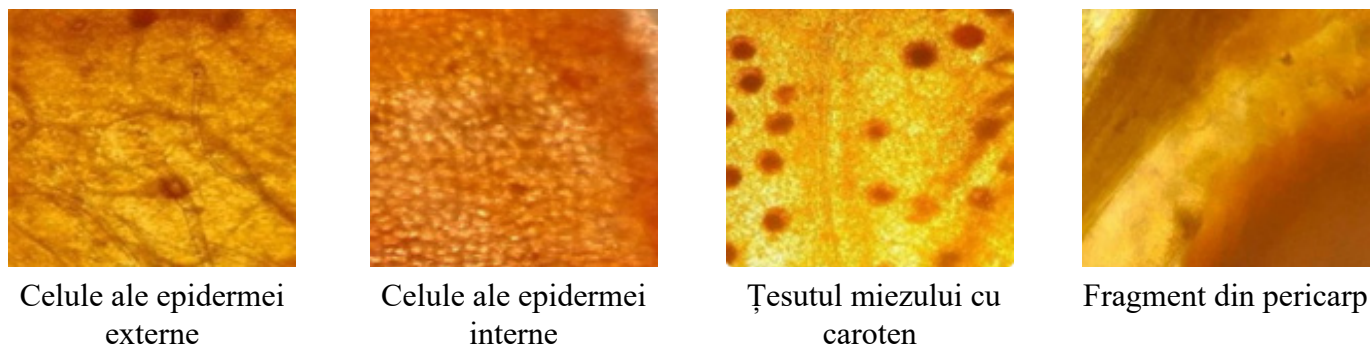
Rezultate și discuții

Analiza macroscopică reprezintă prima etapă de investigare a produselor vegetale medicinale, care presupune o serie de analize morfologice și organoleptice, rezultatele obținute practic au fost înregistrate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Caracteristicile macroscopice ale fructelor de măceș analizate.

Fructul analizat	Măceș
Aspect/culoare	Roșu - maroniu
Diametrul	0,8 -12,0 mm
Gust	Dulciu
Miros	Foarte slab
Formă	Ovală

Prin analiza microscopică s-a confirmat autenticitatea produselor vegetale vitaminice, în special a caracterelor anatomice diagnostice pentru fructele de măceș. În urma determinării au fost indentificate patru caractere distinctive pentru fructele de măceș: celule ale epidermei externe, celule ale epidermei interne, țesutul miezului cu caroten, fragment din pericarp, care confirmă apartenența la specia *Rosa Canina L.* (Figura 2).

Figura 2. Imaginea la microscop a fructelor de măceș analizate, 280x.

Calitatea fructelor de măceș colectate, a fost stabilită prin determinarea umidității, conținutului de vitamina C, conținutului total de cenușă. Valorile obținute sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2. Rezultatele obținute în determinările cantitative pentru fructele de măceș în stare proaspătă.

Parametrul	Valoarea determinată	Valoarea de referință din Farmacopeea Europeană 9.0
Conținutul de umiditate, %	33,1	max. 10,0
Conținutul de cenușă, %	7,2	max. 7,0
Conținutul de vitamina C, %	0,2	min. 0,3

Cantitatea de principiu activ (vitamina C) reglementată de farmacopee, este determinantă în obținerea PVM, în caz contrar produsul nu va fi distribuit în rețeaua farmaceutică. Conținutul de cenușă indică siguranța ecologică a fructelor colectate, în cazul valorilor peste normă se concluzionează despre prezența și poluarea produsului cu metale grele, iar o valoare a umidității peste normele stabilite presupune că produsul a fost păstrat necorespunzător și este posibilă alterarea prematură.

Fructus Rosae fiind produs medicinal este reglementat de farmacopee, ceea ce înseamnă că este specificată forma produsului. În cazul *Fructus Rosae* se obține PVM uscat *in toto*. Principala problemă identificată este lipsa unor tehnologii elaborate pentru standardizarea fructelor de măceș, iar farmacopeea nu include partea tehnologică (procesarea). Studiul literaturii de specialitate a confirmat lipsa unei tehnologii clasice de prelucrare a PVM vitaminice (hidrosolubile), în principal din cauza stabilității joase a acestor metaboliți în timpul procesării.

În această ordine de idei au fost verificate diferite regimuri de temperatură de uscare a fructelor de măceș 60, 80, 100°C timp de 30 minute, pentru inactivarea ascorbinazei.

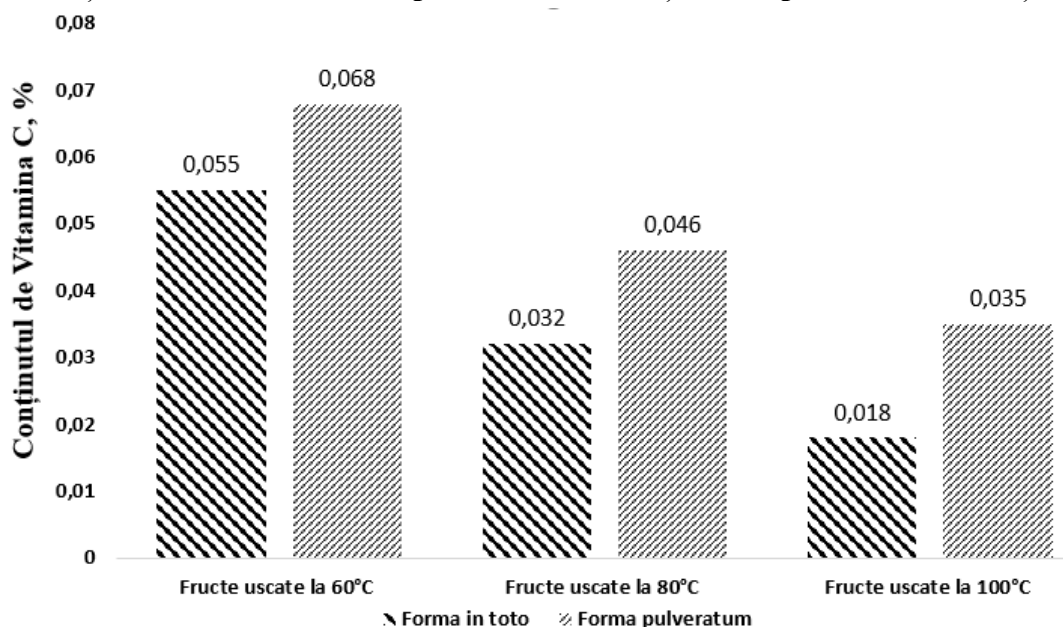
O altă optimizare propusă este obținerea altei forme a PVM și anume forma *pulveratum* pentru fructele uscate. Calitatea PVM procesat a fost verificată după conținutul principiului activ- vitamina C. Deci, s-a propus a se stabili condițiile optime de uscare la obținerea formei *in toto*, stipulată în farmacopee și de a obține pulberea de măceș (forma *pulveratum*) produs lipsă pe piața farmaceutică din Republica Moldova.

Datele experimentale privind conținutul vitaminei C în probele de măceș, după condiționare sunt prezentate în Figura 3.

Ținând cont de prevederile farmacopeei (obținerea produsului uscat), a fost determinat că temperatura optimă de uscare timp de 30 minute a fructelor este cea de 60°C, deoarece conținutul de vitamina C a scăzut doar de 3,6 ori la temperatura de 60°C comparativ cu conținutul inițial de vitamina C (0,2%) și a constituit 0,055%, uscarea la 80°C a redus conținutul de 6,3 ori comparativ cu conținutul inițial de vitamina C și a constituit 0,032%, iar pentru fructele uscate la 100°C conținutul de vitamină s-a diminuat de 11,1 ori comparativ cu conținutul inițial, valoarea obținută fiind de 0,018%. Astfel, a fost demonstrat că temperatura ridicată pe un interval scurt de timp nu este benefică în conservarea conținutului vitaminei C. Trebuie

de remarcat un conținut ușor mai ridicat al vitaminei C în cazul pulberilor, datorită faptului că o parte din „semințe” au fost mărunțite împreună cu fructul fals. Totodată, datele obținute confirmă că pulberea de măceș poate fi obținută și cu succes utilizată în industria farmaceutică.

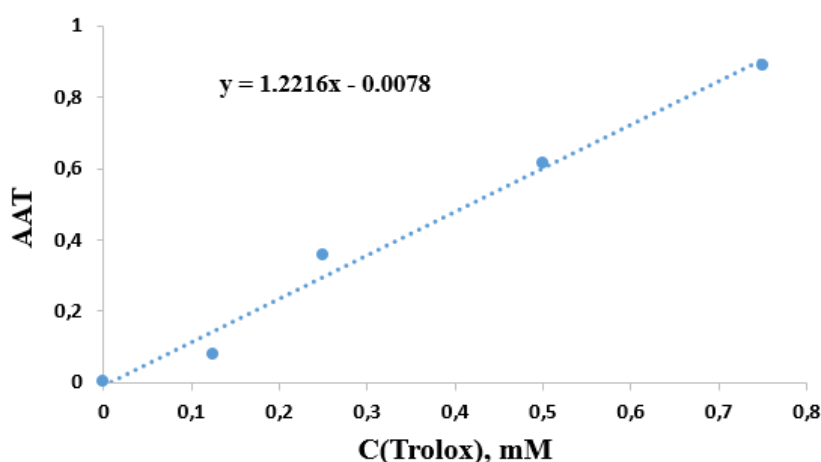
Figura 3. Conținutul de vitamina C în produsele finite obținute la prelucrarea măceșului proaspăt.



Calitatea produselor vegetale obținute a fost verificată încă după un parametru, activitatea antioxidantă. A fost utilizată metoda ABTS, considerată cea mai rapidă și eficientă metodă de determinare a activității antioxidante.

Inițial a fost construită curba de calibrare (Figura 4) utilizând ca substanță etalon troloxul, din curba de calibrare a fost dedusă ecuația dreptei, prin intermediul căreia AAT poate fi exprimată în unități TEAC.

Figura 4. Curba de calibrare Trolox.



Din produsele vegetale vitaminice inițiale au fost obținute extractele, utilizate în determinarea activității antioxidante totale și a valorii TEAC. În Tabelul 4 sunt prezentate valorile obținute pentru fructele de măceș până la condiționare și după condiționare, fiind selectate pentru testare doar fructele de măceș uscate la 60°C și pulberea uscată la aceeași temperatură, deoarece în acestea a fost determinat cel mai înalt conținut de Vitamina C. Totodată, a fost determinată activitatea antioxidantă totală și pentru fructele de măceș păstrate la frigider și în congelator, ca metode alternative de păstrare, însă rezultatele AAT pentru acestea nu sunt mai mari decât pentru formele uscate.

Tabelul 4. Date cinetice de consum a ABTS•+ de către extractele obținute ($\lambda=734\text{nm}$).

EXTRACT t, min	Proba martor	Fructe de măceș proaspete	Fructe de măceș păstrate în frigider	Fructe de măceș congelate	Fructe de măceș uscate la 60°C	Pulbere de măceș, obținute la 60°C
0	0,704	0,704	0,704	0,704	0,704	0,704
1	0,703	0,0020	0,025	0,015	0,016	0,020
2	0,701	0,0018	0,020	0,015	0,015	0,018
3	0,700	0,0012	0,020	0,015	0,015	0,023
4	0,700	0,0018	0,020	0,015	0,015	0,025
5	0,700	0,0013	0,019	0,015	0,014	0,025
6	0,700	0,0013	0,019	0,014	0,014	0,025
AAT	-	0,995	0,963	0,977	0,975	0,973
TEAC	-	0,923	0,892	0,906	0,904	0,863

Valorile până la condiționare sunt apropiate ceea ce denotă că procesul de păstrare a măceșului proaspăt, nu influențează esențial activitatea antioxidantă, în modul în care influențează conținutul de vitamina C, deoarece în compoziția chimică a fructelor de măceș sunt și alți compuși ce manifestă activitate antioxidantă, și nu sunt supuși descompunerii din cauza ascorbinazei, în modul în care acidul ascorbic este influențat de această enzimă. Totuși, pentru cantități industriale, păstrarea la frigider nu este deloc rentabilă. După condiționare, deși conținutul de vitamina C este practic de 2 ori mai mic, decât conținutul inițial, activitatea antioxidantă prezintă la fel valori apropiate celor pentru produsul proaspăt, ceea ce de asemenea se datorează conținutului variat de compuși chimici de natură antioxidantă prezenți în produsele finite obținute.

Concluzii

1. Pentru optimizarea proceselor tehnologice de obținere a fructelor de măceș *in toto* și *pulveratum* au fost analizate 3 regimuri de temperatură de uscare (60, 80, 100°C), și s-a determinat că temperatura optimă este de 60°C timp de 30 minute. Valoarea confirmată de conținutul mare de vitamina C din forma *pulveratum* (0,068%), comparativ cu valorile obținute la uscarea la 80°C (0,046%) și uscarea la 100°C (0,035%), și a activității antioxidante totale de 0,975 la 60°C și comparativ cu forma *in toto* din Farmacopee.

2. Condiționarea fructelor de măceș, mai exact regimul de temperatură selectat și forma de păstrare influențează conținutul de vitamina C, însă nu influențează esențial activitatea antioxidantă, datorită compoziției chimice variate a fructelor de măceș în special a compușilor ce manifestă activitatea antioxidantă și nu sunt influențate de activitatea enzimatică a ascorbinazei.

3. Valoarea activității antioxidante a pulberii de măceș (0,973) și conținutul mai mare de vitamina C după condiționarea la 60°C (0,068%), sugerează că forma *pulveratum* ar putea fi utilizată ca materie primă farmaceutică și/sau cosmetică pe piața locală.

Referințe:

- KASOTE, D. M., KATYARE, S. S., HEGDE, M. V., BAE, H. *Significance of antioxidant potential of plants and its relevance to therapeutic applications*. In: *International Journal of Biological Sciences*, 2015, nr. 11(8), p. 982-991. DOI: 10.7150/ijbs.12096.
- MUNTEANU, I.G., APETREI, C. *Analytical Methods Used in Determining Antioxidant Activity: A Review*. In: *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, nr. 22(7), p.1-30. DOI: 10.3390/ijms22073380.
- DUDUKU, K., ROSALAM, S., RAJESH, N. *A review of the antioxidant potential of medicinal plant species*. In: *Food and Bioproducts Processing*, 2011, nr. 89 (3), p. 217-233. ISSN 0960-3085.
- SZENT-GYÖRGYI, A. *Lost in the twentieth century*. In: *Annual review of biochemistry*, 1963. Disponibil: <https://www.chm.bris.ac.uk/sillymolecules/lost.pdf> [Accesat:27.09. 2024]

5. KASOTE, D. M., HEGDE, M. V., KATYARE, S. S. *Mitochondrial dysfunction in psychiatric and neurological diseases: cause (s), consequence (s), and implications of antioxidant therapy*. In: *Biofactors*, 2013. nr. 39(4), p. 392-406.
6. VLAICU, P. A., UNTEA, A. E., TURCU, R. P., PANAIT, T. D., SARACILA, M. *Rosehip (Rosa canina L.) Meal as a Natural Antioxidant on Lipid and Protein Quality and Shelf-Life of Polyunsaturated Fatty Acids Enriched Eggs*. In: *Antioxidants (Basel)*, 2022, nr. 11(10), p. 1-21. DOI: 10.3390/antiox11101948.
7. GHENADOV-MOȘANU, A. *Obținerea și stabilizarea unor coloranți, antioxidanți și conservanți de origine vegetală pentru alimente funcționale/ Autoreferat al tezei de doctor habilitat în științe inginerești, Chișinău, 2021.*
8. DADU, C., DONEA, V., BUCAȚEL, V., CECOI, V. *Măceșul Rosa Canina L. cultură de perspectivă pentru industria alimentară și farmaceutică*. În: *Pomicultura, Viticultura și Vinificația*, 2017, nr. 3, p. 2-10. CZU: 634.8: 663.25.
9. BALAN, V., PARASCOVIA, S., CALALB, T., CIORCHINĂ, N., CUMPANICI, A., DODICA, D., ROȘCA, I., TODIRAȘ, V., ZBANCĂ, A. *Cultura arbuștilor fructiferi și căpșunului*. Chișinău: 2017, p. 434. ISBN 978-9975-53-067.
10. European pharmacopoeia 9.0. *Dog Rose. Rosae pseudo-fructus*, 2008, p. 1338-1339.
11. SHAHZAD, S. M., MORIDI FARIMANI, M., FOROUMADI, A. *et al. Bioengineered synthesis of phytochemical-adorned green silver oxide (Ag₂O) nanoparticles via Menthapulegium and Ficus carica extracts with high antioxidant, antibacterial, and antifungal activities*. In: *Scientific Reports*. 2022. nr. 12, p. 1-15. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-26021-4>

Notă: Această lucrare a fost susținută printr-un grant al Ministerului Cercetării, Inovării și Digitalizării a României, CNCS-UEFISCDI, proiect PN-IV-P8-8.3-ROMD-2023-0045, în cadrul PNCDI IV.

Date despre autori:

Carolina GRIGORAȘ, doctorandă, Școala Doctorală Științe ale Naturii, Universitatea de Stat din Moldova.

ORCID: 0009-0006-7123-7453

E-mail: carolina.grigoras@usm.md

Vladislav BLONSCHI, doctor în științe chimice, lector universitar, Universitatea de Stat din Moldova.

ORCID: 0000-0001-8628-6756

E-mail: vlad.blonschi@usm.md

Gheorghe DUCA, academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova.

ORCID: 0000-0001-7265-6293

E-mail: ggduca@gmail.com

Simona NICA, doctor în științe chimice, cercetător științific II, Institutul de Chimie Organică și Supramoleculară „C. D. Nenițescu” din București.

ORCID: 0000-0001-5666-9043

E-mail: simona.nica@isoscdn.ro

Prezentat la 30.09.2024