



MD 1817 Y 2025.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1817** (13) **Y**
(51) Int.Cl: **C09B 61/00** (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: s 2024 0046 (22) Data depozit: 2024.04.30	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2025.01.31, BOPI nr. 1/2025
(71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: IVANOVA Raisa, MD; CASIAN Igor, MD; CASIAN Ana, MD (73) Titular: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de obținere a colorantului roșu de betacianină din fructe de cârmâz**
Phytolacca americana L.

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la industria alimentară, și anume la un procedeu de obținere a colorantului roșu de betacianină din fructe de cârmâz *Phytolacca americana* L., totodată colorantul obținut poate fi aplicat în agricultură, în industria farmaceutică și cosmetică.

Procedeul, conform invenției, include zdrobirea fructelor, adăugarea drojdiilor de copt *Saccharomyces cerevisiae*, fermentarea, filtrarea sucului, congelarea acestuia, dezghețarea lentă cu separarea apei și obținerea sucului concentrat, precipitarea coloratului în două etape prin amestecare cu alcool etilic, separarea supernatantului, după care precipitatul roșu obținut se purifică cu alcool etilic, se usucă și se macină până la pulbere.

Revendicări: 1

Figuri: 4

MD 1817 Y 2025.01.31

Descriere:

Invenția se referă la industria alimentară, și anume la un procedeu de obținere a colorantului roșu de betacianină din fructe de cârmâz *Phytolacca americana* L., totodată colorantul obținut poate fi aplicat în agricultură, în industria farmaceutică și cosmetică .

Este cunoscut procedeu de obținere a colorantului roșu din fructe de cârmâz în formă de suc concentrat, stabilizat cu acid citric și utilizat în industria alimentară [1].

Un neajuns al procedurii constă în aceea că produsul finit conține o concentrație mică (până la 4,1%) de colorant roșu.

De asemenea, este cunoscut procedeu de obținere a colorantului alimentar din fructe de cârmâz care implică extracția coloranților cu alcool etilic de 85%, separarea extractului, filtrarea și concentrarea sub vid până la 40-45% substanțe uscate, caracterizat prin aceea că, fructele sunt păstrate în azot lichid și înainte de extragerea colorantului sunt prelucrate cu solventul n-hexan cu scopul eliminării substanțelor de balast. Produsul finit conține 10-12% de colorant roșu [2].

Dezavantajele acestui procedeu sunt procesul costisitor de păstrare a fructelor în azot lichid și utilizarea solventului n-hexan, ușor inflamabil, dăunător și periculos pentru mediu, ceea ce necesită o supraveghere suplimentară privind securitatea muncii și inofensivitatea produsului finit.

Colorantul roșu din fructe de cârmâz sau pigmentul roșu este o betacianină similară cu betanina, pigmentul roșu din sfeclă (vezi fig. 1).

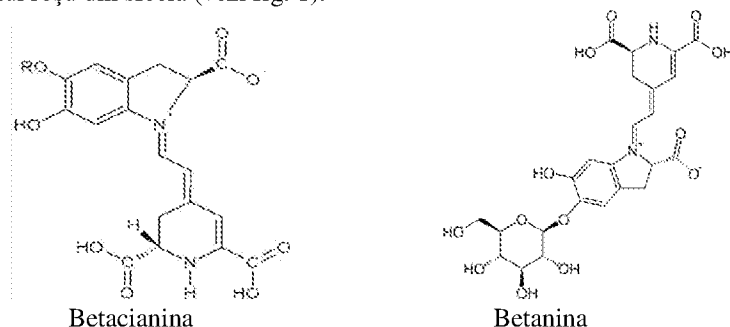


Figura 1. Structura chimică a pigmentilor roșii din fructe de cârmâz (betacianină) și din sfeclă roșie (betanină)

Mai este cunoscut procedeu de obținere a colorantului roșu alimentar sub formă de pulbere, care prevede mărunțirea sfeclei, presarea, stabilizarea sucului cu acid ascorbic până la un pH de 4,0-4,5, pasteurizarea la o temperatură de 80-82°C, răcirea la o temperatură de 20-22°C, fermentarea cu drojdie de copt *Saccharomyces cerevisiae* în cantitate de 0,03-0,07% din masa sucului, filtrarea și uscarea colorantului pe purtători inerti la o temperatură de 80-90°C. Produsul finit conține 12,1-13,5% de colorant [3].

Un neajuns al procedurii constă în ceea ce aplicarea temperaturilor înalte de 80-90°C în procesele de pasteurizare și uscare a colorantului poate provoca o distrugere parțială a structurii chimice a colorantului cu o reducere a valorii de culoare roșie, a stabilității produsului finit și activității lui biologice de antioxidant.

Cea mai apropiată soluție de procedeu propus, este procedeu de obținere a colorantului roșu din materie primă vegetală, și anume fructul copt al cârmâzului (*Phytolacca* spp.), care include separarea fazei lichide prin presare cu filtrare, amestecarea cu bentonit, înghețarea la temperatura de -10...-12°C în decurs de 5-6 ore, apoi dezghețarea și concentrarea fazei lichide la presiunea de 13-15 kPa până la conținut de substanță uscată de 65-67% [4].

Acest procedeu are câteva dezavantaje, și anume:

1. Fructul copt al cârmâzului conține diferiți pigmenți – betacianina de culoare roșie și betaxantina de culoare galbenă, ceea ce indică că în produsul finit se conțin ambii. Conținutul de pigmenți de 20-23% este conținutul sumar al pigmentilor în produsul finit, care este în forma lichidă. Prin recalcularea la substanțe uscate rezultă că conținutul sumar de pigmenți este de 13,4-15,5%, iar conținutul de betacianină și mai puțin, de ≈10-12%. Mai mult ca atât, prezenta în produsul finit a pigmentului galben (betaxantină) reduce semnificativ intensitatea culorii roșii a betacianinei;

2. Introducerea în faza lichidă a bentonitului conduce la adsorbția moleculelor de pigmenți și alți constituenți chimici din faza lichidă (polizaharide, peptide, acizi organici etc.) pe suprafața particulelor de bentonit, ca urmare produsul finit conține 65-67% substanțe uscate și prezintă combinația dintre bentonit și alți constituenți chimici, inclusiv pigmenți, dar nu doar colorant pur;

3. Concentrarea fazei lichide la presiunea joasă de 13-15 kPa necesită aparat special cu vacuum, care este costisitor;

4. Produsul finit se obține sub formă lichidă, ceea ce poate limita durata de valabilitate a acestuia.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în obținerea colorantului roșu de betacianină din fructe de cărmâz cu evitarea concentrării fazei lichide la presiune joasă, precum și a temperaturilor ridicate, care va asigura culoarea intensă a produsului finit, stabilitatea lui înaltă și menținerea activității antioxidante.

Invenția soluționează problema prin aceea că se propune un procedeu de obținere a colorantului roșu de betacianină din fructe de cărmâz *Phytolacca americana* L., care include zdrobirea fructelor, adăugarea drojdiilor de copt *Saccharomyces cerevisiae* în cantitate de 0,03-0,07% din masa fructelor, fermentarea în decurs de 96-100 ore la temperatura de 22-25°C, filtrarea sucului, congelarea acestuia la temperatura de -18...-25°C, dezghețarea lentă cu separarea apei și obținerea sucului concentrat, precipitarea coloratului roșu în două etape prin amestecare cu alcool etilic cu concentrația de cel puțin 92% și menținerea amestecului la temperatura de 4±2°C timp de 18-24 ore, separarea supernatantului, după care precipitatul roșu obținut se purifică cu alcool etilic de 96%, se usucă la temperatura de 40±2°C și se macină până la pulbere.

Rezultatul tehnic al invenției constă în lărgirea sortimentului de coloranți roșii naturali care asigură o culoare intensă a produsului finit, o stabilitate înaltă, consumarea inofensivă a colorantului roșu, și care, posedând o activitate antioxidantă înaltă, este benefic sănătății omului.

Rezultatul tehnic al invenției se datorează următorilor factori:

- congelarea sucului filtrat permite concentrarea sucului cu evitarea temperaturilor înalte și stabilizarea colorantului;

- purificarea sucului concentrat și sedimentarea colorantului cu aplicarea alcoolului etilic, aprobat pentru utilizare în industria alimentară, cosmetică și farmaceutică, permite obținerea produsului finit inofensiv;

- procedeul propus se bazează pe utilizarea la diferite etape a temperaturilor joase (-18...-25°C), scăzute (4±2°C) și pozitive moderate (40±2°C), ceea ce evită distrugerea pigmentului roșu natural și permite păstrarea maximală a proprietăților de colorant și antioxidant.

Exemplu de realizare a invenției.

Fructele de cărmâz se zdrobesc și se adaugă drojdia de copt *Saccharomyces cerevisiae* într-o cantitate de 0,03-0,07% din masa fructelor. Fermentația durează timp de 96-120 ore la o temperatură de 22-25°C. Procesul de fermentație contribuie la distrugerea complexului natural de betacianină-betaxantină cu eliberarea maximală a pigmentului roșu de betacianină din fructe de cărmâz. După fermentație sucul se filtrează, separând semințele, și se congelează la temperatura de -18...-25°C. Apoi se efectuează dezghețarea lentă a sucului, colectând 40-50% de suc din volumul inițial. Prin aceasta etapa se obține un suc concentrat fără aplicarea temperaturilor înalte. Sucul concentrat se purifică prin amestecare cu alcool etilic cu o concentrație de cel puțin 92% într-un raport de 1:1,5 (suc:alcool). Amestecul este menținut la o temperatură de 4±2°C timp de 18-24 ore, centrifugat, iar supernatantul este din nou amestecat cu alcool etilic cu o concentrație de cel puțin 92% într-un raport de 1:3,5 (suc:alcool). Amestecul este menținut din nou la temperatura de 4±2°C timp de 18-24 ore, supernatantul este separat prin decantare, iar precipitatul este purificat cu alcool etilic de 96%, uscat la 40±2°C și măcinat până la pulbere.

În urma aplicării procedurii propus se obține o pulbere de culoare violet întunecată cu conținut de 14,0-18,0% de betacianină, care se dizolvă bine în apă. Maximumul de adsorbție a soluțiilor apoase de colorant, determinat prin spectrofotometrie UV-VIS, este de $\lambda=530-540$ nm (vezi figura 2a). În diapazonul concentrațiilor de 0...0,10 g/L se obține o curbă de calibrare a dependenței absorbției de concentrație cu un coeficient de liniaritate înalt de 0,9999 (vezi figura 2b).

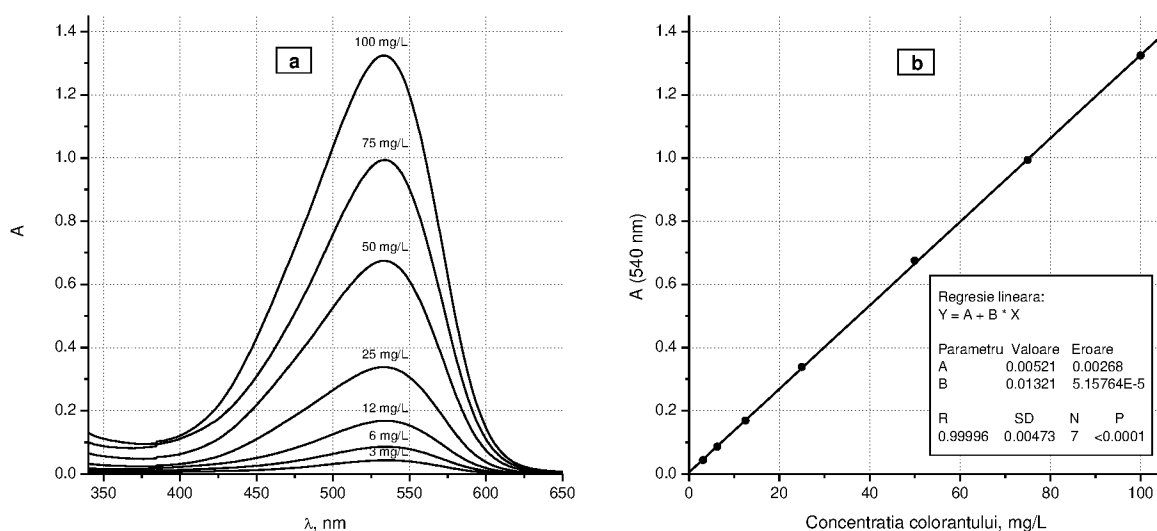


Figura 2. Spectrele de absorbție ale soluțiilor apoase de colorant la diferite concentrații (a).

Curba de calibrare a dependenței absorbției la $\lambda = 540$ nm de concentrația colorantului în soluții apoase (b).

5

În diapazonul concentrațiilor 0...0,25 g/L culoarea soluțiilor de colorant se schimbă de la roz pal până la roșu intens (vezi figura 3).

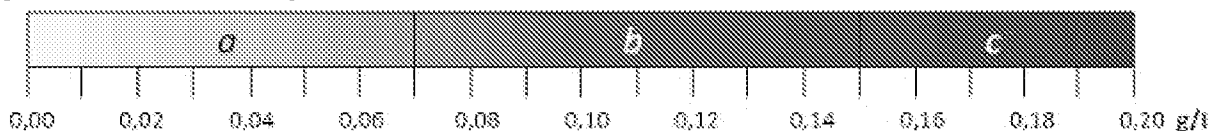


Figura 3. Scala de culori a soluțiilor apoase de colorant: a – insuficient roșie (< 0,07 g/L); b – roșie optimală (0,07-0,15 g/L); c – roșie intensă (> 0,15 g/L)

10

Colorantul roșu obținut, sub formă de pulbere, a fost păstrat la temperatura camerei de cca 18-20°C timp de 24 luni. Pe parcursul a 12 luni, colorantul a pierdut 5% din conținutul inițial de betacianină, iar după 24 luni încă 5% (vezi figura 4).

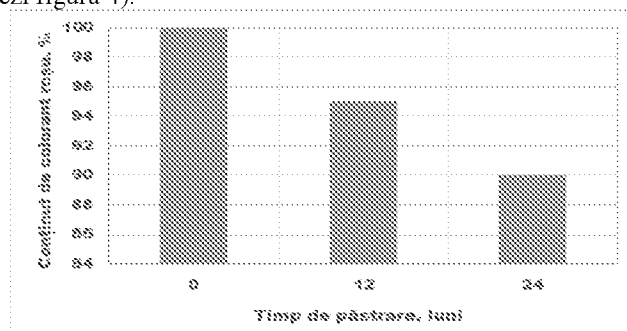


Figura 4. Modificarea conținutului de betacianină la păstrare.

15

Așadar, stabilitatea colorantului obținut conform procedeeului revendicat este mai mare de 24 luni. Trebuie de menționat că în extractele de sfeclă roșie conținutul de betacianină a scăzut cu 50% timp de 95 și 13 zile de depozitare la temperatura de 4 și 25°C, respectiv (Caldas-Cueva J.P.; Morales P.; Ludena F.; Betalleluz-Pallardel I.; Chirinos R.; Noratto G.; Campos D. Stability of Betacyanin Pigments and Antioxidants in Ayrampo (*Opuntia soehrensii* Britton and Rose) Seed Extracts and as a Yogurt Natural Colorant. Journal of Food Processing and Preservation, 2015, Vol. 40, Issue. 3, pp. 541-549, <https://doi.org/10.1111/jfpp.12633>).

25

Determinarea activității antioxidante a fost efectuată prin metoda potențimetrică (Ivanova R. Antioxidant activity of extracts from *Phytolacca americana* berries. Book of Abstracts of the 4th International Scientific Conference Agrobiodiversity for Improve the Nutrition, Health and Quality of

Human and Bees Life. 2019, Nitra, Slovakia, p. 91, <https://doi.org/10.15414/2019.9788055220703>) și exprimată în echivalentul acidului galic (μMGAE per un gram de reziduu uscat). Pentru a evalua menținerea proprietăților de antioxidant a colorantului obținut, activitatea lui antioxidantă a fost comparată cu activitatea antioxidantă a sucului proaspăt obținut din fructe de cărmâz. S-a determinat că sucul din fructe de cărmâz posedă activitate antioxidantă egală cu $156,82 \pm 6,33 \mu\text{MGAE/g}$, iar colorantul roșu obținut prin procedeul propus manifestă activitatea de $129,72 \pm 2,59 \mu\text{MGAE/g}$. Putem concluziona că colorantul roșu din fructe de cărmâz posedă activitate antioxidantă înaltă, iar procedeul propus permite de a menține mai mult de 82% din proprietățile antioxidative ale sucului proaspăt.

Așadar, a fost demonstrat că din fructe de cărmâz prin procedeul propus se obține un produs finit cu un conținut sporit de betacianină, care la dizolvare în apă are o culoare roșie intensă la concentrații mici (de la 0,15 g/L), stabilitate la păstrare mai mare de 24 luni și o activitate înaltă de antioxidant.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Дзадзиева М.С., Интродукция лаконосов костянкового и американского (*Phytolacca acinosa* Roxb. и *Phytolacca americana* L.) в предгорную зону Республики Северная Осетия-Алания и их практическое использование, 2011, Găsit pe Internet < <https://earthpapers.net/introduktsiya-lakonsov-kostyankovogo-i-amerikanskogo-phytolacca-acinosa-roxb-i-phytolacca-americana-l-v-predgornuyu-zonu> >
2. SU 574455 A1 1977.09.30
3. RU 2102418 C1 1998.01.20
4. MD 689 F1 1997.03.31

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a colorantului roșu de betacianină din fructe de cărmâz *Phytolacca americana* L., care include zdrobirea fructelor, adăugarea drojdiilor de copt *Saccharomyces cerevisiae* în cantitate de 0,03-0,07% din masa fructelor, fermentarea în decurs de 96-100 ore la temperatura de 22-25°C, filtrarea sucului, congelarea acestuia la temperatura de -18...-25°C, dezghețarea lentă cu separarea apei și obținerea sucului concentrat, precipitarea coloratului în două etape prin amestecare cu alcool etilic cu concentrația de cel puțin 92% și menținerea amestecului la temperatura de 4±2°C timp de 18-24 ore, separarea supernatantului, după care precipitatul roșu obținut se purifică cu alcool etilic de 96%, se usucă la temperatura de 40±2°C și se macină până la pulbere.

AGENTIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA INTELECTUALA A REPUBLICII
MOLDOVA

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: s 2024 0046 (22) Data depozit: 2024.04.30 (71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (54) Titlu: Procedeu de obținere a colorantului roșu betacianina din fructe de cârmâz (<i>Phytolacca americana</i> L.)		
II. Clasificarea obiectului invenției:		
(51) Int.Cl: C09B 61/00 (2006.01)		
III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)		
MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stânga/dreapta): Int.Cl: C09B 61/00 (2006.01) Cârmâz, rumeioară, bob-de-mare, strugurel, struguri de mare, colorant, Phytolacca EA, SU (certificate de autor) (Eapatis): Int.Cl: C09B 61/00 (2006.01) Лаконос, фитолакка, Phytolacca, краситель,		
IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
www.google.com		
V. Documente considerate a fi relevante		
Categorია*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D	Дзадзиева М.С., Интродукция лаконосов костянковского и американского (<i>Phytolacca acinosa</i> Roxb. и <i>Phytolacca americana</i> L.) в предгорную зону Республики Северная Осетия-Алания и их практическое использование, 2011, Găsit pe Internet < https://earthpapers.net/introduktsiya-lakonosov-kostyankovogo-i-amerikanskogo-phytolacca-acinosa-roxb-i-phytolacca-americana-l-v-predgornuyu-zonu >	1
A, D	SU 574455 A1 1977.09.30	1
A, D	RU 2102418 C1 1998.01.20	1
A, D, C	MD 689 F1 1997.03.31	1
A	MD 2774 F1 2005.05.31	1
A	MD 2796 F1 2005.06.30	1
A	Ivanova Raisa, Brindza Ján. Natural dyes from pokeweed berries: extraction procedures and stability. Conferința "Life sciences in the dialogue of generations: connections	1

	between universities, academia and business community" 2, Chişinău, 29-30 septembrie 2022, https://bn.lds.md/vizualizare_articol/168280	
A	RU 2018511 C 1994.08.30	1
A	SU 707947 A 1980.01.05	1
A	SU 440394 A 1972.08.10	1
* categoriile speciale ale documentelor citate:		
A – document care defineşte stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorităţii invocate, care nu aparţine stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidenţa principiul sau teoria pe care se bazează invenţia	
X – document de relevanţă deosebită: invenţia revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în consideraţie de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit naţional reglementar sau după aceasta dată	
Y – document de relevanţă deosebită: invenţia revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeaşi categorie	D – document menţionat în descrierea cererii de brevet	
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziţie sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluţie	
	& – document, care face parte din aceeaşi familie de brevete	
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorităţii invocate	L – document citat cu alte scopuri	
Data finalizării documentării, 2024.10.25		
Specialistă principală, COLESNIC Inesa		Document semnat digital