

Studiu privind evaluarea gradului de afectare oxidativa a principalilor bioconstituenti (lipide, glucide, proteine, acizi nucleici) in matricile de origine animala si non animala

efectuat în cadrul proiectului *Abordarea bioeconomică a agenților antimicrobieni – utilizare și rezistență*

(cod - PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0361).

**Coordonator:** Tulcan Camelia

Membri: Mircu Calin, , Radulov Isidora, Alexa Ersilia Calina, Tod Monica

Data finalizării: 10.12.2018

**Acknowledgements**

Activities under this work were carried out in the *Research Laboratory Complex "Horia Cernescu"* - financed by project *"A bio-economical approach of the antimicrobial agents - use and resistance"*, in the frame of contract PCCDI 7/19.03.2018, code: PN-III P1-1.2-FPRD-2017.

## 1. Oxidarea lipidică indusă de plasma rece în alimente

Plasma rece este o tehnică în curs de dezvoltare, economică și ecologică, cu potențiale aplicații în industria alimentară și a bioprocésării, inclusiv de decontaminare microbiană, inactivare enzimatică, de prelungire a duratei de depozitare și de modificare fizico-chimică.

Plasma rece, este o metodă non-termală de procesare, care utilizează curentul electric și un gaz purtător (aer, oxigen, azot sau heliu) în vederea inactivării microorganismelor care contaminatează aerul și suprafața alimentelor și nu necesită agenți chimici antimicrobieni sau lumina UV. Aceste avantaje provin din cocteilul speciilor reactive și din procesele fizice care sunt asociate cu descărcări electrice asupra gazelor.

Cu toate acestea, atunci când oxigenul este prezent ca o componentă a gazului în care se fac descărcări de plasmă, speciile de oxigen reactiv (ROS) ar putea duce la scăderea calității alimentelor. Oxidarea lipidelor indusă de un proces cu plasmă rece cu conținut de oxigen poate afecta în cele din urmă acceptabilitatea și durata de depozitare a alimentelor.

Siguranța și calitatea produselor reprezintă considerente cruciale pentru adoptarea tehnologiei cu plasmă rece. Plasma rece în gazele inductoare care conțin oxigen afectează lipidele din mai multe tipuri de alimente, inclusiv cereale, uleiuri comestibile, produse lactate și produse din carne. Prin urmare, este necesar să se înțeleagă și să se abordeze efectele sale oxidative în diferite alimente.

Procesarea în condiții optimizate a alimentelor, împreună cu manipularea atentă a acestora în urma tratamentului cu plasmă, sunt principalele considerente utilizate pentru a minimiza impactul negativ a plasmă asupra lipidelor alimentare (Gavahian, și colab., 2018).

Necesitatea industrială de creștere a ratei de producție, îmbunătățirea calității alimentelor, precum și cererea consumatorilor privind diversitatea alimentară, se numără printre motivele principale de îmbunătățire și dezvoltare a proceselor tradiționale. Tehnologiile alimentare emergente vizează îmbunătățirea siguranței alimentare și extinderea duratei de depozitare, maximizând însă reținerea atributelor cheie de calitate (Misra et al., 2017). Plasma rece este o tehnologie relativ nouă și emergentă în sectorul procesării agroalimentare și atrage pe scară largă interesul industriei alimentare datorită caracteristicilor sale economice și ecologice (Pankaj, Wan, & Keener, 2018).

Plasma este un ansamblu format din mai multe specii atomice, moleculare, ionice și radiante excitante, coexistând cu numeroase specii reactive, inclusiv electroni, ioni pozitivi și negativi, radicali liberi, atomi gazoși, molecule din sol, cuante de radiații electromagnetice (fotoni UV și lumină vizibilă) (Misra et al., 2017). Aceste specii chimice active din plasmă rece sunt capabile să inactiveze rapid și eficient microorganismele în mediile lor native sau să ducă la modificări funcționale în produsele alimentare, atrăgând astfel industria. Plasma rece a demonstrat că are aplicații potențiale într-o serie de operații, inclusiv: decontaminarea microbiană (Dasan, Boyaci, & Mutlu, 2017; McClurkin-Moore, Ileleji, & Keener, 2017; Noriega, Shama, Laca, Diaz, & Kong, 2011), modificarea fizico-chimică a amidonului (Wu, Sun, & Chau, 2017; Zhu, 2017), proteinelor (Bußler, Steins, Ehlbeck, & Schlüter, 2015; Dong, Gao, Zhao, Li, & Chen, 2017) și a altor produse cerealiere (Misra et al., 2015; Pal et al., 2016) precum și în degradarea pesticidelor din produsele alimentare (Misra, 2015; Toyokawa, Yagyū, Yamashiro, Ninomiya, & Sakudo, 2018). De asemenea, se menționează că plasmă rece induce procese oxidative în unele sisteme

## Studiu privind evaluarea gradului de afectare oxidativa in diverse matrici

---

alimentare, de aceea această problemă trebuie abordată cu mare atenție (Gavahian et al., 2018).

În timp ce moleculele lipidice au un rol important în formarea gustului alimentelor, oxidarea lor afectează în mod negativ calitatea senzorială și nutrițională (Barden & Decker, 2016; Shahidi & Zhong, 2010). Lipidele oxidate au efecte toxice asupra proceselor celulare, incluzând modularea expresiei genei, modificarea comportamentului celular și a bolilor cardiovasculare (Niki, 2009; Spickett & Forman, 2015). Procesele tradiționale, cum ar fi tratamentele termice convenționale și efectele lor asupra caracteristicilor alimentare, sunt înțelese exhaustiv, datorită eforturilor cercetătorilor de câteva decenii. Cu toate acestea, odată cu dezvoltarea continuă a tehnologiilor non-termice, o bună înțelegere a efectelor acestora asupra parametrilor critici de siguranță și de calitate este o condiție esențială pentru comercializarea acestora. Acest lucru este valabil chiar și pentru oxidarea lipidică indusă de plasma rece în alimente. Trebuie remarcat faptul că, în ciuda efectelor negative raportate asupra lipidelor, cercetătorii continuă să exploreze în mod activ utilizările și să caute noi surse de plasmă pentru aplicații alimentare (Gavahian et al., 2018).

Într-unul dintre cele mai vechi studii privind aplicațiile plasmei reci în siguranța alimentară, neesitatea investigării efectelor plasmei asupra lipidelor a fost puternic accentuată (Misra și colab., 2011). Acest studiu furnizează informații importante cu privire la o înțelegere științifică aprofundată și la adoptarea unei practici tehnologice ca o intervenție de decontaminare. De atunci, puține studii au evaluat efectele plasmei reci asupra lipidelor izolate din matricea complexă. Cu toate acestea, s-au înregistrat multe progrese în investigarea efectelor plasmei reci asupra lipidelor în sistemele alimentare reale (Gavahian și colab., 2018).

### 1.1. Chimia cold plasmei

Plasma rece poate fi obținută la presiuni atmosferice sau sub-atmosferice prin intermediul unei descărcări electrice sau a unei radiații ultraviolete puternice într-un gaz. Printre sursele de plasmă utilizate în mod obișnuit în tratamentul direct sau indirect al alimentelor se numără:

- descărcările electrice de tip Corona;
- descărcările de tip barieră dielectrică (DBD);
- descărcările de tip luminescente;
- descărcările electrice alunecătoare (Glidarc sau arc rampant). (Fridman, 2008; Misra și colab., 2016).

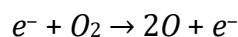
Proiecte detaliate cu privire la sursele de plasmă sunt discutate amănunțit în literatură (Bárdos & Baránková, 2010; Conrads & Schmidt, 2000). Proprietățile plasmei, cum ar fi densitatea numerică de particule încărcate (electroni și ioni) și distribuția lor energetică, depind în general de intensitatea puterii, de sursa energetică (de exemplu AC, DC, puls, frecvență etc.), de tipul de gaz, etc.

Câmpurile electrice din gaze pot accelera mișcarea ionilor încărcăți și a electronilor liberi. Coliziunea acestor particule accelerate cu alte molecule are ca rezultat schimbul energetic, reacțiile de deplasare și schimburile de sarcină, rezultând formarea mai multor specii radicale. În particular, mecanismele de reacție implică procese electronice de impact (vibrații, excitații, disociere, atașare și ionizare), neutralizare ion-ion, reacții moleculare

## Studiu privind evaluarea gradului de afectare oxidativa in diverse matrici

ionice, ionizare Penning, călire, recombinaire neutră în trei corpuri și chimie neutră, pe lângă fotoemisie, fotoabsorbție și fotoionizare (Misra și colab., 2016). Trebuie remarcat faptul că, deși majoritatea speciilor formate în tratamentul cu plasmă pot interacționa cu alimentele, o fracție mare a speciilor se recombina sau difuzează în faza lichidă.

În momentul în care se fac descărcări electrice în gazele alimentare care conțin molecule de  $N_2$  și  $O_2$ , reacțiile lor de coliziune cu electronii duc la o cascadă de reacții care au drept consecință formarea de  $N_xO_y$ ,  $O_3$  (ozon) și radicali peroxidici. În timpul descărcării, coliziunea electronilor ( $e^-$ ) cu  $O_2$  molecular are ca rezultat formarea unui atom de O singular în zona de descărcare, care atacă ulterior  $O_2$  molecular printr-o reacție de trei corpuri producând ozon ( $O_3$ ), care este un oxidant puternic:



unde,  $M = O, O_2$ , sau  $O_3$ .

Ozonul și atomul de oxigen sunt unii dintre principalii agenți responsabili de acțiunea antimicrobiană a plasmei și, în ciuda oricărui contrarier, și surse potențiale de oxidare a lipidelor din alimente. Apa, atunci când este prezentă în gazul alimentar, are ca rezultat formarea de specii de OH,  $H_2O_2$  și H, care, la rândul său, pot substitui moleculele de  $O_3$ .

### 1.2.Oxidarea lipidică

Lipidele sunt formate din acizi grași saturați, mononesaturați sau polinesaturați, pe baza numărului de legături duble dintre atomii de carbon. Lipidele alimentare sunt predispuse procesului de oxidare în prezența sistemelor catalitice cum ar fi lumina, căldura și metalele (de exemplu, Cu, Fe) care implică radicali liberi sau alte specii reactive intermediare și care rezultă în foto, termo sau autooxidare. Aceasta din urmă reprezintă calea cea mai comună de oxidare, definită ca o reacție spontană a lipidelor alimentare cu oxigenul. Autooxidarea cuprinde reacții în lanț ale radicalilor liberi și se desfășoară în trei etape distincte de inițiere, propagare și terminare (figura 1) (Lorenzo și colab., 2017).

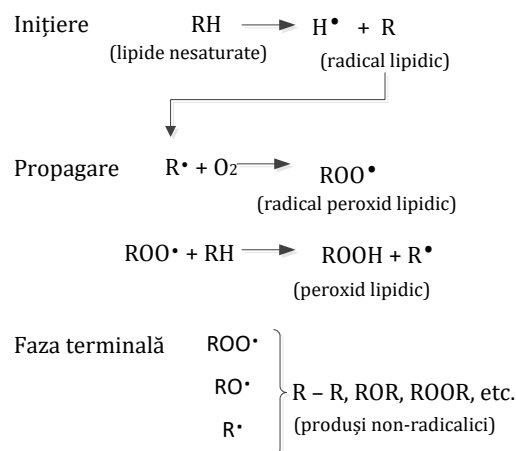


Figura 1. Calea de autooxidare a lipidelor

Radicalii liberi, care pot fi produși prin mai multe procese, atacă mai mulți compuși, cum ar fi acizii grași nesaturați și duc la oxidarea lipidelor, cu impact negativ asupra calității

## Studiu privind evaluarea gradului de afectare oxidativa in diverse matrici

---

alimentelor (Frankel, 2012; Kerrihard și colab, 2015; Repetto și colab., 2012; Shahidi & Zhong, 2010). Se cunosc câteva metode analitice care pot detecta incidența oxidării lipidelor în produsele alimentare prin măsurarea produșilor de oxidare primară (care sunt de obicei componente nonvolatile) sau a produșilor de oxidare secundară (care adesea includ componente volatile) cum ar fi valoarea indicelui de peroxid (PV) și a acidului 2-tiobarbituric reactiv (TBARS) (Kerrihard et al., 2015). În plus, pot fi utilizate tehnici avansate cum ar fi cromatografia, spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) și spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN) pentru a evalua oxidarea lipidelor (Frankel, 2012; Repetto și colab., 2012).

Speciile de oxigen reactiv din plasmă ar putea interacționa cu lipidele alimentare și iniția procesul de oxidare, în special în cazul tratării alimentelor grase (Van Durme & Vandamme, 2016). Principala țintă a speciilor de oxigen reactiv (în special  $\cdot\text{OH}$  și  $^1\text{O}_2$ ) în fragmentele lipidice sunt grupările metil, cu o afinitate mai mare pentru cele legate prin legături duble. Acest lucru se datorează faptului că energia necesară pentru abstractizarea unui atom de hidrogen este semnificativ mai mică decât legăturile CH legate în altă parte (272 kJ/mol vs. 422 kJ/mol) (Surowsky și colab., 2016). Astfel, cu cât un acid gras conține mai multe legături duble, cu atât acesta este mai susceptibil împotriva atacurilor speciilor de oxigen reactiv homolitice. Lipidele, fiind componente destul de sensibile ale matricelor alimentare, trebuie să fie monitorizate în timpul proceselor de tratare cu plasmă. Acizii grași sensibili la speciile de oxigen reactiv sunt de exemplu acidul linoleic (18:2) și acidul  $\alpha$ -linolenic (18:3), conținând două și, respectiv, trei duble legături. De asemenea, în practică, s-a raportat că un tratament cu plasmă rece de 20 de minute duce la modificarea compoziției acizilor grași polinesaturați și a conținutului total de aldehydă din laptele de vacă care ar putea fi legat de efectele hidrolitice ale plasmei (Korachi et al., 2015). Deși s-a acordat o atenție suficientă modificărilor structurale și fizice în timpul procesului cu plasmă rece, oxidarea lipidelor nu a primit atenția pe care o merită.

### 1.3. Plasma rece induce oxidarea lipidică în alimente

#### 1.3.1. Efectele tratamentului cu plasma rece asupra oxidării lipidice din alimente

Procesul cu plasmă generează specii de oxigen reactiv cum ar fi radicalii hidroxil, peroxidul de hidrogen și anionii superoxidici care participă la decontaminarea microbiană (Attri și colab., 2015). Din păcate, speciile reactive (în special radicalii liberi) pot iniția, de asemenea, procese de oxidare lipidică prin abstractizarea ionilor de hidrogen din moleculele lipidice (Shahidi & Zhong, 2010). Mai multe cercetări au raportat impactul oxidativ al plasmei reci asupra ingredientelor alimentare. Această tehnică emergentă afectează negativ acizii grași din orez (Lee și colab., in press), făina de grâu (Bahrami și colab., 2016), carnea de porc (Choi și colab., 2015; Cui și colab., 2017; Jayasena și colab., 2015; Kim și colab., 2011; Kim și colab., 2013; Lee et al., 2018), vită (Bauerși colab., 2017; Jayasena și colab., 2015; Rød și colab., 2012; Sarangapani și colab., 2017), pui (Lee și colab., 2016), fructe de mare (Albertos și colab., 2017; Choi și colab., 2016; Choi și colab., 2017a, 2017b; Puligundla și colab., 2017), sushi (Kulawik și colab., 2018), brânză (Yong și colab., 2015), lapte (Kim și colab., 2015) și ulei de măsline (Van Durme & Vandamme, 2016). Un rezumat al studiilor recente privind efectele oxidative ale plasmei reci asupra alimentelor este prezentat în Tabelul 1.

Studiu privind evaluarea gradului de afectare oxidativa in diverse matrici

Tabelul 1

Rezumatul investigațiilor privind efectul plasmiei reci asupra oxidării lipidelor alimentare

Produs alimentar	Sursa de plasmă și condițiile	Gaz purtător	Durata maximă a procesului (min)	Metoda de determinare a gradului de oxidare	Observații contatate	Referința bibliografică
Orez alb și brun gătit	Expunere directă; presiune atmosferică; putere: 250 W; frecvență: 15 kHz	aer	20	TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>tratamentul cu plasmă a determinat creșterea valorii TBARS</li> <li>valoarea TBARS la orezul brun a fost mai mare decât la orezul alb datorită conținutului mai mare de grăsime</li> <li>oxidarea lipidică în timpul procesului cu plasma rece afectează caracteristicile senzoriale</li> </ul>	Lee și colab., in press
Făină de grâu	Expunere directă; putere de intrare, NTP: 40, 90 W; frecvență: 9 kHz	aer	2	Indice de peroxid, n-hexanal	<ul style="list-style-type: none"> <li>markerii de oxidare au crescut prin creșterea timpului de procesare și a tensiunii aplicate</li> </ul>	Bahrami și colab., 2016
Carne de porc și de vită	Expunere indirectă; plasmă flexibilă DBD cu strat subțire; putere maximă: 100 W; putere medie: 2 W; frecvență: 15 kHz	Aer + N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	10	TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>valorile TBARS au crescut odată cu durata procesului</li> <li>valorile TBARS înregistrate la carnea de vită au fost mai mari decât cele înregistrate la carnea de porc datorită variațiilor conținutului de grăsime și a compoziției în acizi grași</li> </ul>	Jayasena și colab., 2015
Bacon	Expunere directă, putere: 75, 100, 125W; frecvență: 14 MHz	He, 10 lpm He + 10 sccm O <sub>2</sub>	1.5	TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>s-au observat valori mai mari ale TBARS în probele tratate după 7 zile de depozitare</li> </ul>	Kim și colab., 2011
Cotlet de porc	Expunere indirectă, plasma DBD; putere: 3 kV; frecvență: 30 kHz	He, 99.7%He + 0.3% O <sub>2</sub>	10	TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>valorile TBARS ale probelor tratate cu He + O<sub>2</sub> au fost mai mari decât ale altor probe</li> </ul>	Kim și colab., 2013
Branza cheddar feliata	Expunere indirectă; plasmă flexibilă DBD cu strat subțire; putere maximă 100 W; putere medie: 2 W; frecvență: 15 kHz	Aer + N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	10	TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>valorile TBARS au crescut în comparație cu cele ale probelor netratate</li> </ul>	Yong și colab., 2015
Carne de	Expunere indirectă, sistem de	Aer	30	Indice de	<ul style="list-style-type: none"> <li>tratamentul cu plasmă rece a dus la creșterea</li> </ul>	Sarangapan

## Studiu privind evaluarea gradului de afectare oxidativa in diverse matrici

vită și lipide din lapte	plasmă DBD în ambalaje; voltaj: 60–80 kV			peroxid, RMN, Spectroscopie FTIR Compoziție în acizi grași	<p>indicelui de peroxid atât pentru lapte, cât și pentru grăsimea din carne de vită</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• s-a observat formarea hidroperoxidurilor de acid oleic și linoleic</li> <li>• oxidarea acizilor grași tratați cu plasmă rece urmat de mecanismul Criegee</li> </ul>	și colab., 2017
Lapte	Expunere directă, plasmă DBD încapsulată; putere: 250 W; frecvență: 15 kHz	Aer	10	TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• valoarea TBARS nu a fost afectată de tratamentul cu plasmă</li> </ul>	Kim și colab., 2015
Carne de porc	Expunere directă; descărcare corona; voltaj: 20 kV; frecvență: 58 kHz; puterea curentă: 1.50 A; lungime: 25mm	Aer	2	Indice de peroxid  TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• tratamentul cu jet de corona a dus la creșterea indicelui de peroxid pentru carne de porc congelată, dar nu a afectat lipidele cărnii de porc dezghețate</li> <li>• valorile TBARS nu s-au modificat după tratamentul cu plasmă</li> </ul>	Choi și colab., 2015
Carne de calamari uscată	Expunere directă; descărcare corona; voltaj de intrare: 20 kV; frecvență: 58 kHz; putere curentă: 1.50 A; lungime: 25mm	Aer	3	TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• valorile TBARS au crescut odată cu creșterea duratei de expunere</li> </ul>	Choi și colab., 2017a
Piept de pui	Expunere indirectă; plasmă flexibilă DBD cu strat subțire; putere maximă: 100 W; putere medie: 2W frecvență: 15 kHz	Aer	10	TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• tratamentul cu plasmă nu a determinat oxidarea lipidelor</li> </ul>	Lee și colab., 2016
Pește file uscat (Pollock din Alaska)	Expunere directă; descărcare corona; voltaj: 20 kV; frecvență: 58 kHz; putere curentă 1.50 A; lungime: 25mm	Aer	3	Indice de peroxid TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• indicele de peroxid nu s-a modificat în timpul tratamentului corona, dar TBARS a crescut</li> </ul>	Choi și colab., 2016
Ulei de măsline	Expunere directă; jet de plasmă DBD; voltaj de intrare: 6 KV; frecvență: 50 kHz	99.9% Aer + 0.1% O <sub>2</sub>	60	GS-MS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• tratamentul cu plasmă a dus la creșterea concentrației de produși secundari de oxidare;</li> <li>• oxidarea indusă de plasmă a urmat un mecanism unic generând produși unici de oxidare;</li> <li>• plasma rece a fost propusă ca tehnică pentru</li> </ul>	Van Durme & Vandamme, 2016

## Studiu privind evaluarea gradului de afectare oxidativa in diverse matrici

					evaluarea falsificării uleiului comestibil	
Sushi (Nigiri și Hosomaki)	Expunere directă; DBD pe bază de jet; Voltaj: 70 și 80 kV; frecvență: 50 Hz	Aer	5	TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>tratamentul cu plasmă a dus la creșterea valorilor TBARS</li> <li>suprafața superioară și concentrația mai mare a acizilor grași nesaturați au dus la obținerea unor valori mai ridicate pentru TBARS în sushi Hosomaki</li> </ul>	Kulawik și colab., 2018
Spată de vită ambalată în vid	Expunere directă; sistem APP; putere disipată: 18, 22, 25W	Aer	1	TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>valoarea TBARS nu a fost afectată de tratamentul cu plasmă rece</li> </ul>	Bauer și colab., 2017
Carne măcinată	Expunere directă; plasmă DBD; putere: 550 W; Frecvență: 25 kHz	Aer	60	TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>plasma rece nu a provocat oxidarea lipidelor</li> <li>condițiile procesului cu plasmă rece pot proteja lipidele alimentare împotriva oxidării</li> </ul>	Jung și colab., 2017
Conserve de șuncă	Expunere directă; DBD; putere 600 W; frecvență: 25 kHz	Aer	30	TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>plasma rece nu induce oxidarea lipidelor</li> <li>antioxidanții (oxidul azotic și acidul ascorbic) împiedică oxidarea produsului după tratamentul cu plasmă la rece</li> </ul>	Lee și colab., 2018
Pește Gwamegi de Pacificsemi uscat	Expunere directă; jet corona; voltaj: 20 kV; frecvență: 58 kHz	aer	10	indice de peroxid TBARS Indice de aciditate	<ul style="list-style-type: none"> <li>valoarea indicelui de peroxid și a indicelui de aciditate nu au fost afectate de tratamentul corona, dar valorile TBARS au crescut</li> </ul>	Puligundla și colab., 2017
Calamari semiuscat	Expunere directă; jet corona; voltaj: 20 kV; frecvență: 58 kHz; putere curentă: 1.5 A; lungime: 25mm	Aer	10	TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>valorile TBARS ale probelor tratate cu jet corona au crescut</li> </ul>	Choi și colab., 2017b
Cotlet de porc	Expunere indirectă; plasmă rece N <sub>2</sub> comercială; putere: 500W	N <sub>2</sub>	2	TBARS	<ul style="list-style-type: none"> <li>valoarea TBARS a crescut în urma tratamentului cu plasmă rece</li> <li>adăugarea antioxidantilor (BHA, uleiuri esențiale) a redus cantitatea de TBARS și a compensat efectele oxidante ale plasmăi reci</li> </ul>	Cui și colab., 2017

#### 1.4.Considerații privind minimizarea oxidării lipidelor

Din datele prezentate anterior este evident faptul că parametrii procesului cu plasmă rece influențează oxidarea lipidică în timpul tratamentului. Selecția atentă a parametrilor poate ajuta procesatorii de alimente să reducă incidența și/sau gradul de oxidare lipidică în alimentele tratate cu plasmă rece. Alegerea materiei prime și a formulării potrivite, împreună cu tratamentul cu plasmă în condiții optimizate, se numără printre considerentele critice de menținere a calității lipidelor în prelucrarea cu plasmă rece a produselor alimentare (Gavahian și colab., 2018).

##### 1.4.1. Procesarea selectivă a alimentelor

Este evident faptul că tratamentul cu plasmă (cu oxigen în gazul de alimentare) aplicat alimentelor bogate în grăsimi, cum ar fi uleiurile comestibile, crește șansele de incidență ale produsului la oxidare. S-a raportat faptul că expunerea îndelungată a uleiului de măsline la tratamentul cu plasmă a condus la creșterea concentrației produșilor de oxidare secundari (Van Durme & Vandamme, 2016). De aceea, tratamentul cu plasmă al unei matrice lipidice trebuie evitat. Pieptul de pui are un conținut mai scăzut de grăsime comparativ cu carnea de vită și porc, ceea ce îl face un candidat potențial pentru tratamentul cu plasmă rece din punctul de vedere al minimizării oxidării lipidelor (Jayasena și colab., 2015; Lee și colab., 2016). O concluzie similară ar putea fi făcută și pentru produsele lactate cum ar fi brânza cheddar (cu un conținut de grăsime de 17-30%), care este susceptibilă la oxidare în timpul proceselor cu plasmă, comparativ cu laptele de vacă cu un conținut de grăsime cuprins între 1,4 și 3,2% (Guinee și colab., 2000; Kim și colab., 2015; Yong, și colab., 2015).

În plus față de conținutul de grăsime, trebuie luată în considerare și compoziția lipidelor alimentare. De exemplu, concentrația ridicată de acizi grași nesaturați a cărnii de calmar o face susceptibilă la procesul de oxidare în timpul tratamentului cu plasmă, (Choi și colab., 2017b, 2017a). În același mod, deoarece concentrațiile de acizi grași polinesaturați din uleiul de floarea-soarelui sunt mai mari față de uleiul de măsline virgin, s-a demonstrat că tratamentul cu plasmă al acestuia are ca rezultat o rată de oxidare mai ridicată (Van Durme & Vandamme, 2016).

Componentele fără-grăsimi ale alimentelor pot afecta, de asemenea, rata de oxidare în tratamentul cu plasmă, în funcție de proprietățile lor pro- sau antioxidante, cum ar fi în cazul hemului feric și, respectiv, a acidului ascorbic.

Așa cum s-a arătat mai devreme, prezența pigmentului hemic feric și a mioglobinei într-un produs cum ar fi carnea roșie determină creșterea ratei de oxidare în condițiile plasmei comparativ cu carnea de pasăre (Lee și colab., 2016; Love & Pearson, 1971; Rhee și colab., 1996). Prin urmare, carnea de pasăre reprezintă probabil un candidat mai bun pentru tehnica de prelucrarea cu plasmă industrială decât carnea roșie, având în vedere oxidarea lipidică (Lee et al., 2016).

În cele din urmă, modul în care sunt tratate alimentele înainte de tratamentul cu plasmă, inclusiv condițiile de depozitare și orice prelucrare prealabilă trebuie să fie luate în considerare în mod corespunzător. Condițiile de depozitare necorespunzătoare, cum ar fi expunerea la oxigen și lumină (Frankel, 2012; Shahidi & Zhong, 2010) și procesele dure

## Studiu privind evaluarea gradului de afectare oxidativa in diverse matrici

---

precum uscarea (Jong Hwan et al., 2007) inițiază procesul de oxidare și fac lipidele mai predispuse la starea oxidativă indusă de plasmă.

Pentru a ilustra acest lucru, s-a aplicat tratamentul cu plasmă asupra cărnii de calamari înainte de uscare, rezultatul constând în faptul că a crescut concentrație în produși de oxidare primari, făcând lipidele mai vulnerabile la oxidare în timpul depozitării (Choi et al., 2017b, 2017a).

### 1.4.2. Optimizarea formulării produsului

Lipidele alimentare sunt susceptibile la oxidare în prezența speciilor reactive care sunt inerente oricărui proces cu plasmă. Prin urmare, ar putea fi luate în considerare măsuri preventive împotriva reacțiilor oxidative pentru alimentele sensibile la tratamentul cu plasmă (de exemplu pentru alimentele cu un conținut ridicat de grăsimi sau o concentrație mare de acizi grași nesaturați). Adăugarea aditivilor alimentari aprobați cu proprietăți antioxidante cum ar fi BHA sau compușii naturali antioxidanți, cum ar fi uleiurile esențiale, ar putea proteja produsul alimentar împotriva oxidării în timpul tratamentului cu plasma. Pentru a demonstra acest concept, Cui et al., 2017 au amestecat carnea de porc cu BHA și uleiuri esențiale de cymbopogon (lemongrass), împiedicând astfel oxidarea în urma tratamentului cu plasmă rece. Fenolii naturali cu proprietăți antioxidante adăugați în alimente înainte de tratamentul cu plasmă pot sinergiza și proteja antioxidanții endogeni. Trebuie remarcat faptul că uleiurile esențiale și produșii lor de ionizare, având proprietăți antimicrobiene, îmbunătățesc sinergic eficacitatea antimicrobiană a plasmei reci (Tyagi și colab., 2012). De asemenea, este de remarcat faptul că mai multe uleiuri esențiale se bucură de statutul general recunoscut ca fiind sigure (GRAS) de către administrația americană pentru alimente și medicamente (U. S. Food and drug administration, 21CFR182.20).

### 1.4.3. Manipularea alimentelor tratate cu plasmă

Expunerea la oxigen și la lumină, precum și temperaturile ridicate cresc rata de oxidare lipidică. Astfel, prin excluderea oxigenului și a luminii, precum și stocarea produsului finit în condiții adecvate se poate întârzia apariția oxidării (Frankel, 2012). S-a raportat faptul că ambalarea în vid a cărnii de vită tratată cu plasmă a amânat oxidarea pe o perioadă de 10 zile (Bauer et al., 2017). De asemenea, Choi și colab. (2017b) au sugerat că ambalarea în vid a calamarilor tratați cu plasmă ar putea limita considerabil oxidarea în timpul depozitării.

### 1.4.4. Optimizarea parametrilor procesului

Tratamentul cu plasmă în condiții necorespunzătoare, cum ar fi energia de intrare excesivă, timpii lungi de procesare, temperaturile ridicate și gazul de lucru necorespunzător fac produsul mai susceptibil la oxidarea lipidică. Prin urmare, tratamentul cu plasmă la puterea de intrare minimă posibilă, pentru o perioadă cât mai scurtă posibil, controlul temperaturii procesului și, dacă este cazul, excluderea oxigenului din amestecul de gaze de lucru, ar putea îmbunătăți semnificativ calitatea produsului finit. În concluzie, este necesar un studiu comprehensiv pentru fiecare produs pentru a găsi condițiile optime ale procesului cu plasmă care pot decontamina în mod eficient alimentele sau pot spori

proprietățile funcționale, păstrând în același timp calitățile și atributele senzoriale (Gavahian și colab., 2018).

### 1.5. Plasma rece pentru testarea stabilității oxidative accelerate

În timp ce oxidarea lipidică este un proces nedorit pentru multe sisteme alimentare, capacitatea plasmă reci în creșterea vitezei de oxidare în prezența oxigenului a fost folosită ca un instrument pentru accelerarea oxidării lipidice în vederea simulării metodelor tradiționale de testare a stabilității lente (Van Durme & Vandamme, 2016; Vandamme et al., 2015). Metodele tradiționale ale oxidării lipidice accelerate se bazează pe temperaturi ridicate care se asociază cu reacțiile chimice și, prin urmare, rezultatele acestor metode și oxidarea naturală pe termen lung în condiții ambiante diferă considerabil (Krichene și colab., 2010). Van Durme și colab. (2014) au comparat rata de oxidare a uleiurilor vegetale tratate cu plasmă rece față de analiza de referință bazată pe tratamentul termic. Aceștia au raportat faptul că tratamentul cu plasmă la temperatura camerei pentru o perioadă scurtă de timp a dus la formarea componentelor volatile care au fost observate, de asemenea, în uleiul vegetal deteriorat natural, după o perioadă lungă de depozitare. Ei au concluzionat că plasmă rece poate fi utilizată pentru a investiga rolul speciilor reactive individuale și pentru a accelera oxidarea lipidelor la temperaturi scăzute. Vandamme și colab. (2015) au accelerat oxidarea uleiului de pește prin plasmă rece și au detectat markerii tipici de oxidare lipidică, deși acești compuși nu au fost aceiași cu cei identificați în proba oxidată în mod natural. Acest grup de cercetători a propus, de asemenea, plasma rece ca instrument pentru a prezice activitatea antioxidantă a alfa-tocoferolului în uleiul de pește. Ambele investigații menționate mai sus au concluzionat că tratamentul cu plasmă are potențialul de a deveni un instrument pentru accelerarea reală a oxidării lipidelor. Cu toate acestea, procesul cu plasmă rece trebuie să fie optimizat pentru a prezice mai precis oxidarea lipidică. În acest sens, s-au studiat efectele condițiilor tratamentului cu plasmă rece asupra vitezei de oxidare a acidului oleic. Corelația dintre oxidarea rezultată ca urmare a tratamentului cu plasmă și oxidarea naturală în timp a acidului oleic a fost de 82% ca urmare a optimizării procesului plasmatic. Autorii au concluzionat că, prin creșterea concentrației de oxigen în gazului purtător și a tensiunii aplicate, precum și reducerea conținutului de umiditate și a distanței dintre duza și suprafața probei, viteza de oxidare a uleiului de măsline a fost îmbunătățită (Vandamme et al., 2016). În concluzie, plasmă rece ar putea să înlocuiască protocolul de testare rancimat utilizat pentru stabilitatea lipidelor.

### Bibliografie

1. Albertos, I., Martin-Diana, A. B., Cullen, P. J., Tiwari, B. K., Ojha, S. K., Bourke, P., et al. (2017). Effects of dielectric barrier discharge (DBD) generated plasma on microbial reduction and quality parameters of fresh mackerel (*Scomber scombrus*) fillets. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 44, 117–122.
2. Attri, P., Kim, Y. H., Park, D. H., Park, J. H., Hong, Y. J., Uhm, H. S., et al. (2015). Generation mechanism of hydroxyl radical species and its lifetime prediction during the plasma-initiated ultraviolet (UV) photolysis. *Scientific Reports*, 5, 9332.

## Studiu privind evaluarea gradului de afectare oxidativa in diverse matrici

---

3. Bahrami, N., Bayliss, D., Chope, G., Penson, S., Pehinec, T., & Fisk, I. D. (2016). Cold plasma: A new technology to modify wheat flour functionality. *Food Chemistry*, 202, 247–253.
4. Barden, L., & Decker, E. A. (2016). Lipid oxidation in low-moisture food: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56, 2467–2482.
5. Bárdos, L., & Baránková, H. (2010). Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films*, 518, 6705–6713.
6. Bauer, A., Ni, Y., Bauer, S., Paulsen, P., Modic, M., Walsh, J. L., et al. (2017). The effects of atmospheric pressure cold plasma treatment on microbiological, physical-chemical and sensory characteristics of vacuum packaged beef loin. *Meat Science*, 128, 77–87.
7. Bußler, S., Steins, V., Ehlbeck, J., & Schlüter, O. (2015). Impact of thermal treatment versus cold atmospheric plasma processing on the techno-functional protein properties from *Pisum sativum* 'Salamanca'. *Journal of Food Engineering*, 167, 166–174.
8. Choi, S., Puligundla, P., & Mok, C. (2015). Corona discharge plasma jet for inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 and *Listeria monocytogenes* on inoculated pork and its impact on meat quality attributes. *Annals of Microbiology*, 66, 685–694.
9. Choi, S., Puligundla, P., & Mok, C. (2016). Microbial decontamination of dried Alaska Pollock shreds using corona discharge plasma Jet: Effects on physicochemical and sensory characteristics. *Journal of Food Science*, 81, M952–M957.
10. Choi, S., Puligundla, P., & Mok, C. (2017a). Effect of corona discharge plasma on microbial decontamination of dried squid shreds including physico-chemical and sensory evaluation. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie- Food Science and Technology*, 75, 323–328.
11. Choi, S., Puligundla, P., & Mok, C. (2017b). Impact of corona discharge plasma treatment on microbial load and physicochemical and sensory characteristics of semi-dried squid (*Todarodes pacificus*). *Food Science and Biotechnology*, 25(4), 1137–1144.
12. Conrads, H., & Schmidt, M. (2000). Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology*, 9, 441–454.
13. Cui, H., Wu, J., Li, C., & Lin, L. (2017). Promoting anti-listeria activity of lemongrass oil on pork loin by cold nitrogen plasma assist. *Journal of Food Safety*, 37, e12316.
14. Cullen (Eds.). *Cold plasma in food and agriculture* (pp. 179–203). Academic Press, Elsevier.
15. Dasan, B. G., Boyaci, I. H., & Mutlu, M. (2017). Nonthermal plasma treatment of *Aspergillus* spp. spores on hazelnuts in an atmospheric pressure fluidized bed plasma system: Impact of process parameters and surveillance of the residual viability of spores. *Journal of Food Engineering*, 196, 139–149.
16. Dong, S., Gao, A., Zhao, Y., Li, Y.-t., & Chen, Y. (2017). Characterization of Physicochemical and structural properties of atmospheric cold plasma (ACP) modified zein. *Food and Bioproducts Processing*, 106, 65–74.
17. Frankel, E. N. (2012). *Lipid oxidation* (2nd ed.). Oily Press.

## Studiu privind evaluarea gradului de afectare oxidativa in diverse matrici

---

18. Fridman, A. (2008). Plasma chemistry. New York: Cambridge University Press.
19. Guinee, T. P., Auty, M. A., & Fenelon, M. A. (2000). The effect of fat content on the rheology, microstructure and heat-induced functional characteristics of Cheddar cheese. *International Dairy Journal*, 10, 277–288.
20. Jayasena, D. D., Kim, H. J., Yong, H. I., Park, S., Kim, K., Choe, W., et al. (2015). Flexible thin-layer dielectric barrier discharge plasma treatment of pork butt and beef loin: Effects on pathogen inactivation and meat-quality attributes. *Food Microbiology*, 46, 51–57.
21. Jong Hwan, K., Heesun, C., Sang Hyun, L., Jeong Hwa, H., & Jae Cherl, K. (2007). Comparative analysis of the physicochemical properties of sun-dried and natural cyclic freeze-thaw dried Alaska Pollack. *Food Science and Biotechnology*, 16, 520–525.
22. Jung, S., Lee, J., Lim, Y., Choe, W., Yong, H. I., & Jo, C. (2017). Direct infusion of nitrite into meat batter by atmospheric pressure plasma treatment. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 39, 113–118.
23. Kerrihard, A. L., Pegg, R. B., Sarkar, A., & Craft, B. D. (2015). Update on the methods for monitoring UFA oxidation in food products. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117, 1–14.
24. Kim, B., Yun, H., Jung, S., Jung, Y., Jung, H., Choe, W., et al. (2011). Effect of atmospheric pressure plasma on inactivation of pathogens inoculated onto bacon using two different gas compositions. *Food Microbiology*, 28, 9–13.
25. Kim, H.-J., Yong, H. I., Park, S., Choe, W., & Jo, C. (2013). Effects of dielectric barrier discharge plasma on pathogen inactivation and the physicochemical and sensory characteristics of pork loin. *Current Applied Physics*, 13, 1420–1425.
26. Kim, H.-J., Yong, H. I., Park, S., Kim, K., Choe, W., & Jo, C. (2015). Microbial safety and quality attributes of milk following treatment with atmospheric pressure encapsulated dielectric barrier discharge plasma. *Food Control*, 47, 451–456.
27. Korachi, M., Ozen, F., Aslan, N., Vannini, L., Guerzoni, M. E., Gottardi, D., et al. (2015). Biochemical changes to milk following treatment by a novel, cold atmospheric plasma system. *International Dairy Journal*, 42, 64–69.
28. Krichene, D., Allalout, A., Mancebo-Campos, V., Salvador, M. D., Zarrouk, M., & Fregapane, G. (2010). Stability of virgin olive oil and behaviour of its natural antioxidants under medium temperature accelerated storage conditions. *Food Chemistry*, 121, 171–177.
29. Kulawik, P., Alvarez, C., Cullen, P. J., Aznar-Roca, R., Mullen, A. M., & Tiwari, B. (2018). The effect of non-thermal plasma on the lipid oxidation and microbiological quality of sushi. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 45, 412–417.
30. Lee, H., Yong, H. I., Kim, H.-J., Choe, W., Yoo, S. J., Jang, E. J., et al. (2016). Evaluation of the microbiological safety, quality changes, and genotoxicity of chicken breast treated with flexible thin-layer dielectric barrier discharge plasma. *Food Science and Biotechnology*, 25, 1189–1195.

## Studiu privind evaluarea gradului de afectare oxidativa in diverse matrici

---

31. Lee, J., Jo, K., Lim, Y., Jeon, H. J., Choe, J. H., Jo, C., et al. (2018). The use of atmospheric pressure plasma as a curing process for canned ground ham. *Food Chemistry*, 240, 430–436.
32. Lee, K. H., Woo, K. S., Yong, H. I., Jo, C., Lee, S. K., Lee, B. W., Oh, S.-K., Lee, Y.-Y., Lee, B., & Kim, H.-J. (in press). Assessment of microbial safety and quality changes of brown and white cooked rice treated with atmospheric pressure plasma. *Food Science and Biotechnology*, 10.1007/s10068-017-0297-6.
33. Lorenzo, J. M., Pateiro, M., Domínguez, R., Barba, F. J., Putnik, P., Kovačević, D. B., et al. (2017). Berries extracts as natural antioxidants in meat products: A review. *Food Research International*, 106, 1095–1104.
34. Love, J. D., & Pearson, A. M. (1971). Lipid oxidation in meat and meat products—a review. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 48, 547–549.
35. McClurkin-Moore, J. D., Ileleji, K. E., & Keener, K. M. (2017). The effect of high-voltage atmospheric cold plasma treatment on the shelf-life of distillers wet grains. *Food and Bioprocess Technology*, 10, 1431–1440.
36. Misra, N. N. (2015). The contribution of non-thermal and advanced oxidation technologies towards dissipation of pesticide residues. *Trends in Food Science & Technology*, 45, 229–244.
37. Misra, N. N., Kaur, S., Tiwari, B. K., Kaur, A., Singh, N., & Cullen, P. J. (2015). Atmospheric pressure cold plasma (ACP) treatment of wheat flour. *Food Hydrocolloids*, 44, 115–121.
38. Misra, N. N., Koubaa, M., Roohinejad, S., Juliano, P., Alpas, H., Inacio, R. S., et al. (2017). Landmarks in the historical development of twenty first century food processing technologies. *Food Research International*, 97, 318–339
39. Misra, N. N., Pankaj, S. K., Segat, A., & Ishikawa, K. (2016). Cold plasma interactions with enzymes in foods and model systems. *Trends in Food Science & Technology*, 55, 39–47.
40. Misra, N. N., Schlüter, O., & Cullen, P. J. (2016). *Cold plasma in food and agriculture: Fundamentals and applications*. United Kingdom: Academic Press, Elsevier.
41. Mohsen Gavahian, Yan-Hwa Chu, Amin Mousavi Khaneghah, Francisco J. Barba, N.N. Misra, (2018). A critical analysis of the cold plasma induced lipid oxidation in foods, *Trends in Food Science & Technology*, 77, 32–41.
42. Niki, E. (2009). Lipid peroxidation: Physiological levels and dual biological effects. *Free Radical Biology and Medicine*, 47, 469–484.
43. Noriega, E., Shama, G., Laca, A., Diaz, M., & Kong, M. G. (2011). Cold atmospheric gas plasma disinfection of chicken meat and chicken skin contaminated with *Listeria innocua*. *Food Microbiology*, 28, 1293–1300.
44. Pankaj, S. K., Wan, Z., & Keener, K. M. (2018). Effects of cold plasma on food quality: A review. *Foods*, 7.
45. Puligundla, P., Choi, S., & Mok, C. (2017). Microbial decontamination of Gwamegi Semidried Pacific saury) using corona discharge plasma jet, including physicochemical and sensory evaluation. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 1–10.

## Studiu privind evaluarea gradului de afectare oxidativa in diverse matrici

---

46. Regulation No. 21CFR182.20. U. S. Food and drug administration. Essential oils, oleoresins (solvent-free), and natural extractives (including distillates). <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=182.20> (accessed on 18/04/2018).
47. Repetto, M., Semprine, J., & Boveris, A. (2012). Lipid Peroxidation: Chemical mechanism, biological implications and analytical determination.
48. Rhee, K. S., Anderson, L. M., & Sams, A. R. (1996). Lipid oxidation potential of beef, chicken, and pork. *Journal of Food Science*, 61, 8–12.
49. Rød, S. K., Hansen, F., Leipold, F., & Knøchel, S. (2012). Cold atmospheric pressure plasma treatment of ready-to-eat meat: Inactivation of *Listeria innocua* and changes in product quality. *Food Microbiology*, 30, 233–238.
50. Sarangapani, C., Ryan Keogh, D., Dunne, J., Bourke, P., & Cullen, P. J. (2017). Characterisation of cold plasma treated beef and dairy lipids using spectroscopic and chromatographic methods. *Food Chemistry*, 235, 324–333.
51. Shahidi, F., & Zhong, Y. (2010). Lipid oxidation and improving the oxidative stability. *Chemical Society Reviews*, 39, 4067–4079.
52. Spickett, C. M., & Forman, H. J. (2015). Lipid oxidation in health and disease. CRC Press.
- Misra, N. N., Tiwari, B. K., Raghavarao, K. S. M. S., & Cullen, P. J. (2011). Nonthermal plasma inactivation of food-borne pathogens. *Food Engineering Reviews*, 3, 159–170.
53. Surowsky, B., Bußler, S., & Schlüter, O. (2016). Cold plasma interactions with food constituents in liquid and solid food matrices. In N. N. Misra, O. Schlüter, & P. J.
54. Toyokawa, Y., Yagyū, Y., Yamashiro, R., Ninomiya, K., & Sakudo, A. (2018). Roller conveyer system for the reduction of pesticides using non-thermal gas plasma – a potential food safety control measure? *Food Control*, 87, 211–217.
55. Tyagi, A. K., Malik, A., Gottardi, D., & Guerzoni, M. E. (2012). Essential oil vapour and negative air ions: A novel tool for food preservation. *Trends in Food Science & Technology*, 26, 99–113.
56. Van Durme, J., Nikiforov, A., Vandamme, J., Leys, C., & De Winne, A. (2014). Accelerated lipid oxidation using non-thermal plasma technology: Evaluation of volatile compounds. *Food Research International*, 62, 868–876.
57. Van Durme, J., & Vandamme, J. (2016). Non-thermal plasma as preparative technique to evaluate olive oil adulteration. *Food Chemistry*, 208, 185–191.
58. Vandamme, J., Nikiforov, A., Dujardin, K., Leys, C., De Cooman, L., & Van Durme, J. (2015). Critical evaluation of non-thermal plasma as an innovative accelerated lipid oxidation technique in fish oil. *Food Research International*, 72, 115–125.
59. Vandamme, J., Nikiforov, A., De Roose, M., Leys, C., De Cooman, L., & Van Durme, J. (2016). Controlled accelerated oxidation of oleic acid using a DBD plasma: Determination of volatile oxidation compounds. *Food Research International*, 79, 54–63.

## Studiu privind evaluarea gradului de afectare oxidativa in diverse matrici

---

60. Wu, T.-Y., Sun, N.-N., & Chau, C.-F. (2017). Application of corona electrical discharge plasma on modifying the physicochemical properties of banana starch indigenous to Taiwan. *Journal of Food and Drug Analysis*, 26(1), 244–251.
61. Yong, H. I., Kim, H.-J., Park, S., Alahakoon, A. U., Kim, K., Choe, W., et al. (2015a). Evaluation of pathogen inactivation on sliced cheese induced by encapsulated atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Food Microbiology*, 46, 46–50.
62. Zhu, F. (2017). Plasma modification of starch. *Food Chemistry*, 232, 476–486.