



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00410**

(22) Data de depozit: **28.05.2013**

(41) Data publicării cererii:  
**29.08.2014** BOPI nr. **8/2014**

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA "LUCIAN BLAGA" DIN  
SIBIU, BD. VICTORIEI NR.10, SIBIU, SB,  
RO

(72) Inventatori:  
• OANCEA RODICA SIMONA, STR. IEZER  
NR. 3, BL. 3, SC. A, AP. 3, SIBIU, SB, RO;  
• STOIA MIHAELA, STR. NEGOI NR. 71,  
SIBIU, SB, RO;  
• OPREAN LETIȚIA, STR. FLORILOR NR.16,  
SIBIU, SB, RO

### (54) **PROCEDEU DE STABILIZARE OXIDATIVĂ A ULEIULUI DE PEŞTE PRIN ADAOSUL UNUI EXTRACT ANTOCIANIC CRUD DIN AFINE**

#### (57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de stabilizare oxidativă a uleiului de pește utilizat ca supliment alimentar. Procedeul conform inventiei constă în aceea că la amestecul de ulei de pește și lecitină de soia se adaugă 0,05...0,1%, raportat la ulei, un extract antocianic hidro-

alcoolic obținut din afine de pădure, uleiul obținut având o stabilitate oxidativă și la depozitare îmbunătățită.

Revendicări: 1  
Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



a 2013 - CC410  
28.05.2013

27

## **Procedeu de stabilizare oxidativă a uleiului de pește prin adaosul unui extract antocianic crud din afine**

Inventatori: Rodica Simona Oancea, Mihaela Stoia, Letiția Oprean

### **I. Descriere**

#### *a) Titlul invenției:*

**Procedeu de stabilizare oxidativă a uleiului de pește prin adaosul unui extract antocianic crud din afine**

#### *b) Precizarea domeniului tehnico-științific la care se referă invenția*

Invenția se referă la un procedeu de îmbunătățire a stabilității oxidative a unui ulei bogat în acizi grași polinesaturați cu oxidabilitate crescută precum uleiul de pește, destinat uzului alimentar, prin adaosul unui extract natural hidrosolubil pe bază de antociani obținut din afinele de pădure. Acest procedeu de tratare a uleiului de pește cu un extract de afine cu proprietăți antioxidantă prezintă avantajul că prelungește termenul de valabilitate a produsului utilizat ca supliment alimentar, și permite biodisponibilitatea acizilor grași omega 3 prezentați în produs.

Invenția se află la intersecția dintre știința alimentelor și sănătate, asigurând o alternativă netoxică pentru organismul uman privind îmbunătățirea uleiurilor bogate în acizi grași polinesaturați, prin comparație cu aditivii sintetici cu rol antioxidant care se utilizează în prezent în astfel de produse.

Invenția are importanță practică atât prin valorificarea unor plante bogate în antociani prezente în arealul nostru geografic (afine) pentru obținerea de extracte cu proprietăți multifuncționale precum adăugarea în uleiul de pește, cât și prin aplicarea unor tehnologii sustenabile privind reducerea utilizării substanțelor toxice pentru producerea de compuși antioxidantă.

#### *c) Prezentarea stadiului actual al cunoașterii în domeniu*

Uleiurile de pește sunt cunoscute drept o importantă sursă de acizi grași polinesaturați cu catenă lungă, în principal omega 3 (acidul eicosapentenoic EPA și acidul docosahexenoic DHA), cu implicații deosebite în promovarea sănătății organismului, prin prevenirea bolilor cardiovasculare, neurodegenerative sau diabetului [1]. Acest fapt a condus la dezvoltarea unei game largi și variate de formule – suplimente alimentare pe bază de ulei de pește. Dezavantajul utilizării uleiului de pește în obținerea alimentelor funcționale constă în susceptibilitatea crescută a acestuia la degradarea oxidativă. Procesele oxidative din uleiul de pește contribuie nu numai la râncezirea și dezvoltarea unor mirosluri neplăcute, dar și la scăderea calității nutriționale a acestora și la formarea unor produși secundari toxici [2]. Acești compuși chimici sunt periculoși pentru sănătate, contribuind la distrugerea membranelor celulare, accelerarea proceselor de îmbătrânire, apariția bolilor cardiovasculare și cancer.

Ramul

Sunt cunoscute procedee de îmbunătățire a stabilității oxidative a uleiurilor de pește prin adăugarea unor diferiți antioxidați în special sintetici, precum butilhidroxianisolul (BHA), butilhidroxitoluenul (BHT), propil galatul (PG), etoxichina și *tert*-butil hidrochinona (TBHQ).

ACESTE procedee de stabilizare cu aditivi sintetici cu rol antioxidant prezintă dezavantajul prin aceea că folosesc produși a căror prezență în produsul final determină riscuri asupra sănătății umane, prin nivelul scăzut de toxicitate chimică sau chiar carcinogenitate.

Este cunoscută utilizarea altor produși antioxidați pentru stabilizarea oxidativă a uleiurilor de pește, în special naturali lipofilici și mai puțin hidrofilici, cei mai importanți din punct de vedere tehnologic fiind tocoferolii, extractul de rozmarin, uleiul din semințe de struguri, catechinele din ceai, acidul ascorbic, acidul citric sau amestecul de  $\beta$ -lactoglobulină și pectină [3, 4, 5].

ACESTE procedee de îmbunătățire a stabilității oxidative a uleiurilor de pește prin adaosul de antioxidați naturali prezintă dezavantajul prețului de cost ridicat și eficienței generale mai scăzute comparativ cu antioxidați sintetici.

#### *d) Prezentarea problemei tehnico-științifice*

Problema pe care o rezolvă invenția este de a valorifica materiile prime accesibile pentru extragerea antocianilor precum afinele, a căror producție și în sistem de cultură a luat amploare în România, țara noastră fiind situată în topul primelor 10 țări producătoare de afine, ca alternativă fezabilă pentru a valorifica potențialul autohton, pentru obținerea unui extract antocianic hidrosolubil care adăugat în cantități mici uleiului de pește în prezența lecitinei determină o bună stabilizare a acestuia împotriva degradării oxidative. Compoziția astfel obținută nu creează probleme pentru sănătatea umană sau mediu.

#### *e) Expunerea inventiei*

Procedeul conform invenției de obținere a unei compozitii formate din uleiul de pește, lecitină și extractul antocianic de afine, îmbunătățite sub aspectul stabilității oxidative înălătură dezavantajele menționate, prin aceea că extractul antocianic hidroalcoolic obținut din afine de pădure se adaugă în asociere cu lecitina din soia, și într-o cantitate exterm de mică de 0,05-0,1% (v/m) raportată la ulei, obținându-se îmbunătățirea stabilității oxidative în timp, prin evaluarea indicelui de peroxid (Ip) și a substanțelor reactive cu acidul tiobarbituric (TBARS) comparativ cu tocoferolii sintetici (Tocomix) adăugați într-o cantitate dublă de 0,1 - 0,25% (m/m) raportată la ulei.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției.

**Exemplul 1.** Procedeul de obținere a extractului antocianic din afinele de pădure constă într-o operație de mărunțire a fructelor pentru distrugerea membranelor celulare și eliberarea antocianilor vacuolari, de extracție a lor printr-o operație de macerare la rece ( $4^{\circ}\text{C}$ ) cu solvent (etanol 70%) peste noapte, urmată de filtrarea și centrifugarea la temperatura de  $4^{\circ}\text{C}$ , supernatantul obținut reprezentând extractul antocianic crud. Raportul solvent/material vegetal este de 5/1 și respectiv 2,5/1.

**Exemplul 2.** Procedeul de obținere a unei forme stabilizate a uleiului de pește din ficat de cod constă într-o operație de preparare a unor mici prin combinarea uleiului de pește cu lecitină de soia adăugată în proporție de 0,5% (m/m) și un extract antocianic crud preparat din afine de pădure în etanol 70% la raport 5/1 și cu un conținut de 460,55 mg antociani/100 g produs umed, adăugat în proporție de 0,05% (v/m) față de ulei. Proba de ulei de cod investigat are un conținut de 46% acizi grași mononesaturați și de 30% acizi grași

polinesaturați (din care 7% EPA și 9% DHA) conform informațiilor nutriționale ale producătorului (Lysi Hf, Reykjavik, Iceland [www.lysi.is](http://www.lysi.is)). Pentru compararea rezultatelor se utilizează probele de ulei de pește netratate (control) și probele de ulei de pește tratate cu un amestec de tocoferoli sintetici (Tocomix) adăugați într-o cantitate de 0,25% (m/m) raportată la ulei.

Se urmărește procesul de oxidare prin păstrarea probelor în condiții de termostatare la 30°C timp de 14 zile, și se evaluează cantitativ produși primari de oxidare prin determinarea volumetrică a indicelui de peroxid Ip (meq/kg ulei).

Rezultatele obținute privind efectul antioxidant al extractului antocianic crud asupra uleiului din ficat de cod sunt prezentate în Tabelul 1.

**Tabelul 1**

<b>Stabilitatea oxidativă a probelor de ulei de cod</b>	<i>Valoare Ip (meq/kg) pentru timp de păstrare la 30°C (zile)</i>						
	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>11</b>	<b>14</b>
Ulei de cod (control)	2,10	2,89	5,90	26,00	33,90	59,80	120,40
Ulei de cod îmbunătățit cu extract antocianic din afine de pădure	2,09	2,30	2,91	14,20	23,20	36,23	91,20
Ulei de cod îmbunătățit cu tocoferoli	2,00	2,80	5,00	18,10	29,20	73,84	132,00

Uleiul de cod îmbunătățit cu extractul antocianic crud din afine de pădure a prezentat cele mai mici valori ale Ip (în medie  $24,59 \pm 32$  meq/kg ulei), ceea ce înseamnă o stabilitate mai mare la degradarea oxidativă. Valorile Ip au prezentat cea mai mică variabilitate (deviație standard) în cazul uleiului îmbunătățit cu extractul antocianic crud din afine de pădure.

Evoluția în timp a Ip arată o creștere foarte mică pentru uleiul de cod îmbunătățit cu extractul antocianic crud din afine de pădure (39,23%), comparativ cu creșterea valorii la uleiul de cod îmbunătățit cu tocoferoli și respectiv uleiul de cod netratat (180%, respectiv 150%) în ziua 4, după care urmează ritmuri de creștere asemănătoare ale valorilor Ip pentru toate cele 3 tipuri de ulei (intervalul de timp 4 – 14 zile). Prin urmare, uleiul îmbunătățit cu extractul antocianic crud din afine de pădure prezintă oxidabilitatea cea mai redusă în primele 4 zile de păstrare la 30°C.

**Exemplul 3.** Procedeul de obținere a unei forme stabilizate a uleiului de pește din ficat de cod constă într-o operație de preparare a unor mici prin combinarea uleiului de pește cu lecitină de soia adăugată în proporție de 0,5% (m/m) și un extract antocianic crud de afine de pădure în etanol 70% la un raport de 2,5/1 și cu un conținut de 303,26 mg antociani/100 g produs umed, adăugat în proporție de 0,1% (v/m) față de ulei. Pentru compararea rezultatelor se utilizează probele de ulei de pește netratate și probele de ulei de pește tratate cu un amestec de tocoferoli sintetici (Tocomix) adăugați într-o cantitate de 0,1% (m/m) raportată la ulei.

Se urmărește procesul de oxidare prin păstrarea probelor în condiții de termostatare la 30°C timp de 7 zile, și se evaluează cantitativ produși primari de oxidare prin determinarea volumetrică a indicelui de peroxid Ip (meq/kg ulei) și produși secundari de oxidare prin determinarea spectrofotometrică a substanțelor reactive cu acidul tiobarbituric TBARS (meq. malonaldehidă/g ulei).

Rezultatele obținute privind efectul antioxidant al extractului antocianic crud asupra uleiului din ficat de cod sunt prezentate în Tabelul 2 și Tabelul 3.

**Tabelul 2**

<b>Stabilitatea oxidativă a probelor de ulei de cod</b>	<b>Valoare Ip (meq/kg) pentru timp de păstrare la 30°C (zile)</b>						
	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>7</b>
Ulei de cod (control)	1,75	2,24	5,22	8,26	19,75	27,52	64,59
Ulei de cod îmbunătățit cu extract antocianic din afine de pădure	1,74	2,00	3,49	7,59	11,23	18,01	34,17
Ulei de cod îmbunătățit cu tocoferoli	2,00	2,01	4,00	8,51	13,47	34,36	61,28

**Tabelul 3**

<b>Stabilitatea oxidativa a probelor de ulei de cod</b>	<b>Valoare TBARS (mg malonaldehidă/g) pentru timp de păstrare la 30°C (zile)</b>		
	<b>0</b>	<b>3</b>	<b>7</b>
Ulei de cod (control)	1,71	1,82	3,05
Ulei de cod îmbunătățit cu extract antocianic din afine de pădure	1,49	1,50	2,24
Ulei de cod îmbunătățit cu tocoferoli	1,46	1,54	2,43

Evoluția în timp a parametrilor Ip și TBARS arată o creștere foarte mică în cazul uleiului de cod îmbunătățit cu extractul antocianic crud din afine de pădure (în medie valori de  $11,18 \pm 11,69$  meq/kg ulei, respectiv  $1,74 \pm 0,43$  mg malonaldehidă/g ulei). Ritmul de creștere în timp a valorilor Ip este asemănător pentru toate probele de ulei de cod până în ziua 3, după care valoarea Ip a uleiului îmbunătățit cu extractul antocianic din afine de pădure are o creștere mai lentă, comparativ cu celelalte 2 tipuri de ulei. Ritmul de creștere în timp a valorilor TBARS până în ziua 3 este cel mai mic pentru uleiul îmbunătățit cu extractul antocianic din afine de pădure, după care valoarea TBARS crește în același ritm pentru toate cele 3 probe de ulei.

**Exemplul 4.** Procedeul de obținere a unei forme stabilizate a uleiului de pește din ficat de cod constă într-o operație de preparare a unor mici prin combinarea uleiului de pește cu lecitină de soia adăugată în proporție de 0,5% (m/m) și un extract antocianic de afine de pădure în etanol 70% la un raport de 5/1 și cu un conținut de 460,55 mg antociani/100 g produs umed, adăugat în proporție de 0,05% (v/m) față de ulei. Pentru compararea rezultatelor se utilizează probele de ulei de pește netratate (control). Probele de ulei de cod au fost păstrate în condiții răcoroase până în momentul analizei, pornindu-se de la valoarea Ip de 41,2 meq/kg ulei.

Se urmărește efectul adaosului de extract antocianic din afine de pădure prin păstrarea uleiului de cod în condiții comerciale (depozite răcoroase, 15-17°C) timp de 42 de zile.

Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 4.

Tabelul 4

<b>Stabilitatea oxidativă a probelor de ulei de cod</b>	<b>Valoare Ip (meq/kg) pentru timp de păstrare în loc răcoros (zile)</b>				
	<b>0</b>	<b>8</b>	<b>21</b>	<b>34</b>	<b>42</b>
Ulei de cod (control)	41,20	65,34	117,20	209,60	245,60
Ulei de cod îmbunătățit cu extract antocianic din afine de pădure	41,63	61,35	94,40	114,86	127,20

Așa cum rezultă din tabel, se asigură o îmbunătățire a stabilității uleiului de cod în condiții de depozitare la temperaturi de 15-17°C mai mare prin adăosul unui extract antocianic crud din afine de pădure, comparativ cu proba de ulei de cod nefiltrat.

Uleiul de pește îmbunătățit cu un extract antocianic din afine de pădure are oxidabilitatea cea mai mică în toate cele 3 experimente. Rezultatele celor 3 experimente realizate "in vitro" demonstrează că extractul natural de antociani adăugat în cantități foarte mici conferă uleiului de pește o bună stabilitate oxidativă, comparabilă cu cea a antioxidantilor sintetici adăugați în concentrații mai mari, la temperatura de 30°C în condiții de păstrare de scurtă durată (7-14 zile) precum și o stabilitate mai bună prin depozitare de lungă durată (42 zile) la temperaturi de 15-17°C.

#### f) Prezentarea avantajelor invenției

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- obținerea de produse cu adăos de extracte naturale bioactive – o alternativă netoxică pentru organismul uman;
- folosirea unor materii prime accesibile pentru extragerea antocianilor;
- obținerea unui produs care poate fi avantajos din punct de vedere al costurilor, din următoarele raționale: s-ar reduce cheltuielile cu importul produselor cu proprietăți similară dar, mai ales, s-ar reduce considerabil perioada de depozitare în timpul transportului pe distanțe mari (internațional);
- permite crearea unui produs de marcă înregistrată românească, valorificând cercetările în domeniu.

#### g) Indicarea modului în care invenția poate fi aplicată industrial

Caracteristicile prezentate mai sus permit design-ul unui produs care poate fi supliment alimentar sau ulei "sănătos" pentru consum, în sistem de microproducție, contribuind astfel la dezvoltarea întreprinderilor mici și mijlocii și a întreprinderilor familiale.

**Procedeu de stabilizare oxidativă a uleiului de pește prin adaosul unui extract antocianic crud din afine**

Inventatori: Rodica Simona Oancea, Mihaela Stoia, Letiția Oprean

**Revendicare**

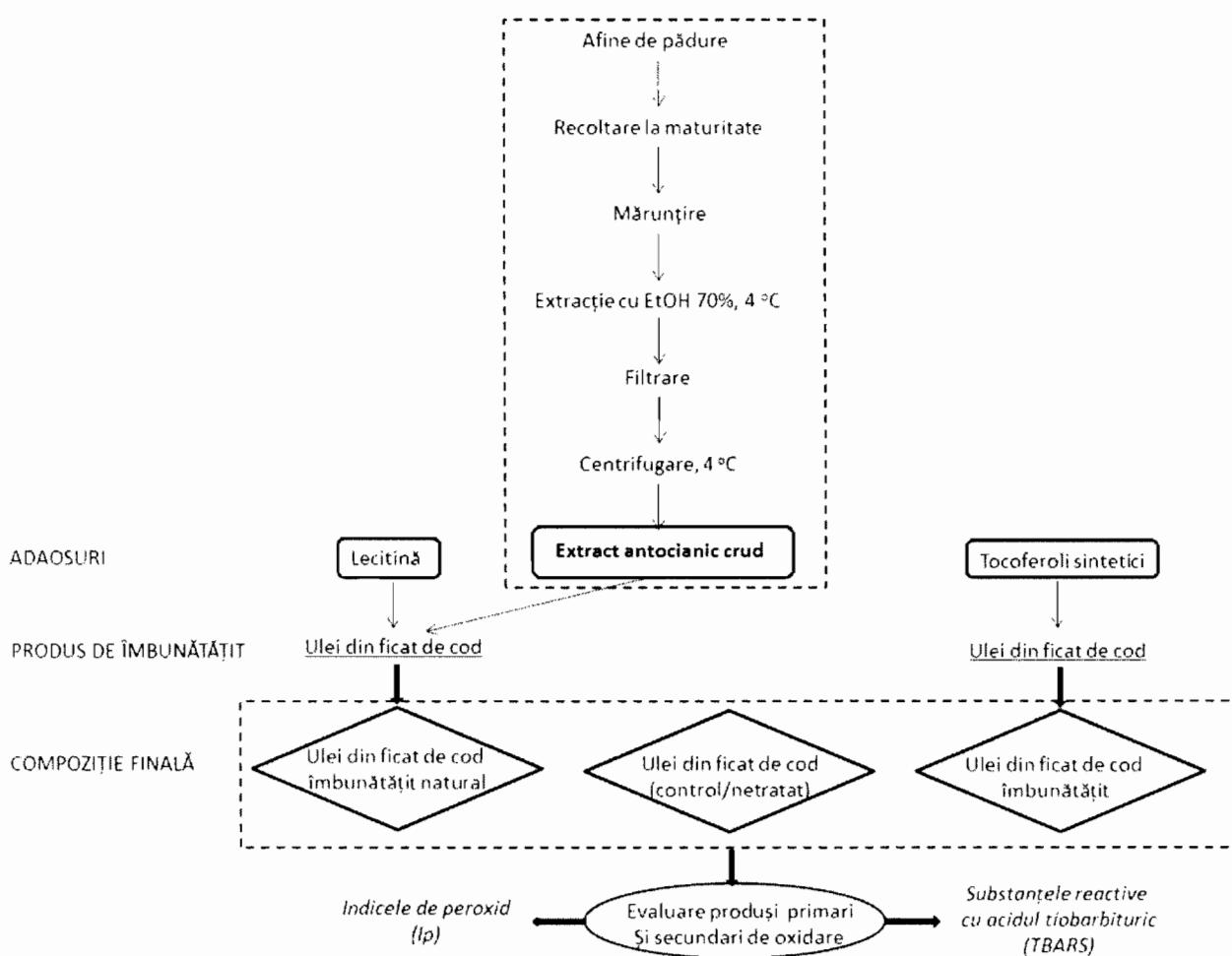
1. Procedeu de obținere a unei compozitii formate din uleiul din ficat de cod, lecitină din soia și un extract antocianic crud preparat din afine de pădure în soluție etanol 70%, caracterizate prin îmbunătățirea stabilității oxidative pe termen scurt (7-14 zile) și lung (42 zile), extractul antocianic hidroalcoolic fiind adăugat într-o cantitate foarte mică de 0,05 - 0,1% (v/m) comparativ cu tocoferolii sintetici adăugați într-o cantitate de 0,1 - 0,25% (m/m) raportată la ulei.



## Procedeu de stabilizare oxidativă a uleiului de pește prin adaosul unui extract antocianic crud din afine

Inventatori: Rodica Simona Oancea, Mihaela Stoia, Letiția Oprean

### Desen



**Fig. 1**

Schema de obținere a compoziției din ulei din ficat de cod îmbunătățite prin adaosul unui extract antocianic crud.

