



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00296**

(22) Data de depozit: **11/04/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/06/2019** BOPI nr. 6/2019

(41) Data publicării cererii:
30/04/2014 BOPI nr. 4/2014

(73) Titular:

• **UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN
BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV,
BV, RO**

(72) Inventatori:

• **POP OLIVIU-GRIGORE, STR. FĂGETULUI
NR. 33, BRAȘOV, BV, RO;**
• **MĂRCULESCU ANGELA,
STR. FÂNTÂNIȚEI NR. 47A, BRAȘOV, BV,
RO;**
• **GRUIA ROMULUS,
STR. CALEA BUCUREȘTI NR.3, BL.40,
SC.E, AP.28, BRAȘOV, BV, RO;**
• **ȚULUCA ELISAVETA VALERIA,
STR. ȘCOLII NR. 1, AP. 1, TIMIȘOARA, TM,
RO;**
• **ANTOFIE MARIA-MIHAELA,
STR. ATMOSFEREI NR. 7, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**V. D. ZHELJAZKOV ȘI AL., "EFFECTS OF
DISTILLATION TIME ON THE PINUS
PONDEROSA ESSENTIAL OIL YIELD,
COMPOSITION, AND ANTIOXIDANT
ACTIVITY", HORTSCIENCE, NR. 6, VOL.
47, PP. 785-789, 2012; N. TANOVIC ȘI AL.,
"PRODUCTION OF ORGANIC ESSENTIAL
OILS FROM CONIFERS", IN 2nd
INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON
SUSTAINABLE DEVELOPMENT,
SARAJEVO, 2010; G. PĂUN, O
GHEORGHE, M. DIACONU, "CURS:
PROCESARE AVANSATĂ A PLANTELOR
MEDICINALE", INSB, BUCUREȘTI, 2011;
CA 2642972 A1; GIOVANI DUGO, ANGELO
DI GIACOMO, "CITRUS: THE GENUS
CITRUS", PP. 132-134, ED. TAYLOR &
FRANCIS, LONDRA, 2002; MASAYOSHI
SAWAMURA, "CITRUS ESSENTIAL OILS.
FLAVOURS AND FRAGRANCE", P. 30,
ED. JOHN WILEY & SONS INC, NEW
JERSEY, 2010; KR 20000036770; CN
1813823; KR 20030005677 A**

(54) **PROCEDEE PENTRU OBTINEREA UNOR PRODUSE
AROMATIZANTE NATURALE BIOPROTECTIVE
PENTRU UTILIZĂRI NUTRACEUTICE**



Invenția se referă la procedee integrate de obținere a unor aromatizanți bioprotectivi din cetini de brad, pin, molid și ienupăr, pentru utilizări nutraceutice.

Compuși bioprotectivi din conifere, la care se face referire în prezenta invenție, reprezintă un cumul de compuși aromatizanți volatili, din categoria uleiurilor esențiale, cu predominanță izoprenoidică, respectiv, mono- și sesquiterpene, precum și derivații oxigenați grefați pe structuri izoprenoidice, respectiv, alcooli, aldehide, cetone și acizi terpenoidici.

Este cunoscut faptul că substraturile naturale deținătoare de compuși aromatizanți s-au integrat și au fost prețuite din timpuri imemorabile ca adjuvanți indispensabili ai alimentelor uzuale, constituind o bază de diferențiere a tradițiilor culinare specifice în diferite arealuri zonale și regionale.

În prezent, descoperiri recente ale unor științe de frontieră, ca, de exemplu, nutrigenomica, metabolomica, transcriptomica, proteomica etc., au pus în evidență potențialul sanogen și implicațiile complexe ale uleiurilor esențiale asupra calității vieții. Capacitatea specifică de aromatizare senzorială nu se mai percepe în prezent ca fiind cea mai importantă însușire a uleiurilor esențiale. Se are în vedere descifrarea mecanismelor moleculare de acțiune a compușilor aromatizanți asupra receptorilor nucleari de transcripție genetică, ce accelerează procesele de eliberare a energiei la nivel celular [**Goto T., Takahashi N., Hirai S., Kawada T., 2010, Various terpenoids derived from herbal, and dietary plants, function as PPAR modulates and reglate carbohydrate and lipid metabolism, PPAR Research, 10: ID 483958, 9 p., Hindawi Publising Corporation**], reglând metabolismul carbohidraților și al lipidelor. De asemenea, înaltul potențial antioxidant al uleiurilor esențiale contracarează speciile reactive ale oxigenului și azotului (R.O.S. și N.O.S.) care generează stresul oxidativ, cu repercusiuni majore asupra stării de sănătate.

Pe de altă parte, întrucât în prezent alimentele uzuale se aromatizează cel mai adesea cu aditivi de sinteză „E-uri”, care nu sunt absorbite de organism la nivelul tractusului gastrointestinal, și pot constitui ulterior un balast toxic, compușii naturali de aromatizare reprezintă în perspectivă cea mai dezirabilă opțiune. Uleiurile esențiale optimizează procesele digestive prin stimularea producției sucurilor gastrice, aspect care îmbunătățește absorbția și utilizarea hranei ingerate.

Importanța aportului nutrițional al uleiurilor esențiale rezidă și în mobilitatea și capacitatea înaltă de penetrare de-a lungul membranelor celulare, facilitată de caracterul lipofilic al acestora. Consecința directă este capacitatea rapidă de transport a unor compuși bioactivi lipofili prin membranele celulare, ca, de exemplu, a vitaminelor liposolubile A, E, D, K, a unor fosfolipide, fitoestrogeni, fitosteroli, pigmenți carotenoidici, policosanoli etc.

Stadiul actual al cercetărilor și al tehnicii privind caracterizarea și utilizarea aromatizanților bioprotectivi naturali

Necesitatea utilizării unor remedii naturale alternative în prevenirea și tratarea îmbolnăvirilor, față de remediile medicinei alopate, care integrează prioritar compuși de sinteză chimică, cu inerente efecte secundare indezirabile, a situat în prim plan necesitatea evaluării și testării resurselor primare, deținătoare de compuși bioprotectivi, cu o direcționare substanțială spre obținerea și testarea uleiurilor esențiale din diferite structuri vegetale sau resurse condimentare.

Pe baza unor utilizări fitoterapeutice validate empiric, în numeroase arealuri geografice se aprofundează și se caracterizează însușirile sanogene ale resurselor primare deținătoare de compuși aromatizanți bioprotectivi, din punctul de vedere al compoziției chimice și stereostrutturale, al potențialului extractiv al diferitelor substraturi și al dozelor de administrare care pot induce efectul sanogen scontat; de asemenea, al formulelor de încorporare și de administrare în recepturi specifice, ca produse individualizate sau în amestec

cu alte substraturi sinergice. De menționat multitudinea de publicații științifice a ultimilor ani (2009-2012), apărute predilect în India, China și, nu în ultimul rând, în țările africane. Evaluarea analitică se realizează cu aparatură avansată GC - MS, însoțită sau nu de teste care demonstrează efectele sanogene pe animale de experiență și/sau pe voluntari umani, dar fără a include obligatoriu aceste teste.

De exemplu, în 2012, Aiyun Li [Li A., Linna Han L., Han C. C., 2012, **Antioxidant and neuroprotective activities of essential oil, isolated from Chinese herb pairs of Angelica sinensis and Sophora flavescens**, *Journal of Applied Pharmaceutical Science* **02(05):01-04**] demonstrează cu teste concludente însușirile uleiurilor esențiale din *Angelica sinensis* nu numai în direcția bioprotecției antioxidante și a inhibării speciilor radicalice nocive, ci și în direcția îmbunătățirii semnificative a funcțiilor neuroprotective, respectiv, a comportării neuroprotective, consecutivă ischemiei cerebrale.

Tot la nivelul anului 2012 [Alnamer R., Alaoni K., Boudida E. H., Benjouard A., Cherrah Y., 2012, **Psychostimulant activity of Rosmarinus officinalis essential oils**, *Journal of Natural Products* volume 5: 83-92], pentru uleiurile esențiale din *Rosmarinus officinalis* se demonstrează suplimentar potențialul de implicare al acestora asupra sistemului nervos central, ca psihostimulanți.

La nivelul anului 2012 [Nicolic B., Mitić-Ćulafic D., Vuković-Gačić B., Knežević-Vukčević J., 2012, **Molecular mechanism of action of mutagens from Sage (Salvia officinalis) and Basil (Ocimum basilicum)**, in Rajnikant Mishra, *Mutagenesis*, Intech <http://intechopen.com/books/mutagenesis>], cercetătorii Biljana Nicolic și Dragana Mitru demonstrează că uleiurile esențiale din *Ocimum basilicum* și *Salvia officinalis* protejează de degradare ADN, având potențial antigenotoxic și antimutagenic.

Ca mecanisme moleculare, s-a stabilit că terpenoidele cu greutate moleculară mică, respectiv, monoterpenele, acționează în direcția inhibării carcinogenezei în prima etapă, și anume, ca „desmutageni”, inhibând formarea de leziuni premutagenice în cromozomi, iar „bio-antimutagenii” previn producerea de mutații din leziunile premutagenice ale DNA. Procesul bio-antimutagenic este favorizat de prezența terpenoidelor cu greutate moleculară mare, care există, de asemenea, în cele două uleiuri esențiale menționate.

Autorii sugerează deci o modalitate complementară de contracarare a proceselor de mutageneză, întrucât prezența „desmutagenilor” și „bioantimutagenilor” este posibil să fie sesizată și în alte resurse terpenoidice.

Din punctul de vedere al aplicațiilor consecutive procedeele de extracție a uleiurilor esențiale din diferite resurse, se evidențiază preocupări în următoarele direcții:

- utilizări ale uleiurilor esențiale ca bioprotective față de atacul microorganismelor, respectiv, ca antibacteriene, antifungice și antivirale, aspect corelat cu proprietățile lor citotoxice pentru microorganisme;

- utilizări ale uleiurilor esențiale ca antioxidanți, pentru a proteja de peroxidare compușii de tip lipofilic, cu aplicații potențiale în protecția antioxidantă a uleiurilor rezultate prin prelucrarea semințelor oleaginoase;

- Jurgen Reichling și Paul Scheritzler [Reichling J., Schnitzler P., Suschke U., Saller R., 2009, **Essential oils of aromatic plants with antibacterial antifungal, antiviral and cytotoxic properties and overview**, *Forsch Komplementmed*, **16: 79-90**] prezintă o evaluare cantitativă deosebit de importantă pentru aplicații nutraceutice de bioprotecție antimicrobiană, a diferitelor tipuri de uleiuri esențiale.

Asigurarea securității produselor alimentare, din punctul de vedere al inhibării microorganismelor, reprezintă o necesitate esențială, care, în majoritatea cazurilor, în prezent se asigură cu produse de sinteză chimice.

Perspectiva înlocuirii acestora cu inhibitori naturali este cea mai dezirabilă acțiune, dar aceasta presupune o corelare a potențialului de inhibiție a diferitelor uleiuri (respectiv, a resurselor din care provin) cu tipologia microorganismelor pentru care acestea prezintă eficiență.

Privitor la resursele primare care, conform procedurii invenției, reprezintă substratul natural procesat în vederea obținerii de aromatizanți naturali din specii de conifere, respectiv, brad, molid, pin și ienupăr, deși există evaluări privitoare la natura chimică a constituenților naturali din componența uleiurilor esențiale, până în prezent, referirile cu privire la domeniile de utilizare a acestora se regăsesc în cea mai mare măsură numai pentru aplicații tradiționale de tip fitofarmaceutic, fără atingerea și/sau explicitarea tranșantă a potențialului de implicare a uleiurilor esențiale din speciile de conifere în potențiale produse alimentare nutraceutice cu însușiri antioxidante, antimicrobiene, antiinflamatoare și anticolinesterazice, sau ca transportori cu înaltă eficiență la nivelul tractusului gastrointestinal a unor compuși bioactivi de tip lipofilic, ca, de exemplu, a vitaminelor liposolubile A, E, D, K sau a fosfolipoidelor, fitoestrogenilor, fitosterolilor etc., și, de asemenea, nici referiri conturate adecvat, privitoare la însușirile de stimulare a sucurilor gastrice de către uleiurile esențiale de conifere, acțiune de maximă importanță pentru digestie.

Preocupările în această direcție se consemnează în prezent mai ales asupra potențialului extractiv de obținere a uleiurilor esențiale din diferite resurse de conifere, fără preocupările complementare pentru utilizarea acestora în produse nutraceutice, corelate conform noilor date științifice privitoare la implicațiile mai profunde la nivel molecular, ca, de exemplu, stimularea metabolismului energetic. De consemnat totuși în această direcție lucrările din 2010, inițiate de [Misharina T., Mărgărita Terenina M., 2011, **Inhibition of 2-Hexenal antooxidation by essential oils from Clove bud, Laurel, Cardamom, Nutmeg and Mace, Chemistry et Chemical Technology (Rusia), 5(2): 161-165**] Christoforus Karawikas și Vincent Walker, privitoare la nivelurile de oleoresine care pot rezulta din procesarea structurilor vegetale ale unor specii de pin, cu referire la *Pinus halepensis*. S-au selectat arbori de pin din două arealuri grecești, iar producția de oleoresine se evaluează cu metode GC - MS.

Dintre constituenții oleoresinelor de pin dizolvați în metanol și derivați cu agenți de metilare, componenții cei mai relevanți, identificați prin timpii de retenție și date bibliografice specifice spectroscopiei de masă M.S., respectiv, NST 98, Wiley 275 CNRS, au fost reprezentați de următoarele structuri:

- monoterpene cu prelevanță: α -pinen, camfen, sabinen, β -pinen, mircen, δ -3-caren, limonen, cis- β -ocimen, γ -terpinen, α -terpinolen;

- sesquiterpene: ciclosativen, α -copaen, β -elemen, α -murolen, γ -cadinen, δ -cadinen, α -cadinol, α -nurolol, β -copaen, α -hunulen, D-germacren, β -selinen;

- diterpene: abietadienă, acid ciclohexancarboxilic, 1,3-dimetil-2-[2-(3-(1-metiletilfenil)etil)], acid levopimaric, acid secodehidroabietic, acid 8-15-pimaradenoic, acid pinearic, acid sandarapinearic, acid isopinearic, acid palustic, acid dehidroabietic, acid 8,12-abietic, metilabietat + acid abietic, acid metabietic.

Total pentru arbori de pin din zona Chalkidiki: monoterpene 32,90%, sesquiterpene 1,26%, diterpene 65,84%.

Exemplificări privind procedee și produse brevetate din resurse primare de conifere

I. Sub aspectul similitudinii cu produsele care constituie obiectul prezentei cereri de brevetare, poate fi menționat brevetul **SUA-2009-0110760 A1**, din 30.04.2009, intitulat „**Lipometabolism improver, containing pine bark extract**”, autori **Kinya Takagaki, Sadan Mori**. Extractul din scoarțele de pin prezintă potențial de implicare în stimularea metabolismului lipidelor, și poate contribui la scăderea nivelului acestora, respectiv, prezintă abilități de promovare a excreției colesterolului, de inhibare a absorbției lipidelor, și de reducere a nivelului grăsimilor din corp.

Se reliefează o abordare conceptuală similară cu obiectivele prezentei cereri de brevetare, respectiv, de extindere a utilizării resurselor primare de conifere, din domeniul exclusiv farmaceutic, în domeniul produselor naturale ingerabile ca atare, în componența unor produse de tip alimentar. Această abordare se justifică prin necesitatea de a contracara escaladarea disfuncțiilor metabolice, induse de o alimentație neechilibrată și de factori ambientali cauzatori de stres biotic și abiotic, prin produse naturale.	1
Pe baza recentelor descoperiri privitoare la multiplele însușiri sanogene ale compușilor bioactivi din conifere, extinderea utilizării resurselor primare în direcția integrării coniferelor, ca resurse viabile de recoltare în perioade îndelungate de timp, poate reprezenta o reală oportunitate.	3
În brevetul menționat se demonstrează o eficiență mai înaltă a extractului din scoarță de pin (sub aspectul abilităților de a scădea conținutul de grăsime din corp) decât a altor remedii naturale, ca, de exemplu, chitosanul, acidul hialuronic, fucoidanul sau izolatele din soia.	5
Extractul din scoarțe de pin, ca produs de îmbunătățire a metabolismului lipidic, poate să conțină și nutrienți și alți aditivi dacă este necesar, și poate fi formulat în mai multe alternative, pentru a se realiza conceptul de bază al invenției. De asemenea, ca resurse primare, alături de <i>Pinul maritim</i> , pot fi utilizate scoarțe din diferite specii de pin și de <i>Larix</i> .	7
Extractul se obține utilizând apă sau un solvent organic, care se preferă a fi utilizabil în scopuri farmaceutice sau alimentare, incluzând apă, etanol, etanol apos, acetat de etil, diclormetan sau uleiuri și grăsimi alimentare.	9
Se preferă apa, etanolul sau etanolul apos. Se utilizează, de asemenea, metode combinate de extracție cu solvenți organici și cu fluide supercritice, respectiv, cu CO ₂ . Extractul brut se obține în soluție saturată de clorură de sodiu, la un raport de 1:3, urmată de concentrarea în acetat de etil, separare și uscare pe sulfat de sodiu anhidru, concentrarea fazei organice la presiune redusă, și purificarea ulterioară, prin precipitare în cloroform. Extractul purificat este constituit prioritar din proantocianidine cu un grad de polimerizare de 2...4 unități monomere, cu denumirea generică de „oligomeric proantocianidins”, prescurtat „OPCs”, cu înalt potențial antioxidant. Randament produs purificat: 0,5% din biomasa scoarțelor de pin.	11
Pentru utilizarea în scopuri nutriționale, produsul obținut, care îmbunătățește metabolismul lipidelor, poate fi aditivat cu proteine, minerale, lecitină, pudră de ștevie, miere, maltitol, lactoză, soluție de zahăr etc., pentru controlul gustului. De asemenea, produsul poate fi pulverulent sau integrat în fiole sau tablete, în forme fluide sau semifluide. Se poate utiliza ca o băutură sau un aperitiv, dizolvat în apă sau în lapte. În funcție de efectele scontate, dozele de încorporare pot fi cuprinse în intervalul 0,00005...50% g, în termenii de conținut în proantocianidine. Cantitățile ingerate zilnic, în funcție de efectele scontate, se preferă a fi de 0,02 g, mai preferabil 0,04 g (exprimate ca și conținut în proantocianidine), limita consumului zilnic fiind de 0,3 g.	13
II. Sub aspectul utilizărilor nutraceutice mai tradiționale, pe parcursul timpului s-au evidențiat aplicații brevetate, în special cu utilizări ale pinului, respectiv, extracte din muguri, mlădițe și scoarțe.	15
Astfel, în brevetul SUA 5690984/1997 , intitulat „ Process for making a beverage from pine needles ”, autori Jung Geun Lim și Hoengchdp Myon , se descrie următorul procedeu: mugurii de pin se fierb în apă cu diferite adaosuri, respectiv, cu rădăcini de lemn dulce, pulbere de scorțișoară, boabe de leguminoase (black beans) și ciuperci (<i>Ganoderma Lucidum</i>). Băutura obținută se consideră a fi benefică pentru sănătate, datorită compușilor bioactivi din muguri de pin, care conțin lipide, minerale, vitamine solubile în grăsimi,	17

terpenoide, ceruri, taninuri și clorofile. Substraturile adăugate au capacitatea de a atenua gustul amar al terpenoidelor, iar în final produsul obținut este agreabil sub aspect organoleptic, și sanogen prin compoziție. Ingredientele se fierb timp de 3...5 h la 100...120°C, după care dispersia se filtrează. Produsul fluid rezultat poate fi apoi prelucrat pentru a obține diverse băuturi, prin adaos de zahăr, miere, sirop de porumb și acidifianți, acid lactic sau acetic, precum și etanol, pentru obținerea de băuturi alcoolice. În cazul obținerii unei băuturi dulci, proporțiile preferabile sunt următoarele: muguri de pin 5...7% g; rădăcină de lemn dulce 0,5...0,6% g; scortişoară 0,1...0,2% g; boabe de leguminoase 0,5...0,6% g; îndulcitori ca zahăr sau miere 4,4...4,6 g; *Ganoderma Lucidum* 0,2...0,3% g; apă 85...90% g.

III. În brevetul **US 5466453**, din nov. 1995, intitulat „**Method for improving the taste of pine extract, and orally administrable product obtained thereby**”, autori **Yukio Uchida Satoshi Iritani - Japonia**, se descriu alternative de utilizare în numeroase produse și preparate a extractelor din mai multe specii de pin, cu însușiri benefice pentru circulația sanogenă, îmbunătățirea funcționării unor organe interne ca inima, ficatul și rinichii, prevenirea hipertensiunii și a infecțiilor, promovarea apetitului și stimularea sistemului imun, prevenirea oboselii etc. Pentru promovarea pe scară largă a extractelor de pin, pe cale orală, se au în vedere adaosuri de produse naturale care compensează gustul amar și astringent al acestor extracte, în care resursele primare sunt reprezentate de semințe, conuri, crengi și ace de pin. Se au în vedere extractele obținute în mediu hidroetanolic sau în soluții apoase alcaline, respectiv, a extractelor obținute cu fluide supercritice, la presiuni de 60...300 kg/cm², ale căror însușiri senzoriale pot fi îmbunătățite prin adaosul unor extracte din bambus și din caise, și utilizate ulterior ca alimente funcționale sau în scopuri medicinale. Dozele de administrare pe cale orală a extractului de pin, pentru obținerea de efecte sanogene, se integrează la valori cuprinse în intervalul 0,001...10 g/zilnic pentru un adult. Exemplele de utilizare în produse alimentare descrise de autori sunt următoarele: Sosul de soia „Furikake”, maioneză, dressingurile denumite „Sanbai-zu”, „Chuka-no-moto”, „Mentsuyu” (supă japoneză cu tăiței), ketchup, supă premix „Dashinomoto”, „Gyuihi” (paste cu amidon), „Niro” (jeleu de orez dulce), băuturi alcoolice, lichioruri, vin și whisky, și băuturi precum cafea, cacao, băuturi gazoase, băuturi lactice acide, și băuturi fermentate cu lactobacili.

Produsele administrabile oral pot fi avantajoase ca alimente pentru animalele domestice, ca un antiseptic și agent de control al afecțiunilor intestinale.

De asemenea, pot fi utilizate în gume de mestecat sau în produse cosmetice.

Se au în vedere și utilizări ale extractului de pin în concentrație de 0,1 g/v% cu plante medicinale, în preparate îndulcite, cu o compoziție de bază de 0,05 g/v% de extract de pin, 0,5 g/v% extract de plante și 5 g/v% zahăr. S-a dovedit, de asemenea, eficiența extractelor de pin în inhibarea virusurilor, ca, de exemplu, a virusului stomatitelor virale (VSV) sau a virusului herpetic tip I (HSV - 1 virus).

În componența unor băuturi, concentratele extractului de pin, în raport cu componentele menționate anterior pentru optimizarea gustului, se cifrează la următoarele valori: extract de pin - 0,05% din componența de bază; extract de bambus - 0,3%; extract din caise japoneze - 3,0%; zahăr invert 10%. Produsul acidificat mai poate conține și 0,5% acizi organici alimentari.

Extractul de pin poate fi administrat și alături de produse de patiserie, ca agent de însiropare, de exemplu, în prăjituri cu nucă și ouă și făină de grâu, în combinație cu siropuri de caise.

Se preferă, de asemenea, utilizarea extractului de pin în cremele de înghețată, bazate pe ouă, lapte și pudră de gelatină. Produsele de acest tip se consideră a prezenta însușiri de menținere și promovare a sănătății.

IV. În brevetul intitulat „ Process for producing a beverage composition containing pine sprout extract ”, autori Sung I. Lee și Soe Min Park , se identifică un procedeu de preparare a unei băuturi bazate pe extractul de mlădițe de pin, căruia i se atribuie multiple însușiri sanogene, ca, de exemplu, dizolvarea cheagurilor de sânge, stimularea fluxului sanguin, prevenirea și tratarea febrei, inflamațiile intestinale, astmul bronșic, artrita reumatoidă etc.	1
Se are, de asemenea, în vedere, ca și în exemplele precedente, înlăturarea gustului amar excesiv, dar cu menținerea integrală a aromelor specifice de pin. În acest scop se utilizează atât extractul propriu-zis din mlădițe de pin, cât și uleiul esențial de pin, care se obține prin extracția mugurilor de pin cu alcool etilic.	3
Produsul fluid în mediu hidric prezintă în final următoarea compoziție: 0,2...0,5% extract din mlădițe de pin, 0,04...0,1% esență de muguri de pin, 0,1...0,5% vitamina C, 3...4% zahăr alb, 5...6% fructoză, 0,03...0,05% acid malic.	5
Extractul din mlădițe de pin se realizează în apă încălzită la temperaturi cuprinse în intervalul 80...90°C, timp de 15...18 h, filtrare și concentrare a extractului.	7
Problema tehnică propusă spre rezolvare de prezenta cerere constă în definirea unor procedee de obținere a aromatizanților naturali bioprotectivi pentru utilizări nutraceutice.	9
Soluția tehnică propusă constă în implementarea unor tehnologii integrate de dislocare/extracție a compușilor naturali cu potențial aromatizant din biomasa cetinilor de conifere, brad, molid, pin și ienupăr.	11
Astfel, într-un prim aspect, invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unui produs aromatizant natural, pulverulent, în care biomasa din conifere este recoltată și apoi selectată într-o incintă, astfel ca diametrul ramurilor de conifere să nu depășească 0,2...0,5 cm, se preia de către o bandă transportoare, pe care se condiționează prin îndepărtarea impurităților organice și minerale, se spală prin pulverizare într-o instalație de spălare, se mărunțește într-un dispozitiv cu ghilotină la dimensiuni de 1,2...2,5 cm, se trece într-o incintă cilindrică, pentru dislocarea compușilor volatili cu aburi, la o presiune continuă de 1,1...1,2 atm, timp de 4...5 h, compușii volatili se condensează într-un răcitor spiralat și într-un tanc de depozitare, se separă apoi de faza apoasă într-un separator centrifugal și într-un decantor de deshidratare cu sulfat de amoniu anhidru, după care se trece într-un omogenizator cu microduze, se omogenizează pe un suport de maltodextrine timp de 30 min, după care produsul pulverulent este dozat într-un dozator, și ambalat în borcane de sticlă de culoare închisă, ferite de lumină, la temperatura de 4°C; produsul are în final următoarea compoziție: 6,8...7,8% uleiuri esențiale terpenoidice, 0,4...0,6% substanțe ceroase, 0,2...0,4% cenușă brută, 90...92% maltodextrine, și poate aromatiza atractiv produse alimentare „tip instant”, aperitive dulci sau sărate, înghețate, umpluturi de patiserie și ciocolaterie etc., în proporție de 1:20...1:30.	13
Într-un al doilea aspect, invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unui produs aromatizant natural fluid, în care materia primă este condiționată în același fel ca în procedeul pentru obținerea produsului aromatizant natural pulverulent, până la etapa de mărunțire primară, prin dispozitivul tip ghilotină, apoi se trece la a doua etapă, de condiționare prin dispozitivul de uscare al unei incinte de uscare cu ventilație și aer cald, la maximum 70°C, apoi la mărunțirea fină, într-o moară coloidală pentru pulberi, la dimensiuni de 40 mesh; apoi se extrage într-un extractor automatizat prin percolare și șocuri de presiune la 6...8 bari, cu etanol de 96% v/v, la un raport de 1:4, dispersia se presează folosind o presă cu șnec, și se introduce într-un separator centrifugal, extractul fluid se trece la un dozator de lichide și se ambalează în sticle de culoare închisă de 50...500 ml, se depozitează la un loc ferit de lumină, la o temperatură controlată de +4°C; produsul conține în final uleiuri esențiale	15
	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

1 terpenoidice 1,4...1,8%, substanțe ceroase 0,8...1,2%, extractive neazotate 3...4%, fenoli
totali 0,4...1,2%, cenușă brută 0,3...0,4%, alcool alimentar de fermentație 75...80%, prezintă
3 însușiri ca aromatizant atractiv pentru băuturi energizante tonice și răcoritoare, ceaiuri,
siropuri, jeleuri, lichioruri, sucuri naturale etc., în proporție de 1:8...1:25.

5 Într-un al treilea aspect, invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unui
produs aromatizant natural lipofil, în care materia primă din conifere este procesată în
7 aceleași etape ca cele descrise în procedeul pentru obținerea produsului aromatizant natural
fluid, până la etapa de mărunțire fină în moara coloidală pentru pulberi uscate, la dimensiuni
9 de 40 mesh, după care se introduce într-un tanc de macerare uleioasă cu ulei alimentar în
proporție de 1:4, prin agitare intermitentă timp de 7...14 zile, cu un agitator mecanic, disper-
11 sia uleioasă se presează utilizând presa cu șnec, apoi se trece într-un separator centrifugal,
se decantează prima fracțiune lipofilică, iar reziduului uleios i se adaugă apă deionizată în
13 proporție de 1:3, într-un rezervor de separare cu agitare intermitentă timp de 1 h, când are
loc a doua extracție a fazei lipofilice prin antrenare cu apă, reziduul este presat într-o presă
15 cu șnec, iar fracțiunea uleioasă rezultată din a doua extracție se separă din nou într-un sepa-
rator centrifugal, fracțiunile uleioase se reunesc într-un decantor prevăzut cu sulfat de
17 amoniu anhidru, pentru deshidratarea completă a maceratului uleios, se dozează într-un
dozator automat, se ambalează în sticle închise la culoare, ferite de lumină, la o temperatură
19 controlată de maximum +10°C; produsul prezintă în final un conținut de 3,5...4% uleiuri
esențiale terpenoidice, 0,8...1,1% substanțe ceroase, 0,05...0,1% cenușă brută, 88...90%
21 uleiuri alimentare, și poate aromatiza atractiv salate de legume, de carne, vânat și pește,
sosuri, dressinguri, umpluturi de patiserie și diverse alimente compozite etc. în proporție de
23 0,8...1,8%.

25 Selectarea procedeele de extracție este orientată în direcția corelării cu utilizările
nutraceutice ulterioare, vizând compatibilitatea structurală și senzorială a produselor în care
se vor integra aromatizanți bioprotectivi.

27 S-a avut în vedere utilizarea diversificată a compușilor aromatizanți din conifere,
prioritar în produse alimentare, motiv pentru care se propun variante de procesare care să
29 acopere o arie largă de utilizări în alimente tradiționale, sau în produse inovative de tip „haut-
gastronomie”.

31 Procedeele conform invenției s-au direcționat spre obținerea de aromatizanți biopro-
tectivi diferențiați ca formă de prezentare și/sau de stabilizare, respectiv, produse aroma-
33 tizante în fază fluidă, în formă pulverulentă sau în formă de macerate uleioase, după cum
urmează:

35 *Obținerea de produse fluide*

Se realizează prin extracție în mediu polar hidrofil, cu etanol de 96%, la un raport de
37 1:4 biomasă de conifere:extractant, într-un extractor automatizat, pentru menținere constantă
a presiunii la 8 bari, timp de 2,5...4 h, la temperatura mediului ambiant, separarea fazei fluide
39 prin presare și centrifugare, transvazare într-un dozator de lichide, și ambalare în sticle
închise la culoare, cu utilizări în băuturi tonice, răcoritoare, lichioruri, ca aditiv de aromatizare
41 în înghețate, salate și/sau alimente compozite.

43 *Obținerea de produse aromatizante în formă pulverulentă, prin încorporare pe suporturi compatibile*

45 Extracția compușilor volatili din cetini, prin antrenare cu vaporii de apă, este realizată
prin hidrodistilare, într-o instalație prevăzută cu manta prin care circulă abur sub presiune de
1,1...1,2 bari, aburii se barbotează continuu timp de 4...5 h, antrenând compușii aromatizanți
47 volatili. Uleiurile esențiale nemiscibile cu apa, împreună cu aburii antrenați se separă într-un
răcitor spiralat, sunt trecuți împreună într-un tanc de depozitare, iar ulterior compușii volatili
49 sunt separați de faza apoasă într-un separator centrifugal, și sunt deshidratați pe un strat de
sulfat de sodiu anhidru.

Uleiul esențial, care cumulează o gamă largă de compuși aromatizanți, este impregnat pe un suport de maltodextrine prin omogenizare, și apoi este ambalat în borcane de sticlă de culoare închisă, și depozitat la temperaturi controlate, în jur de +4°C.	1
Produsele aromatizante stabilizate pe suport de maltodextrine sunt compatibile funcțional și structural pentru a fi utilizate într-o gamă larg diversificată de produse alimentare, ca, de exemplu, produse de panificație și patiserie, produse lactate (iaurturi și brânzeturi, sosuri, „dressinguri”, produse tip „Instant” (supe, ciorbe), produse semipreparate și/sau alimente compozite.	3
<i>Produse aromatizante pentru aplicații în fază uleioasă</i>	5
S-a avut în vedere extracția cetinilor de conifere în mediu hidrofob, prin macerare în uleiuri alimentare, la temperatura mediului ambiant, la un raport de 1:4 pulbere uscată din cetini, ulei alimentar în tancuri de macerare, timp de 7...14 zile, urmată de presarea și centrifugarea fazei uleioase, obținându-se un prim extract lipofilic. Ulterior se recuperează o a doua fracțiune uleioasă, prin procesarea reziduului cu apă deionizată. Ambele fracțiuni uleioase se deshidratează pe un strat de sulfat de sodiu anhidru, și se ambalează în sticle brune, ferite de lumină, la o temperatură de +10°C, pentru a evita depunerea de substanțe ceroase.	7
Aromatizanzii bioprotectivi lipofilici, cu o înaltă capacitate antioxidantă pentru membranele celulare, în mod special pentru membranele celulare ale creierului, pot funcționa ca aromatizanți ai diverselor produse și preparate culinare. Se are în vedere aromatizarea uleiurilor alimentare și terapeutice obținute prin presarea la rece, pe care le protezează de peroxidare. Prin emulsionare și/sau microîncapsulare pot fi realizate produse cu înaltă capacitate bioprotectivă și aromatizantă atât în scopuri alimentare propriu-zise, cât și în produse de tip cosmetic și/sau farmaceutic.	9
Utilizări preferențiale pot fi în direcția constituirii de alimente funcționale inovative, diversificate, cu rol de stimulare a funcțiilor fiziologice, sau de prevenire a riscurilor de îmbolnăviri.	11
<i>Avantajele procedeele propuse, comparativ cu actualul stadiu al tehnicii</i>	13
Procedeele propuse conform invenției prezintă următoarele avantaje:	15
- reprezintă o alternativă naturală de aromatizare față de aromatizanzii de sinteză din categoria „E-urilor”, pentru o categorie extinsă de produse alimentare, fluide, produse și preparate alimentare compozite, produse tip „Instant” etc.;	17
- sunt definite variante diferențiate de procesare, pentru cetinile de brad, pin, molid și ienupăr, în corelație cu tipurile de produse alimentare compatibile, sub aspect structural și senzorial;	19
- se evidențiază concentrațiile și nivelurile de participare a produselor aromatizante obținute conform procedeele invenției, cu stabilitate îndelungată în timp, sub formă fluidă hidrofilă, sub formă de macerat uleios și sub formă de produse pulverulente;	21
- se concretizează variante de procesare sustenabilă a unor subproduse forestiere din categoria cetinilor de conifere (în prezent deloc sau inefficient valorificate), prin integrarea unor linii tehnologice alcătuite din utilaje accesibile la nivel investițional pentru I.M.M.-uri din arealurile regionale deținătoare de resurse de conifere;	23
- alimentele aromatizate cu compuși naturali dislocăți conform invenției, alături de atributele hedonice senzoriale, pot fi integrate deopotrivă și în categoria alimentelor funcționale, prin potențialul lor de stimulare a unor funcții fiziologice de bază, și prin capacitatea de prevenire a riscurilor de îmbolnăvire;	25
- realizarea de produse aromatizante, conforme abordărilor conceptuale inovative ale ultimilor ani, respectiv, a unor aromatizanți terpenoidici cu potențial de activare a proliferării peroxizomilor (PPARs) care stimulează metabolismul energetic al carbohidraților și al acizilor grași;	27

- realizarea de aromatizanți naturali bioprotectivi pentru acizii nucleici, respectiv, aromatizanți cu potențial antimutagenic și antigenotoxic, cu aplicații în multiple afecțiuni degenerative, reumatisme, inflamații, cancere, infecții microbiene și virale etc.;

- biomasa organică și minerală a cedinilor de conifere poate fi valorificată integral din subprodusele reziduale. Reziduurile condiționate conțin compuși alimentari care pot fi direcționați în scopuri zootehnice, pentru hrana rumegătoarelor, prin conținutul în azot asimilabil, pigmentii clorofilieni și compușii minerali biogeni. De asemenea, reziduurile lignocelulozice remanente, cu structură biopolimerică naturală, prezintă însușiri termoizolante naturale, superioare polimerilor de sinteză. Operațiile de mărunțire mecanică, derulate în etapele inițiale de procesare, pot facilita utilizarea reziduurilor condiționate ca fertilizanți naturali, sau în textura unor materiale de construcție termoizolante.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției în legătură cu fig. 1...6:

- fig. 1, schemă tehnologică de obținere a produsului aromatizant natural pulverulent;

- fig. 2, schemă tehnologică de obținere a produsului aromatizant natural fluid;

- fig. 3, schemă tehnologică de obținere a produsului aromatizant natural lipofilic;

- fig. 4, linie tehnologică de obținere a produsului aromatizant natural pulverulent;

- fig. 5, linie tehnologică de obținere a produsului aromatizant natural fluid;

- fig. 6, linie tehnologică de obținere a produsului aromatizant natural lipofil.

Exemplul 1

Cetina de molid recoltată în sezonul rece s-a evaluat din punct de vedere al conținutului în ulei esențial, diferențiat, pentru rămurelele de molid cu diametrul cuprins în intervalul 0,2...0,5 cm și acele de molid ca atare.

Cele două fracțiuni au fost procesate separat într-o instalație de laborator, în care uleiurile volatile au fost dislocate din substratul de conifere prin antrenare cu vapori de apă la 1,1...1,2atm, timp de 4...5 h, iar compușii volatili condensați prin răcire, separați de apă și deshidratați pe sulfat de sodiu anhidru, s-au analizat prin tehnici cromatografice și spectrometrie de masă, respectiv, G.C. - M.S.

Compușii volatili identificați în ramuri de molid cu diametre cuprinse în intervalul 0,2...0,5 cm, antrenați cu vapori de apă prin hidrodistilare, sunt: α -Pinen; 3-Caren; 4(10) Thyjen; 6,6-Dimetil-2-metilenebicyclo[3,1,1]heptan; β -Myrcen; Camfen [1R, 4S]-(+)-; α -Cymen; D-Limonen; β -trans-ocimen-; γ -Terpinen; 3-Metilen-1,5,5-trimetilciclohexan; Triciclen; 1 Methylciclohexa-1,3-dienă; Santolinoepoxid; (δ)-cis-verbenol; 2-(4-Metilenciclohexil)2-propen-1-ol-; (-)-Alcantor; P-Cymen-8 ol; Cripton; Anisol 2-izopropil-5-metil; Borneolacetat [1S, 2R, 4S]-(-)-; P-Menth-1-en-4-ol-; 1-Verbenonă; α -Longipinen-; Germacren D-; Aristolen; Longifelen- (V4); D-epi- α -Cedren; Trans- α -Bergamolen; Cedren; Cariofilen; Toluen, p-(1,2,2-trimetilciclopentil-[R]-(+)-; 3,5-Diizopropenil-1,1,2-trimetilciclohexan; Verticilol; Sclaral (sclareolid lactol); Poclocarpa-8,11,13-trien-16-01,1,3 izopropil-; Labd-14-en,8,13-epoxi (13R)-; Androst-5,16-dienă, 3 β -ol; Pimaro-8-15-dienă-; Thunbergol; 1,3,6-10-Ciclohexadecatetraenă, 1,4-izopropil-3,7,11-trimetil(+)-; N-terț-Butil-4-metilbenzamidă Poclocarpa-8-11,13,15-trien-15-oic acid,1,3-izopropilmetilester-; 1Metil-1,2-dihidro-3H-indazol-3-onă-; 9(11)-Dehidrotestosteron; Podocarpa-8,11,13-trien-15-ol, 1,3 izopropil-; Primaro-7,15-dien-3-ol.

Materia primă constituită din cetini de conifere cu un raport carbon/azot de 20:1...60:1, un conținut în celuloză brută de 15...22%, un conținut în proteină brută de 2,3...7%, un conținut în compuși lipofilici extractibili în solvenți nepolari (hexan) de 9,5...21% și un conținut în cenușă brută de 1,8...3,2%, se recoltează preferabil în perioadele de exploatare a lemnului de conifere (de obicei în sezonul rece).

Materialul recoltat se selectează în incinta **1**, respectiv, ramurile cu ace vor avea un diametru de maximum 0,2...0,5 cm. Materialul selectat este preluat pe o bandă transportoare **2**, unde se condiționează prin îndepărtarea impurităților pămâtoase grosiere, și a eventualelor părți organice alterate (fig. 1, 4).

Materialul este spălat prin pulverizare cu apă de robinet în instalația de spălare **3**, după care este trecut la mărunțire într-un dispozitiv tip ghilotină **4**, la dimensiuni de maximum 1,2...2 cm. După mărunțire, materialul se introduce într-o incintă cilindrică **5** cu fund rotund, pentru dislocarea compușilor volatili prin antrenare cu vapori de apă proveniți din instalația de obținere a aburului **6**, cu o presiune de 1,1...1,2 atm, care se introduce pe la partea inferioară a incintei cilindrice. Aburii barbotează în flux continuu biomasa vegetală timp de 4...5 h, antrenând compușii volatili care sunt condensați prin răcitorul spiralat **7**, și trecuți în tancul de depozitare **8**. Din tancul de depozitare amestecul de uleiuri esențiale și abur condensat este trecut în separatorul centrifugal **9**, pentru a separa faza uleioasă de faza hidrofilă, și apoi uleiul esențial este trecut într-un decantor **10**, prevăzut cu sulfat de sodiu anhidru, pentru îndepărtarea completă a urmelor de apă, care, în timp îndelungat, ar facilita peroxidarea unor compuși hidrocarbonați.

Din decantorul **10**, produsul purificat este trecut la un omogenizator prevăzut cu microdoze **11**, prin care uleiul esențial este impregnat pe un suport pulverulent de maltodextrine, și omogenizat timp de 30 min. Produsul aromatizant pulverulent este trecut la dispozitivul de dozare **12**, și este introdus în borcane de sticlă de culoare închisă, ferit de lumină și depozitat în spații cu temperatură controlată la +4°C.

Compușii volatili din acele de molid, identificați prin GC - MS (procedeul de hidro-distilare), sunt: α -Santolin alcool; Borneol acetat; α -Pinen; β -Pinen; Cadino-1(10),4 dienă; γ -Cadinol; Camfor; Cariofilen oxid; Cariofilen; 3Caren; γ -Elemen; γ -Terpinen; Germacren D; Humulen-(VI); D-Limonen; p-Menth-4(8)-ene; p-Menth-1-en-8-ol, acetat; Benzen-4-alil-1,2-dimetoxi; ϵ -Murolen; tan-Murolol; (-)-Spathulenol; Terpeneol, CIS- β -; p-Menth-1-en-4-ol; Triciclen; 3-Thujen.

În fig. 1 se prezintă schema procedurii de obținere a produsului aromatizant pulverulent.

Produsul final obținut a avut următoarea compoziție: maltodextrină în s.u. = 90...92%; uleiuri esențiale din pin = 6,8...7,8%; din care: compuși terpenoidici = 5...5,6%; substanțe ceroase = 0,4...0,6%; cenușă brută în s.u. = 0,2...0,4%.

Exemplul 2

Cetina de pin cu valori ale raportului C/N cuprinse în intervalul 58,5:1, cu un conținut mediu în proteină brută de 2,3% și în celuloză brută de 16%, se prelucrează conform etapelor descrise pentru „Produse aromatizante nutraceutice pulverulente utilizabile în mediu hidrofilic”. În conformitate cu analizele efectuate pe aparatură avansată G.C. - M.S., compușii identificați în urma încorporării uleiului volatil de pin pe maltodextrină, la nivel de 8%, au prezentat următoarele structuri: Borneol acetat; α -pinen; β -pinen; cis- α -Bosabolen 1,7,7-Trimetilbicio [2,2,1] hept-6 en-2-ol; Borneol; Cadino-1[10],4-dienă; Camfen; Camfor; Cariofilen; Chrysanthemonă; 3-Izopropil-5-metil-1-ciclohexenă; 2-(Acetolxil-1-[hexadecaciclo-xilmetil] etilacetat; Etiliso-allacholat; 2-izopropil-10-metilfenantiren; γ -iononă; germacren D-; Izopropil laurat-; Izopropil miristat-; Izopropil palmitat-; γ -Murolen; Lauric acid n-metil ester; Pinocamphon; Transpinocarneol; Stigmatsa-6-22 dieno,3 β -metoxi; (δ)cis-verbenol.

Produsul final obținut a avut următoarea compoziție: maltodextrină în s.u. = 90...92%; uleiuri esențiale din pin = 6,8...7,8%; din care: compuși terpenoidici = 5...5,6%; substanțe ceroase = 0,4...0,6%; cenușă brută în s.u. = 0,2...0,4%.

Exemplul 3

Cetina de brad Douglas, cu un conținut în compuși solubili în mediu hidrofilic, în solvenți nepolari, respectiv, în hexan de 18,2%, un conținut în celuloză brută de 9,2% și în proteină brută de 2,9%, s-a procesat prin extracție în etanol de 96%, conform etapelor de procesare indicate pentru „Produse aromatizante fluide, cu utilizări nutraceutice în fază lichidă”.

Analizele efectuate prin G.C. - M.S. au evidențiat următorii compuși: β -pinen; p-Mentha-1-4(8)-dienă; γ -Terpinen; 4-Izopropil-1-metil-2-ciclohexen-1-ol; 1-6-Dimetilciclohexen; p-Menth-3-one-2-izopropenil-1-vinil (1S, 3R) (+) (-); p-Menth-2-ene-trans; Camfen (1R, 4S)-(+)(-); Cariofilen; Guaia-[(1S),1]-dienă; Germacren D-; Eremophyla-1 [10,11]-dienă; Cadino 1--[10, 4 dienă; 3,5,5-trimetil-4,9 metilen, 2,4 α , 5,6,7,8,9,9 α -octahidro 1H benzo (α) ciclohepten; 3-O-metil- α -glucoză; β -Gualen; 4-Izopropil-1-3 ciclohexan dionă; 2 cis-9 Octadeceniloxietanol; Acid homosiringic; Fitol; Cis-11-Eicosenamidă; Adogen 73-9 octadecenamidă (2); Pimaro-7, 1S-dien-3-ol; Γ sitosterol; 2,3 Dihidroxiopropil elaidat; 17-Pentatrioconten.

Materia primă este procesată identic până la etapa de mărunțire primară prin dispozitivul tip ghilotină **4**. Urmează a doua etapă de condiționare, în care se realizează uscarea în incinta de uscare **5'** cu ventilație și aer cald, la temperaturi menajante de maximum 70°C, până la un conținut în substanță uscată de minimum 90%. Urmează o a doua mărunțire într-o moară coloidală pentru pulberi uscate **6'**, la dimensiuni de 40 mesh. Materialul fin mărunțit se trece într-un extractor automatizat **7'**, care acționează la temperatura mediului ambiant cu percolare și șocuri de presiune la 6...8 bari, în care se adaugă alcool etilic la concentrație de 96% v/v, la un raport de 1:4, extracția solvolică acționând într-un interval de 2,5...4 h, în funcție de rigiditatea substratului, după care dispersia se presează printr-o presă cu șnec **8'** și un separator centrifugal, pentru înlăturarea eventualelor suspensii **9'**, iar extractul fluid se trece la un dozator de lichide **10'**, și se ambalează în sticle de culoare închisă, de 50...500 ml, după care se depozitează ferit de lumină, la o temperatură controlată de +4°C.

Reziduul remanent se poate condiționa printr-o uscare suplimentară, rezultând un produs cu o creștere a conținutului în azot, consecutiv extracției etanolice, cu o structură microporoasă, care poate fi valorificat în hrana rumegătoarelor sau ca fertilizant natural, având o mare capacitate de absorbție a apei și a electroliților.

În fig. 2 se prezintă schema procedurii de obținere a produsului aromatizant natural fluid.

Produsul final fluid a prezentat următoarea componență: alcool etilic = 75...80%; uleiuri esențiale = 1,4...1,8%; substanțe ceroase = 0,8...1,2%; extractive neazotate = 3...4%; fenoli totali = 0,4...1,2%; cenușă brută = 0,3...0,4%.

Exemplul 4*Macerare cetini de brad în ulei de floarea-soarelui*

Cetina de brad obișnuit, cu un raport mediu C:N de 20,9:1, un conținut în proteină brută de 7,1% în s.u., și un conținut în celuloză brută de 21%, s-a procesat în fază lipofilică, conform etapelor indicate pentru „Produse aromatizante naturale cu utilizări nutraceutice în mediu lipofilic”.

În urma macerării cetinilor de brad, în uleiul aromatizant s-au identificat următorii compuși decelați prin cromatografie G.C. și spectrometrie M.S. (macerarea s-a realizat pe o perioadă de 2 săptămâni): 3-Caren; α -Pinen; Santolinotrienă; β -Pinen; β -Mircen; Camfen; 1,3,3, Trimetil-2-oxobiciclo [2,2,2] octan-6-ol; 1,7,7 Trimetilbiciclo [2,2,1]hept-2-il-acetat; p-Menth-1-en-4-ol-acetat; Cariofilen; Himacolo-2,4-dienă; γ -Gurjunenepoxid; Azulenă, Guala-1-[5,7] (11) dienă; Cedral; Thujaspenă; Neoisoloangilicenă; Guala-1(5), 11 dienă; Cubenol; Metil(2)-5,11,14,17-eicosatetraenoat; γ -Sitosterol.

Etapele de procesare inițiale ale materiilor prime sunt identice cu cele prezentate pentru produsul fluid, până la etapa de mărunțire fină în moara coloidală pentru pulberi uscate, la dimensiuni de 40 mesh **6'**. Materialul fin mărunțit se trece într-un tanc de macerare în fază uleioasă **7"**, adăugându-se cu agitare intermitentă ulei alimentar (de floarea-soarelui, din germe de porumb sau de dovleac), în proporție de 1:4 pulbere mărunțită:ulei alimentar. Macerarea are loc prin agitare cu agitatorul mecanic **8"** zilnic, timp de 30 min, într-un timp variabil (depinzând de rigiditatea substratului) de 7...14 zile, după care dispersia uleioasă, formată din uleiul alimentar în care s-a solubilizat uleiul esențial, se trece la o presă cu șnec **9"** și la un separator centrifugal **10"**, rezultând prima fracțiune lipofilică. Reziduului uleios i se adaugă apă deionizată în proporție de 1:3 în rezervorul de separare **11"**, cu agitare intermitentă timp de 1 h, când are loc o a doua extracție a fazei lipofilice, urmată de o nouă presare prin presa cu șnec **12"**, o a doua trecere prin separatorul centrifugal **13"**, pentru recuperarea fracțiunii uleioase reziduale. Fracțiunile uleioase se combină în decantorul **14"** prevăzut cu sulfat de amoniu anhidru, pentru deshidratarea completă a maceratului uleios, se trec în dozatorul automat **15"** și se ambalează în sticle închise la culoare, ferite de lumină, de 100...500 ml, cu depozitare la temperatură controlată de maximum +10°C. Temperaturile prea scăzute favorizează depunerea cerurilor din faza uleioasă, motiv pentru care nu se recomandă.

În fig. 3 se prezintă schema de procesare a produsului aromatizant natural lipofil.

Produsul final lipofilic prezintă următoarea compoziție: ulei de floarea-soarelui = 88...94%; uleiuri esențiale din cetină de brad = 3,5...4%; substanțe ceroase = 0,8...1,1%; cenușă brută = 0,05...0,1%.

Prezentarea pe larg a invenției

Procedee de procesare pentru obținerea produselor aromatizante bioprotective, cu utilizări nutraceutice

Etapele de procesare prezintă diferențieri în funcție de categoriile de produse finale avute în vedere, care s-au selectat astfel încât să cuprindă un spectru larg de utilizări nutraceutice, cu niveluri investiționale accesibile pentru IMM-uri mici și mijlocii.

În final s-au selectat trei categorii de procedee, unele etape de procesare fiind identice, în special etapele de pregătire a substraturilor primare, iar apoi etapele sunt diferențiate în funcție de modalitățile de dislocare a compușilor volatili și de utilizările previzionate.

Materia primă pentru toate produsele este constituită din cetini de conifere, cu un raport carbon/azot de 20:1...60:1, un conținut în celuloză brută de 15...22%, un conținut în proteină brută de 2,3...7%, un conținut în compuși lipofilici extractibil în solvenți nepolari (hexan) de 9,5...21%, și un conținut în cenușă brută de 1,8...3,2%. Se recoltează preferabil în perioadele de exploatare a lemnului de conifere (de obicei în sezonul rece).

În fig. 4 este redată linia tehnologică de obținere a produsului „Aromatizant natural pulverulent”.

Obținerea acestui produs cuprinde următoarele etape:

- în incinta **1** cetinile sunt selectate, astfel încât rămurelele cu ace să aibă un diametru cuprins în intervalul 0,2...0,5 cm;

- materialul este apoi preluat pe banda transportoare **2** pe care se condiționează, eliminându-se corpurile străine de natură minerală pământoasă, și se îndepărtează cu atenție cetinile care prezintă semne de alterare, ca, de exemplu, mucegăire;

- cetinile condiționate sunt trecute în instalația de spălare prin pulverizare cu apă de robinet **3**;

- după spălare, materialul este trecut în dispozitivul tip ghilotină **4**, în care se mărunțește la dimensiuni de maximum 1,2...2 cm;

RO 129334 B1

1 - materialul mărunțit se introduce în incinta în care are loc antrenarea compușilor
volatili cu vaporii de apă **5**. Incinta **5** are formă cilindrică și fund rotund, vaporii de apă sunt
3 introduși pe la partea inferioară din instalația de obținere a aburului **6**, presiunea aburului
fiind de 1,1...1,2 atm. Aburii barbotează în flux continuu biomasa vegetală timp de 4...5 h,
5 antrenând în flux continuu compușii volatili din biomasa de conifere;

- compușii volatili și aburii antrenați sunt condensați în răcitorul spiralat **7**;
7 - din răcitor, amestecul este transvazat în tancul de depozitare **8**;
- urmează transvazarea în separatorul centrifugal **9**, în care se separă faza uleioasă,
9 alcătuită din uleiuri esențiale volatile, și faza hidrofilă;

- fracțiunea de uleiuri volatile (care mai antrenează și cantități minimale de apă) este
11 trecută în decantorul **10**, în care se introduce un strat subțire de sulfat de sodiu anhidru,
pentru reținerea completă a urmelor de apă;

13 - uleiurile volatile purificate sunt transvazate într-un omogenizator prevăzut cu micro-
duze **11**, în care are loc impregnarea pe un suport pulverulent de maltodextrine. Amestecul
15 este omogenizat timp de 10 min;

- produsul aromatizant încorporat pe suportul pulverulent de maltodextrine este trecut
17 la dispozitivul de dozare **12**;

- ambalarea se realizează în borcane de sticlă de culoare închisă (la dimensiuni
19 variabile de 50...500 g);

- produsul ambalat se depozitează în spații cu temperatură controlată la +4°C.

21 În fig. 5 este redată linia tehnologică de obținere a produsului „Aromatizant natural
fluid”.

23 Obținerea aromatizantului natural fluid conține etape similare cu ale produsului
anterior, în etapele de condiționare și mărunțire, respectiv, incinta de selectare la dimensiuni
25 de 0,2...0,5 cm, banda transportoare **2** de condiționare, instalația de spălare **3** și dispozitivul
de mărunțire la 1,2...2 cm în utilajul tip ghilotină **4**.

27 Urmează a doua etapă de condiționare, în incinta de uscare **5'** cu ventilație și aer
cald, la temperatura de maximum 70°C, până la un conținut în substanță uscată de minimum
29 90%.

Materialul deshidratat se trece la a doua mărunțire, într-o moară coloidală pentru
31 pulberi uscate **6'**, la dimensiuni de 40 mesh.

Materialul fin mărunțit se trece într-un extractor automatizat **7'**, în care se acționează
33 la temperatura mediului ambiant, prin percolare și șocuri de presiune la 6...8 bari.

Se adaugă alcool etilic la o concentrație de 96% v/v, la un raport de 1:4 pulbere de
35 conifere mărunțită:extractant etanolic. Extracția solvolică durează 2,5...4 h, în funcție de
rigiditatea substratului.

37 Dispersia rezultată se presează printr-o presă cu șnec **8'**.

Faza fluidă rezultată se trece în separatorul centrifugal **9'**, pentru înlăturarea
39 eventualelor suspensii fine.

Faza fluidă se trece în dozatorul de fluide **10'** și se ambalează în sticle de culoare
41 închisă, de 50...500 ml.

43 Depozitarea se realizează în spații lipsite de lumină, la o temperatură controlată de
+4°C.

Reziduul remanent după o uscare suplimentară poate fi utilizat în scopuri zootehnice,
45 în hrana rumegătoarelor, întrucât consecutiv extracției etanolice crește conținutul în azot
asimilabil.

De asemenea, având o structură microporoasă care este constituită din biopolimeri naturali lignocelulozici, poate fi utilizat ca fertilizant natural sau ca material izolant în construcții.	1
În fig. 6 se prezintă linia tehnologică de obținere a produsului „Aromatizant natural lipofil”.	3
Etapele de procesare inițiale ale cedinilor de conifere sunt identice cu cele prezentate anterior pentru produsul fluid, respectiv, incinta de selectare 1 , banda de condiționare 2 , instalația de spălare 3 , dispozitivul de mărunțire grosieră tip ghilotină 4 , uscătorul cu ventilație menajantă 5' , moara coloidală pentru pulberi uscate 6' .	5
Pulberea uscată, mărunțită la dimensiuni de 40 mesh, se trece într-un tanc de macerare în fază uleioasă 7'' , alături de adaosul unui ulei alimentar (de exemplu, ulei de floarea-soarelui, ulei din germenii de porumb sau de dovleac, rapiță etc.), în proporție de 1:4 pulbere mărunțită:ulei alimentar.	7
Macerarea are loc prin agitare cu agitatorul mecanic 8'' , zilnic, timp de 30 min, într-un interval de timp variabil (depinzând de rigiditatea substratului) de 7...14 zile.	9
Dispersia uleioasă, după macerarea cedinilor, formată din uleiul alimentar în care s-a solubilizat uleiul esențial, se trece la o primă separare de reziduul remanent la o presă cu șnec 9'' , și apoi la un separator centrifugal 10'' , rezultând prima fracțiune lipofilică.	11
Reziduului uleios remanent i se adaugă apă deionizată în proporție de 1:3 în rezervorul de separare 11'' , în care are loc o agitare cu intermitențe timp de 1 h, pentru facilitarea eliberării uleiului rezidual, cu obținerea celei de a doua fracțiuni lipofilice.	13
Dispersia se presează din nou în presa cu șnec 12'' , și apoi se separă de eventualele suspensii fine în separatorul centrifugal 13'' , pentru recuperarea fracțiunii uleioase reziduale.	15
Cele două fracțiuni uleioase se combină în decantorul 14'' , prevăzut cu sulfat de amoniu anhidru, pentru deshidratarea completă a maceratului uleios.	17
Maceratul uleios din ambele fracțiuni se trece în dozatorul automat 15'' și se ambalează în sticle închise la culoare, ferite de lumină, de 100...500 ml.	19
Depozitarea se efectuează la temperatură controlată de +10°C. Temperaturile prea scăzute favorizează depunerea cerurilor din faza uleioasă, motiv pentru care temperatura optimă la depozitare este preferabil a se situa la valoarea de +10°C.	21
	23
	25
	27
	29
	31
Bibliografie	33
Alnamer R., Alaoni K., Boudida E. H., Benjouard A., Cherrah Y., 2012, <i>Psychostimulant activity of Rosmarinus officinalis essential oils</i> , Journal of Natural Products, 5: 83-92.	35
Al-Reza S. M., Rahman A., Cho Y. S., Kang S.C, 2010, <i>Chemical composition and antioxidant activity of Essential oil and organic extracts of Cestrum nocturnum</i> , J. JEOBP 13(5): 615-624.	37
Bakkour Y., Kassir S., Kanj D., El Omar F., Mouneimne Y., 2011, <i>Analysis of the essential oils of Salvia Libanotica and Origanum Syriacum</i> , Journal of Natural Products, 4:51-56.	39
Bakkour Y., Makhoul S. , El-Nakatl H., El Omar F., 2011, <i>Chemical analysis of the essential oils from Panica granatum, Vitis vinifera and Curcubita maxima seeds growing in Lebanon by GC/MS</i> , Journal of Natural Products, 4(2011): 71-74.	41
Chanansiddhi S., Anprung P., 2008, <i>Bioactive compounds and volatile compounds of Thai bad frof (Aegle marmelos (L) Correa) as a valuable source for funcțional food ingredients</i> , International Food Research Journal, 5(3): 267-296.	43
	45
	47

- 1 Goto T., Takahashi N., Hirai S., Kawada T., 2010, *Various terpenoids derived from*
herbal, and dietary plants, function as PPAR modulates and regulate carbohydrate and lipid
3 metabolism, PPAR Research, 10: article ID 483958, 9 p., Hindawi Publishing Corporation.
- Karanikas C, Walker V., Scaltsoyiannes A., Comte G, Bertrand C., 2010, *Hogh vs.*
5 *Low yielding oleoresin Pinus halepensis Mill, trees G.C terpenoids profiling as diagnostic*
tool, Ann. For. Sci, 67(4): 412.
- 7 Lee S. I., Park S. M., Kim J. W., Kim H., Gong W. Y., 1998, *Process for producing*
a beverage composition containing pine sprout extract, United States Patent 5747081/May
9 5, 1998.
- Li A., Linna Han L., Han CC, 2012, *Antioxidant and neuroprotective activities of*
11 *essential oil, isolated from Chinese herb pairs of Angelica sinensis and Sophora flavescens,*
Journal of Applied Pharmaceutical Science, 02 (05): 01-04.
- 13 Lim J.G., 1997, *Process for making a beverage from pine needles,* United States
Patent 5690984/Nov. 25 1997.
- 15 Misharina T., Terenina M., Krikunova N., 2011, *Inhibition of 2-Hexenal antiooxidation*
by essential oils from Clove bud, Laurel, Cardomon, Nutmeg and Mace, Chemistry et
17 Chemical Technology (Rusia), 5 (2): 161-165.
- Mohammadeza V., 2008, *Variation in the essential oil composition of Artemisia annua*
19 *L. of different growth stages cultivated in Iran,* African Journal of Plant Science, 2(2): 016-018.
- Morghani M. E. S., Liyana Yand Parveen L. Y., 2012, *Bioactivity analysis of*
21 *Lemongrass (Cymbopagan citrates) essential oil,* International Food Research Journal 19(2):
569-575.
- 23 Nikolic B., Mitic-Culafic D., Vukovic-Gacic B., Knezevic-Vukcevic J., 2012, *Molecular*
Mechanisms of Action of Antimutagens from Sage (*Salvia officinalis*) and Basil (*Ocimum*
25 *basilicum*), in Rajnikant Mishra, Mutagenesis, InTech,
<http://www.intechopen.com/books/mutagenesis>.
- 27 Reichlung J., Schnitzler P., Suschke U., Saller R., 2009, *Essential oils of aromatic*
plants with antibacterial antifungal, antiviral and cytotoxic properties and overview, Forsch
29 Komplementmed, 16: 79-90.
- Sasaki S., 2007, *Peroxisome proliferator-activated receptor (PPAR) activator, and*
31 *drugs, supplements, functional foods and food additives using the same,* United States
Patent 2007/0218147 A1, Sep. 20 2007.
- 33 Takagaki K., Mori S., Tsubata M., 2009, *Lipometabolism improver containing pine*
bark extract, United States Patent 2009/0110760 A1/Apr.30 2009.
- 35 Uchida Y., Iritani S., Miyake T., 1995, *Method for improving the taste of pine extract,*
and orally administrable product obtained thereby, United States Patent 5466453/Nov. 14,
37 1995.

1. Procedeu pentru obținerea unui produs aromatizant natural pulverulent, **caracterizat prin aceea că** se recoltează o biomasă din conifere, care apoi este selectată într-o incintă (1), astfel ca diametrul ramurilor de conifere să nu depășească 0,2...0,5 cm, se preia de către o bandă transportoare (2), pe care se condiționează prin îndepărtarea impurităților organice și minerale, se spală prin pulverizare într-o instalație de spălare (3), se mărunțește într-un dispozitiv cu ghilotină (4) la dimensiuni de 1,2...2,5 cm, se trece într-o incintă cilindrică (5), pentru dislocarea compușilor volatili, cu aburi dintr-o instalație (6), la o presiune continuă de 1,1...1,2 atm, timp de 4...5 h, compușii volatili se condensează într-un răcitor spiralat (7) și într-un tanc de depozitare (8), apoi se separă de faza apoasă într-un separator centrifugal (9) și într-un decantor de deshidratare (10) cu sulfat de amoniu anhidru, după care se trece într-un omogenizator cu microduze (11), se omogenizează pe un suport de maltodextrine timp de 30 min, după care produsul pulverulent este dozat într-un dozator (12), și ambalat în borcane de sticlă de culoare închisă, ferite de lumină, la temperatura de 4°C, produsul având în final următoarea compoziție: 6,8...7,8% uleiuri esențiale terpenoidice, 0,4...0,6% substanțe ceroase, 0,2...0,4% cenușă brută, 90...92% maltodextrine, și putând aroma produse alimentare „tip instant”, aperitive dulci sau sărate, înghețate, umpluturi de patiserie și ciocolaterie, în proporție de 1:20...1:30.

2. Procedeu pentru obținerea unui produs aromatizant natural fluid, **caracterizat prin aceea că** se supune unei prime etape de condiționare materia primă reprezentată de o biomasă din conifere, care presupune recoltarea biomasei de conifere, selectarea acesteia într-o incintă (1), astfel ca diametrul ramurilor de conifere să nu depășească 0,2...0,5 cm, preluarea de către o bandă transportoare (2), pe care se condiționează prin îndepărtarea impurităților organice și minerale, spălarea prin pulverizare într-o instalație de spălare (3), și mărunțirea într-un dispozitiv cu ghilotină (4), la dimensiuni de 1,2...2,5 cm, apoi se trece la a doua etapă de condiționare a materiei prime mărunțite printr-un dispozitiv de uscare, într-o incintă de uscare (5') cu ventilație și aer cald, la maximum 70°C, apoi la o mărunțire fină, într-o moară coloidală pentru pulberi (6') la dimensiuni de 40 mesh, apoi se extrage într-un extractor automatizat (7'), prin percolare și șocuri de presiune la 6...8 bari, cu etanol de 96% v/v, la un raport de 1:4, dispersia rezultată se presează printr-o presă cu șnec (8'), și se introduce într-un separator centrifugal (9'); extractul fluid rezultat se trece la un dozator de lichide (10') și se ambalează în sticle de culoare închisă de 50...500 ml, se depozitează la un loc ferit de lumină, la o temperatură controlată de +4°C, produsul conținând în final uleiuri esențiale terpenoidice 1,4...1,8%, substanțe ceroase 0,8...1,2%, extractive neazotate 3...4%, fenoli totali 0,4...1,2%, cenușă brută 0,3...0,4%, alcool alimentar de fermentație 75...80%, prezentând însușiri ca aromatizant pentru băuturi energizante tonice și răcoritoare, ceaiuri, siropuri, jeleuri, lichioruri, sucuri naturale, în proporție de 1:8...1:25.

3. Procedeu pentru obținerea unui produs aromatizant natural lipofil, **caracterizat prin aceea că** se supune unei prime etape de condiționare materia primă reprezentată de o biomasă din conifere, care presupune recoltarea biomasei de conifere, selectarea acesteia într-o incintă (1), astfel ca diametrul ramurilor de conifere să nu depășească 0,2...0,5 cm, preluarea de către o bandă transportoare (2), pe care se condiționează prin îndepărtarea impurităților organice și minerale, spălarea prin pulverizare într-o instalație de spălare (3), și mărunțirea într-un dispozitiv cu ghilotină (4) la dimensiuni de 1,2...2,5 cm, apoi se trece la a doua etapă de condiționare a materiei prime mărunțite, printr-un dispozitiv de uscare, într-o incintă de uscare (5'') cu ventilație și aer cald, la maximum 70°C, apoi la o mărunțire

RO 129334 B1

1 fină într-o moară coloidală pentru pulberi (6") la dimensiuni de 40 mesh, după care pulberea
rezultată se introduce într-un tanc de macerare uleioasă (7") cu ulei alimentar în proporție
3 de 1:4, prin agitare intermitentă timp de 7...14 zile cu un agitator mecanic (8"), dispersia
uleioasă rezultată se presează printr-o presă cu șnec (9"), apoi se trece într-un separator
5 centrifugal (10"), se decantează prima fracțiune lipofilică, iar reziduului uleios i se adaugă
apă deionizată în proporție de 1:3, într-un rezervor de separare (11") cu agitare intermitentă
7 timp de 1 h, când are loc o a doua extracție a fazei lipofilice prin antrenare cu apă, reziduul
este presat printr-o presă cu șnec (12"), iar fracțiunea uleioasă rezultată din a doua extracție
9 se separă din nou într-un separator centrifugal (13"), fracțiunile uleioase se reunesc într-un
decanor (14") prevăzut cu sulfat de amoniu anhidru, pentru deshidratarea completă a
11 maceratului uleios, se dozează într-un dozator automat (15"), se ambalează în sticle închise
la culoare, ferite de lumină, la o temperatură controlată de maximum +10°C, produsul având
13 în final un conținut de 3,5...4% uleiuri esențiale terpenoidice, 0,8...1,1% substanțe ceroase,
0,05...0,1% cenușă brută, 88...90% uleiuri alimentare, și putând aroma salate de legume,
15 de carne, vânat și pește, sosuri, dressinguri, umpluturi de patiserie și diverse alimente
compozite în proporție de 0,8...1,8%.

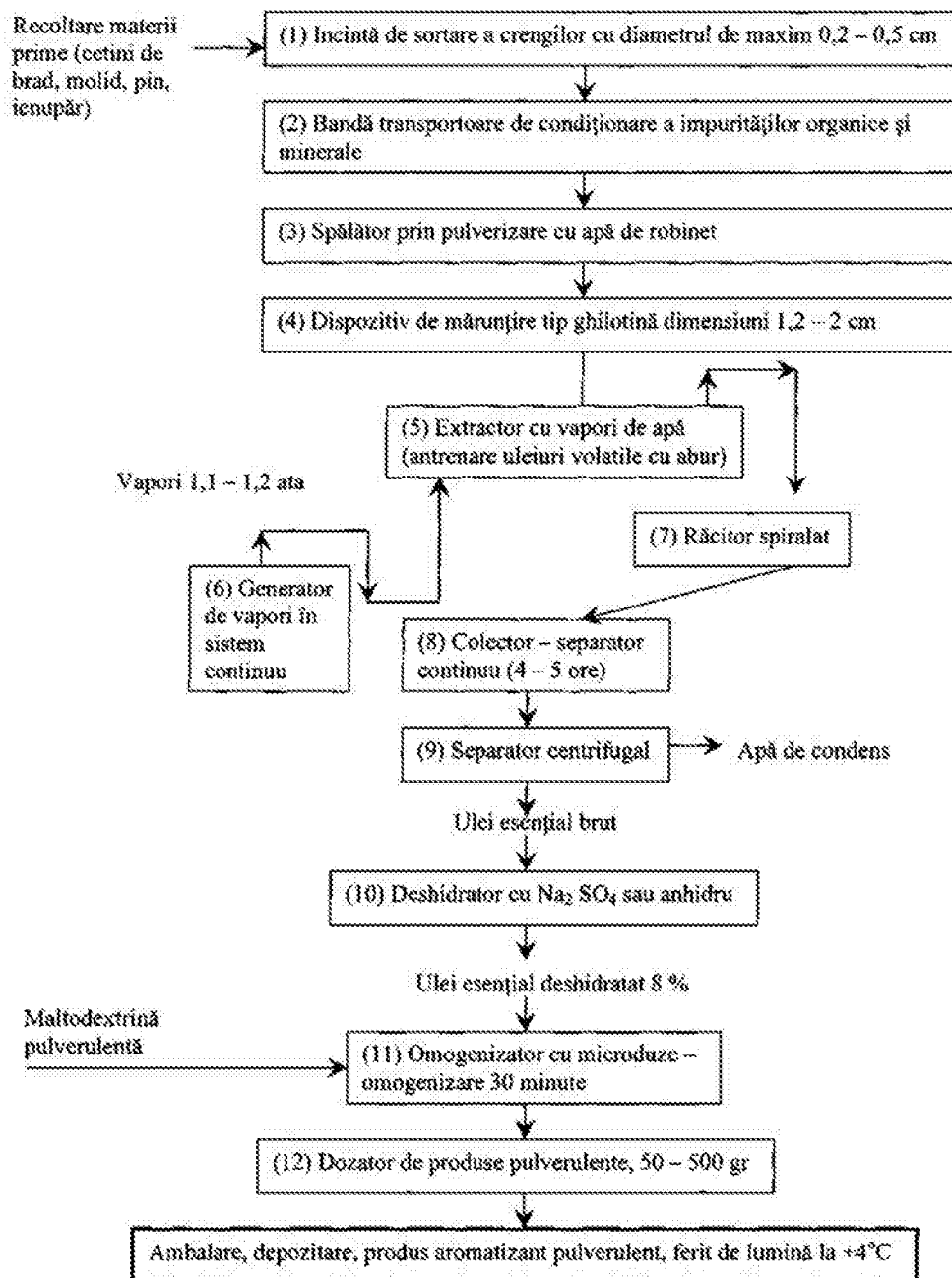


Fig. 1

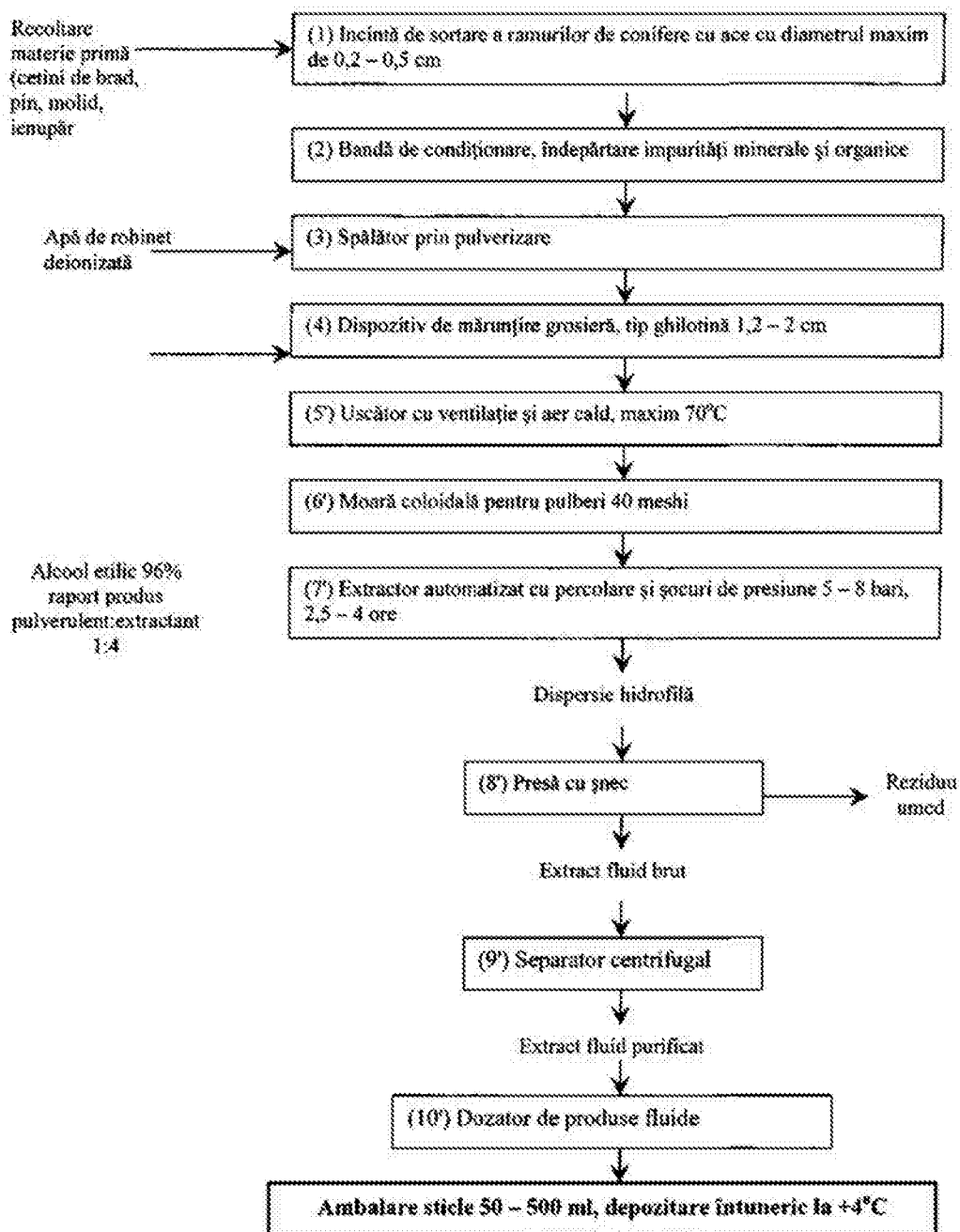
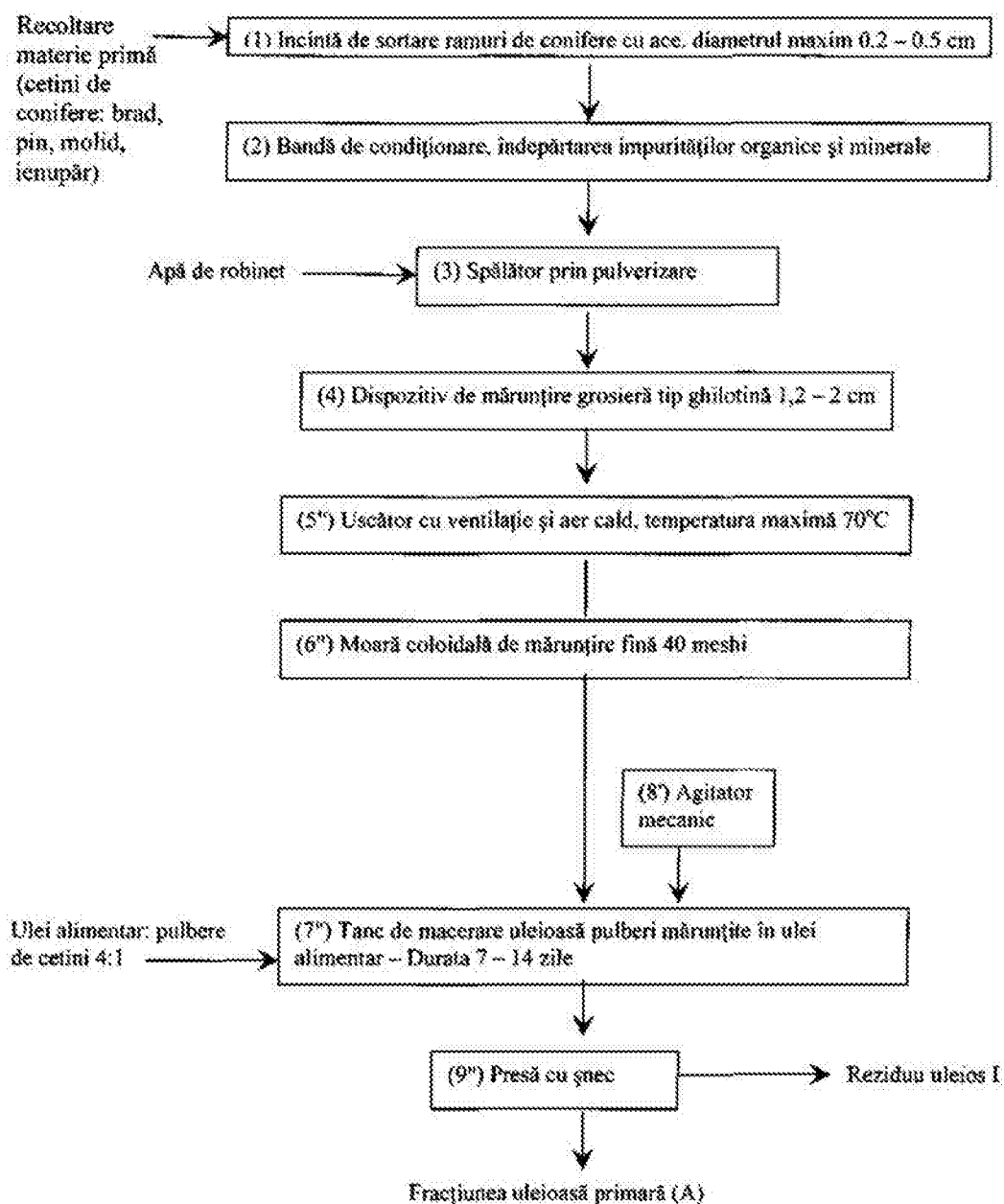


Fig. 2



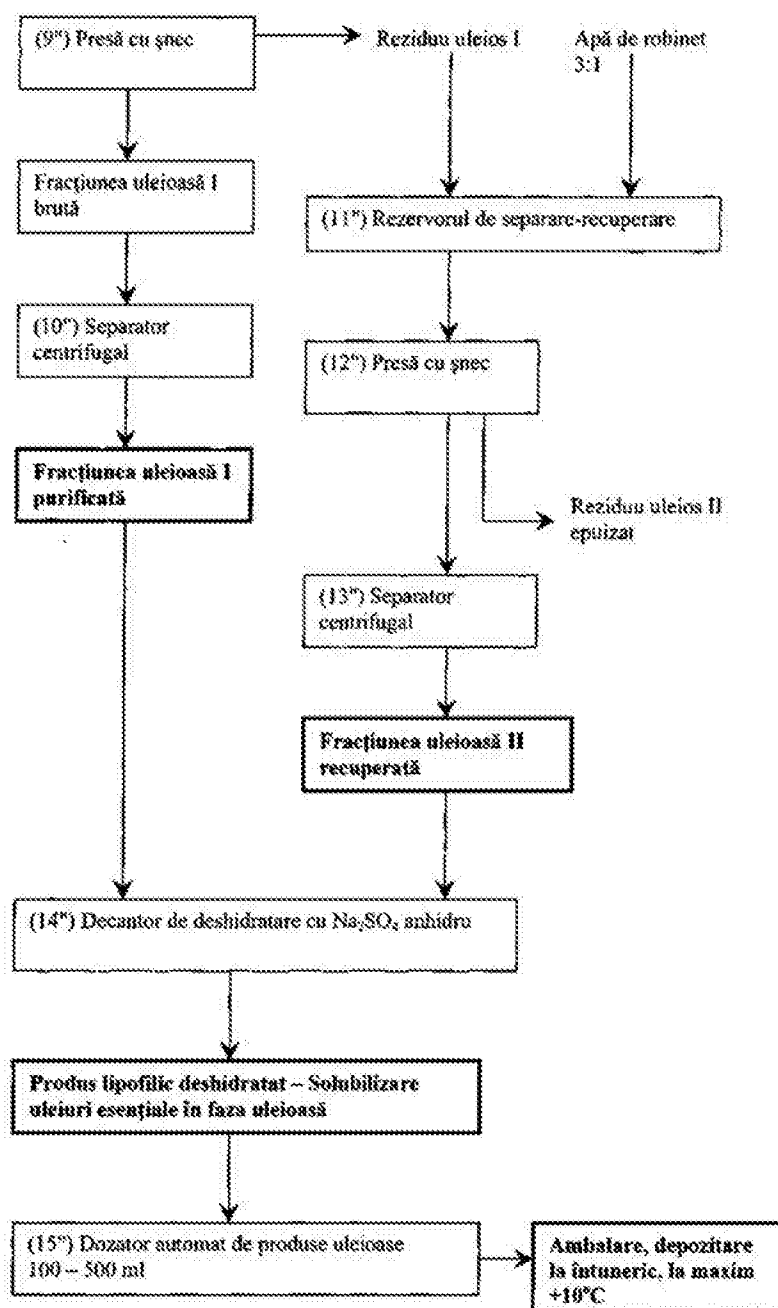


Fig. 3

(51) Int.Cl.

A23L 33/105 (2016.01);

A23L 27/00 (2016.01)

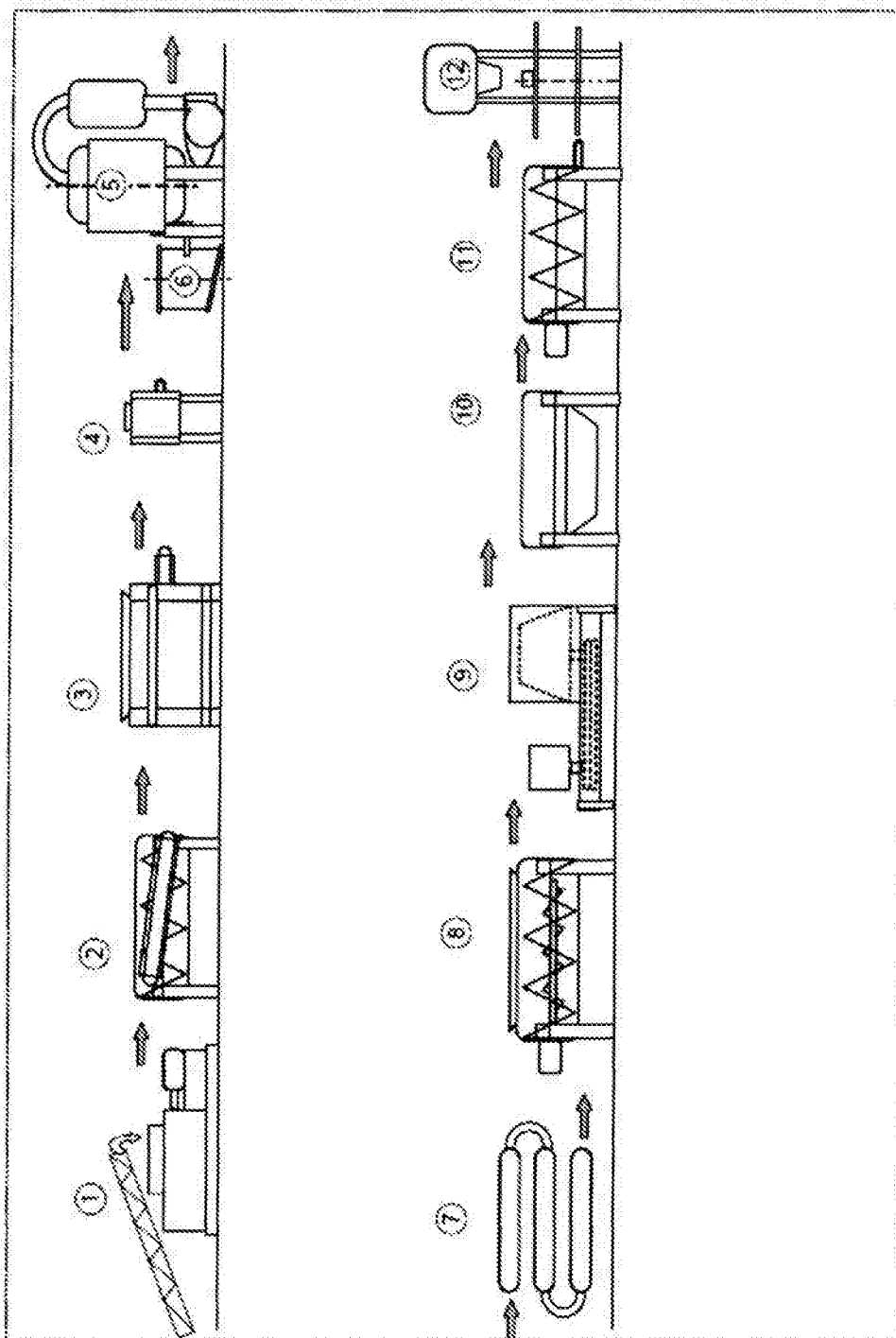


Fig. 4

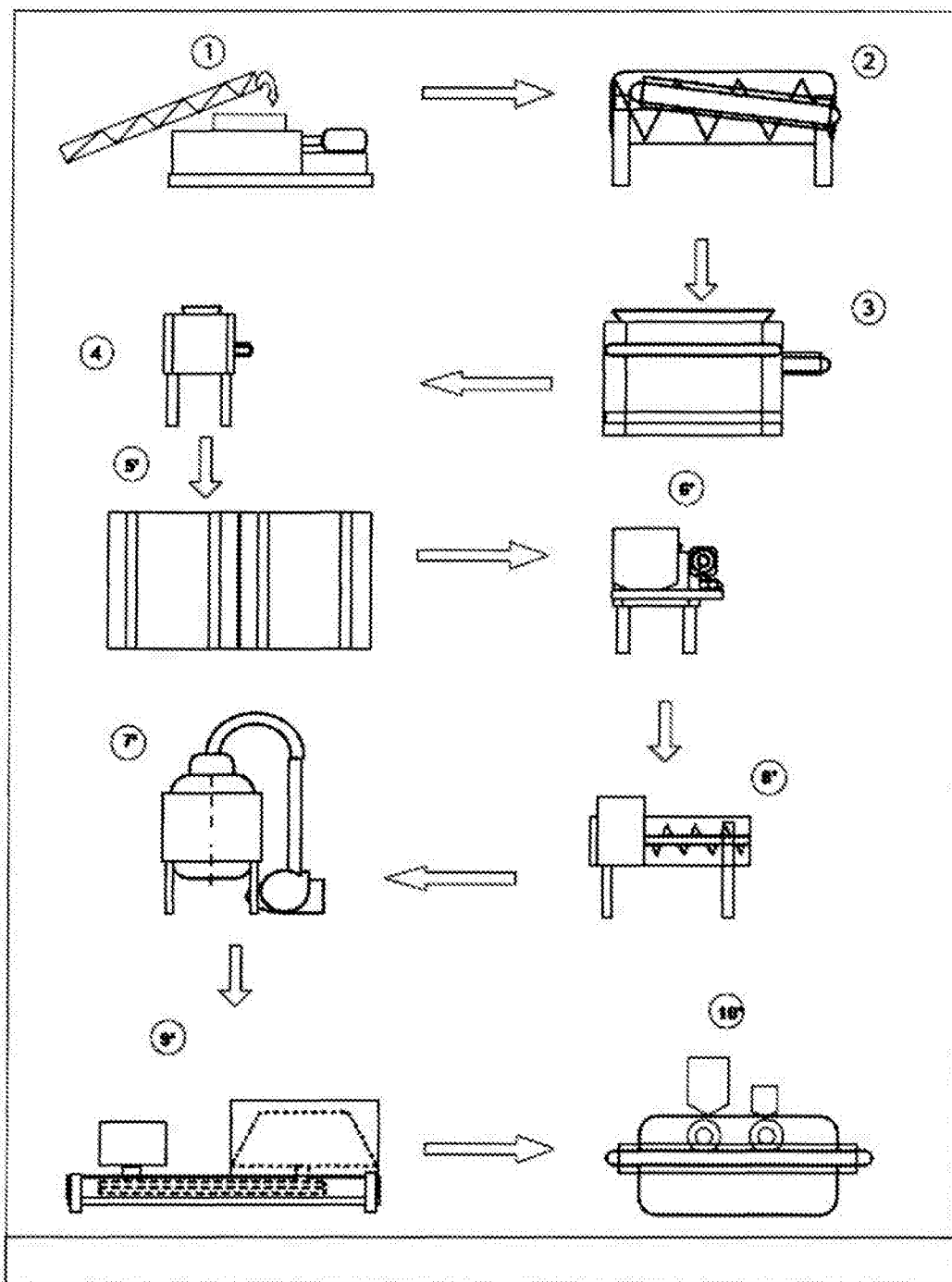


Fig. 5

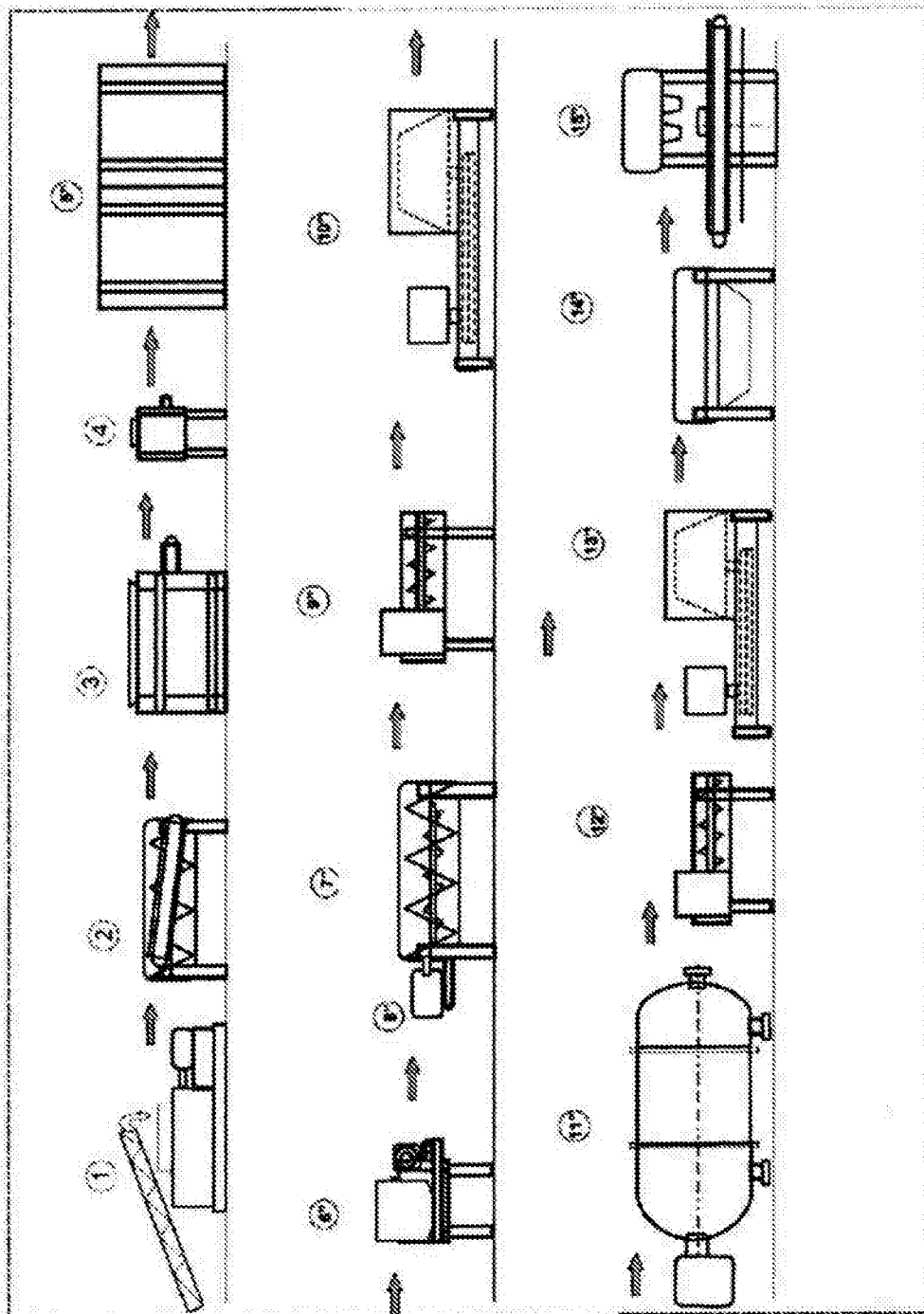


Fig. 6