



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00352**

(22) Data de depozit: **18/05/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2019 BOPI nr. **7/2019**

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "DUNAREA DE JOS"
DIN GALAȚI, STR. DOMNEASCĂ NR. 47,
GALAȚI, GL, RO

(72) Inventatori:
• STOICA MARICICA, STRADA ROȘIORI,
NR.6, BL.R5, AP 67, GALAȚI, GL, RO;
• ALEXE PETRU, STR.DOMNEASCĂ
NR.77, BL.E, AP.13, GALAȚI, GL, RO;
• DIMA CRISTIAN VASILE,
STRADA TECUCI, NR.225, BL.PM 4, AP.12,
GALATI, GL, RO

(54) **COLORANT PE BAZĂ DE CĂTINĂ ȘI SÂNGE, ÎN VEDEREA REDUCERII NITRITULUI REZIDUAL, PENTRU INDUSTRIA CĂRNII**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui colorant pentru produse din carne de porc cu nivel redus de nitrit rezidual. Procedeul conform inventiei constă în amestecarea a 2000 ml filtrat de cătină congelată, ca sursă de vitamina C, cu 400 ml sânge de porc conținând 1 mg/ml nitrit de sodiu, având loc

nitrozarea hemoglobinei din sânge cu cătină și nitrit de sodiu, rezultând un produs care asigură o culoare roz-roșiatică preparatelor din carne, și un nivel de nitrit rezidual de până la 0,1 mg%.

Revendicări: 6

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 continute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



HR

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2018. so 32
Data depozit 18 -05- 2018

Descrierea inventiei

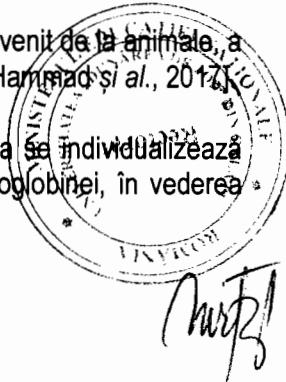
Obiectul prezentei invenții îl constituie **obținerea unui colorant pe bază de cătină și sânge de porc și aplicarea acestuia pentru obținerea parizerului din carne de porc**, în vederea reducerii nivelului de nitrit rezidual, a formării și a menținerii culorii roșii caracteristice parizerului din carne de porc și în vederea îndepărțării acidului ascorbic și a sărurilor sale din lista de aditivi.

Culoarea, cel mai important indicator al calității produselor din carne, influențează semnificativ satisfacerea nevoilor comerciale ale consumatorilor și decizia de cumpărare [Carpenter și al., 2001; Bredahl, 2004; Krystallis și Chryssohoidis, 2005; Stoica și Alexe, 2016]. De-a lungul anilor, la obținerea produselor din carne s-a utilizat nitritul de sodiu în procesele de sărare, pentru efectele sale complexe (formarea culorii roz-roșu, a aromei, efect antioxidant și efect antimicrobian) [Stoica și al., 2018]. În procesul de înroșire, oxidul nitric, produs de degradare a nitritului de sodiu, reacționează cu mioglobina (pigmentul roșu al cărnii) și cu hemoglobina (pigmentul roșu al săngelui), formând nitrozomioglobina, respectiv nitrozohemoglobina, ce acționează ca pigmenți de sărare. La tratamentul termic, acești pigmenți trec în nitrozocromogeni care prezintă o stabilitate termică ridicată. Formarea nitrozopigmenților (nitrozomioglobina și nitrozohemoglobina) este posibilă datorită unor procese chimice complexe: denaturarea globinei, partea proteică a pigmenților și reducerea nitrițului sub acțiunea enzimelor proprii țesutului muscular, a bacteriilor reducătoare sau a substanțelor reducătoare. Însă, pe lângă formarea culorii specifice și a celoralte efecte benefice, dorite, nitritul de sodiu este implicat în formarea nitrozaminelor, considerate a fi compuși cancerogeni; expunerea la doze mari de nitriți din diferite surse fiind asociată cu o incidentă crescută a riscurilor pentru sănătate [Gangolli și al., 1994; Sanchez-Echaniz și al., 2001; Sindelar și Milkowski, 2011; Sultana și al., 2014; Stoica și al., 2018]. Prin urmare, este necesară dezvoltarea unor strategii de reducere a nivelului de nitrit rezidual în produsul finit, dar care să nu inducă modificări ale caracteristicilor senzoriale ale produsului finit și care să fie sigure pentru consumul uman. Pentru formarea culorii specifice, pe de o parte, și pentru reducerea conținutului de nitrit rezidual, pe de altă parte (și implicit al riscului formării nitrozaminelor) cercetările arată că se poate utiliza acidul ascorbic (E300) și sărurile sale (E301). Aceștia reprezintă factori importanți în formarea culorii și în întârzierea proceselor oxidative în sistemele de carne [Nasonova și Tunieva, 2017]. Tendința consumatorilor de a se îndrepta spre produse din carne cu etichetă curată, element ce influențează din ce în ce mai mult decizia de cumpărare a consumatorilor, reprezintă o provocare pentru industria cărnii la nivel internațional, de a diminua numărul de aditivi și de substanțe sintetice și de a le înlocui cu substanțe naturale.

Cătina este un antioxidant natural de vârf, pentru eticheta curată, căruia i s-a acordat foarte puțină atenție până acum în industria cărnii. Cătina congelată este foarte bogată în vitamina C (196 mg %), caroteni, licopen, acizi polifenolcarboxilici, flavone: luteolină, rutozidă, acizi grasi și steroli. Are o mare capacitate antioxidantă și poate îndepărta nitritul de sodiu din lista de aditivi [Stoica și al., 2018]. Deși are un gust acid, nu influențează aroma finală a produsului (se adaugă în cantități mici) [<https://www.foodnavigator.com/Article/2018/02/01/Superfruit-sea-buckthorn-is-top-natural-preservative-for-clean-labels-says-Superfruiticals>].

Obținerea noului colorant are la bază studii științifice care arată utilizarea săngelui provenit de la animale, a nitritului și a acidului ascorbic, pentru sinteza nitrozohemoglobinei [Maruyama, 1973; Hammack și al., 2017].

Sinteza nitrozohemoglobinei utilizând cătina nu a fost raportată în literatură. Invenția se individualizează prin utilizarea cătinei congelate ca sursă de vitamina C, pentru sinteza nitrozohemoglobinei, în vederea



reducerii nivelului de nitrit rezidual, a formării și a menținerii culorii roșii caracteristice parizerului din carne de porc și în vederea îndepărțării acidului ascorbic și a sărurilor sale din lista de aditivi.

Parametrii inventiei

Prepararea colorantului. Colorantul a fost preparat prin amestecarea unui filtrat de cătină congelată (2000 ml) cu sânge de porc (400 ml) conținând nitrit de sodiu în proporție de 1mg/ml sânge la rețeta de 100 kg carne. Procedeul înseamnă un control foarte riguros al cantității de nitrit adăugat. Practic, au fost adăugate 400 mg nitrit față de 15000 mg în rețeta clasică, în care nitritul se adăuga la 100 kg carne. Acest control ne face să afirmăm că este o diminuare cvasitotală a nitritului.

Prepararea parizerului din carne de porc cu noul colorant. Pentru evaluarea vizuală a culorii și pentru determinarea analitică a nitritului rezidual s-au obținut două variante de produs, și anume: varianta P5CC-V1, la care colorantul a fost adăugat imediat după obținere și varianta P5CC-V2, la care colorantul a fost adăugat după o oră de la preparare. Aceste două variante au fost comparate între ele, dar și cu proba control CCN, în care s-a adăugat un amestec format din filtrat de cătină congelată (2000 ml) cu apă distilată (400 ml) conținând nitrit de sodiu în proporție de 1mg/ml apă distilată. Procesele tehnologice au fost realizate în stația pilot de prelucrare carne din cadrul Centrului Integrat de Cercetare, Expertiză și Transfer Tehnologic pentru Industria Alimentară de la Facultatea de Știință și Ingineria Alimentelor, Universitatea Dunărea de Jos din Galați, respectând operațiile tehnologice ale procesului clasic de obținere a parizerului din carne de porc. Colorantul pentru variantele P5CC-V1 și P5CC-V2 și amestecul de cătină cu nitrit de sodiu pentru proba control (CCN) au fost adăugați la etapa de cuperțire.

Experiente efectuate

Pentru variantele P5CC-V1 și P5CC-V2 cât și pentru proba control (CCN), s-au realizat următoarele teste:

- * Evaluarea vizuală a culorii;
- * Evaluarea vizuală a structurii și a elasticității;
- * Evaluarea gustului și a aromei;
- * Conținutul de nitrit rezidual [STAS 11581-83] (Tabelul 1).

Evaluarea vizuală a culorii. Culoarea produselor din carne este un atribut senzorial important, fiind caracteristica determinantă în acceptabilitatea produsului de către consumator. Culoarea pentru cele două variante de parizer obținute cu colorantul pe bază de cătină și săngede porc (P5CC-V1 și P5CC-V2) și pentru proba control (CCN) a fost analizată vizual. S-a observat o culoare roz-roșiatic specifică, pentru varianta la care colorantul a fost adăugat imediat după preparare (P5CC-V1), stabilă la depozitare. Nitritul de sodiu pare să reacționeze cu ușurință cu vitamina C din cătină, cu o accelerare consecutivă a nitrozării hemoglobinei din săngele de porc. Prezența nitrozohemoglobinei, dar și a altor compuși de nitrozare (acidul nitrozoascorbic) în amestecul de colorare intensifică culoarea în variantele P5CC-V1 și P5CC-V2. Culoarea mai roșie sugerează că se formează mai mulți pigmenti de nitrozare (nitrozohemoglobina, nitrozomioglobina) în parizerul în tehnologia căruia colorantul a fost adăugat imediat după preparare (P5CC-V1). Comparativ cu varianta P5CC-V1, varianta P5CC-V2 (la care colorantul a fost adăugat după o oră de la preparare) a prezintat o culoare mai deschisă. Proba CCN a prezintat culoare roz, de asemenea, dar mai deschisă (prezența unui singur pigment, nitrozomioglobina) comparativ cu cea a variantelor P5CC-V1 și P5CC-V2. În amestecul nitrit cu cătină congelată, utilizat în cazul probei control CCN, s-au format compuși de nitrozare intermediari (acid nitrozoascorbic și acid 2,3-dinitrozoascorbic) între nitritul de sodiu și



vitamina C din cătină, compuși cu capacitate de nitrozare și cu rol în formarea nitrozocromogenilor în parizerul obținut.

Evaluarea vizuală a structurii și a elasticității. S-a observat o structură fină, cu evidențierea condimentelor pentru ambele variante (P5CC-V1 și P5CC-V2) și pentru proba CCN. Masa compoziției este bine legată, compactă, uniformă, fină, fără aglomerări de apă sau grăsimi topită în masă sau sub membrane. Consistența este elastică, iar la o ușoară apăsare structura revine la forma inițială.

Evaluarea gustului și a aromei. Gustul și aroma au fost similare în toate cele trei cazuri.

Evaluarea nivelurilor de nitrit rezidual. Nivelurile de nitrit rezidual pentru variantele P5CC-V1 și P5CC-V2 și pentru proba control CCN sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Conținutul de nitrit rezidual

Varianta/proba control	Nitrit rezidual (mg/%)
Varianta PC5CC-V1	0,1
Varianta PC5CC-V2	0,09
Proba CCN	0,1

Din Tabelul 1 se observă că în ambele variante cât și în proba control, s-a redus nitritul rezidual de la limita maximă acceptată, de 7 mg%, la un conținut de doar 0,1 mg%. Se mai observă că nivelul de nitrit rezidual este similar în varianta P5CC-V1 și în proba control CCN și ușor mai redus în varianta P5CC-V2. Chiar dacă în varianta P5CC-V2 nivelul de nitrit rezidual este ușor mai mic (nesemnificativ, de altfel), varianta P5CC-V1 este mai fezabilă din punct de vedere tehnologic (adăugarea imediată a colorantului pe bază de cătină și sânge), cât și din punct de vedere al culorii (mai intensă).

Concluzii

Nitrozohemoglobina obținută prin nitrozarea hemoglobinei cu cătină și nitrit de sodiu reprezintă o alternativă viabilă la nitrozomioglobina generată de către nitritul convențional. Utilizarea colorantului obținut prin nitrozarea hemoglobinei cu cătină și nitrit de sodiu este o strategie eficientă de reducere a cantității de nitrit rezidual, cu efect calitativ asupra formării culorii produsului finit și de eliminare a acidului ascorbic și a ascorbațiilor din lista de aditivi. Invenția rezolvă trei probleme tehnice: culoare specifică, nivel de nitrit rezidual cât mai redus posibil și scoaterea acidului ascorbic și a ascorbațiilor din lista de aditivi, contribuind astfel la obținerea unor produse din carne cu etichetă curată și la satisfacerea nevoilor actuale consumatorilor.

Bibliografie

1. Bredahl L. 2004. Cue utilisation and quality perception with regard to branded beef. *Food Qual Pref* 15: 65-75.
2. Carpenter CE, Cornforth DP, Whittier D. 2001. Consumer preferences for beef color and packaging did not affect eating satisfaction. *Meat Sci* 57: 359-363.



Murphy

3. Gangolli SD., van den Brandt PA., Feron VJ., Janzowsky C., Koeman JH., Speijers GJA., Spiegelhalder B., Walker R., Wisnok JS. 1994. Nitrate, nitrite and N-nitroso compounds. *European Journal of Pharmacology Environmental Toxicology and Pharmacology Section*, 292, 1-38.
4. Hammad HHM, Meihu M, Guofeng J, Lichao H. 2017. Nitroso-Hemoglobin Preparation and Meat Product Colorant Development. *J Food Process Technol* 8: 658. doi: 10.4172/2157-7110.1000658.
5. Krystallis A, Chryssohoidis G. 2005. Consumers' willingness to pay for organic food: Factors that affect it and variation per organic product type. *British Food J* 107: 320-343.
6. Maruyama T., Kokkai Patent Gazette (Japan), 48-28673, 511-514. 1973.
7. Nasonova, VV, Tunieva, EK. 2017 Effect of chard powder on colour and aroma formation in cooked sausages, IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 85 012042.
8. Sanchez-Echaniz J., Benito-Fernandez J., Mintegui-Raso S. 2001. Methemoglobinemia and consumption of vegetables in infants. *Pediatrics*, 107(5), 1024-1028.
9. Sindelar JJ., Milkowski AL. 2011. Sodium nitrite in processed meat and poultry meats: A review of curing and examining the risk/benefit of its use. *AMSA white paper series. Illinois, USA: American Meat Science Association*, 3, 1-14.
10. Stoica M., Alexe P. 2016. *Elemente de proiectare a produselor alimentare noi*. Ed. Academica, Galați, ISBN 978-973-8937-98-7, 278 p.
11. Stoica M., Mihalcea M., Dima C., Alexe P. Produs din carne cu cătină, la Facultatea de Știință și Ingineria Alimentelor din Galați. *Industria cărnii*, www.industriacarnii.ro, martie – aprilie 2018, 76-79.
12. Sultana T., Rana J., Chakraborty SR., Das KK., Rahman T., Noor R. 2014. Microbiological analysis of common preservatives used in food items and demonstration of their in vitro anti-bacterial activity. *Asian Pacific Journal of Tropical Diseases*, 4, 452-456.
13. STAS 11581-83
14. <https://www.foodnavigator.com/Article/2018/02/01/Superfruit-sea-buckthorn-is-top-natural-preservative-for-clean-labels-says-Superfruiticals>.



A handwritten signature in black ink, appearing to read "Chiril" or a similar name, is written across the bottom right of the stamp.

Revendicări depuse conform
 art. 19 alin. 7 din legea nr. 64 / 1991
 la data de 12.04.2018

2.a) Revendicările

Revendicare independentă

Colorantul pe bază de cătină și sânge în vederea reducerii nitritului rezidual, pentru industria cărnii, destinat obținerii preparatelor comune din carne, caracterizat prin aceea că a fost preparat prin amestecarea unui filtrat de cătină congelată cu sânge de porc tratat controlat cu o cantitate minimă de nitrit, reprezentă o alternativă viabilă la nitrozomioglobina generată de către nitritul convențional. Acest colorant rezolvă trei probleme tehnice, și anume: culoare roz-roșiatic, specifică preparatelor din carne, nivel de nitrit rezidual cât mai redus posibil (sub 0,1 mg% față de 7 mg% admise în condițiile actuale) și scoaterea acidului ascorbic și a ascorbaților din lista de aditivi prin înlocuirea acestora cu un adaos de produs natural (cătină), contribuind, astfel, la obținerea unor produse din carne cu etichetă curată și la satisfacerea nevoilor actuale ale consumatorilor.

Revendicările dependente

Revendicarea 1.

Rețeta de obținere a colorantului pe bază de cătină și sânge. Colorantul pe bază de cătină și sânge în vederea reducerii nitritului rezidual, pentru industria cărnii a fost preparat prin amestecarea a 2 părți extract de cătină congelată cu 0,4 părți sânge care conține un adaos controlat de nitrit de sodiu în proporție de 1 % față de sânge, pentru 100 părți carne. Extractul de cătină s-a obținut din o parte cătină congelată și trei părți apă.

Revendicarea 2.

Reducerea nitritului rezidual de la limita acceptabilă de 7 mg % (limita maximă admisă în ţara noastră, în produsul finit din carne) la valori sub 0,1 mg %, prin înlocuirea nitrozomioglobinei convenționale cu nitrozohemoglobina obținută prin nitrozarea hemoglobinei din sânge cu o cantitate controlată de nitrit de sodiu, reprezentă o strategie de diminuare a expunerii consumatorilor la doze mari de nitrit. Cantitatea controlată de nitrit a fost de aproape 40 de ori mai mică decât cantitatea care se adaugă curent în preparatele din carne. Aceasta asigură obținerea de nitrozohemoglobină în cantitate suficientă pentru asigurarea unei culori roz-roșiatic, finale, în preparatele din carne. Substituirea nitrozomioglobinei convenționale cu nitrozohemoglobină constituie o soluție tehnologică viabilă; caracteristicile senzoriale (culoarea, aroma) fiind similare cu cele generate de către nitritul convențional în produsul clasic.

Revendicarea 3.

Scoaterea din lista de aditivi a acidului ascorbic și a sărurilor sale, prin utilizarea cătinei congelate ca sursă de vitamina C și complex antioxidant pentru sinteza nitrozohemoglobinei, reprezentă o alternativă pentru reducerea conținutului de nitrit rezidual, pe de o parte și de a diminua numărul de aditivi și de substanțe sintetice și de a le înlocui cu substanțe naturale, pe de altă parte și de satisfacere a tendinței consumatorilor care se îndreaptă spre produse din carne cu etichetă curată.

Revendicarea 4.

Utilizarea colorantului pe bază de cătină și sânge la obținerea parizerului. Parizerul își urmează rețeta de fabricație normală, cu deosebirea că se elimină nitritul de sodiu din amestecul de sărare și ascorbatul de sodiu sau derivații cu acțiune echivalentă și se adaugă la cuterizare colorantul pe bază de cătină și sânge.

Revendicarea 5.

Utilizarea bradtului obținut cu noul colorant la preparatele comune din carne cu structură eterogenă. Conform tehnologiei generale de obținere a preparatelor comune din carne cu structură eterogenă, compoziția este formată din bradt, șrot, slănină, condimente. Bradtul este pasta de legătură cu caracteristici de adezivitate și vâscozitate ce asigură consistență, elasticitatea și suculența specifică preparatelor comune din carne cu structură eterogenă de tip cărnăți și salam. Bradtul cu colorant pe bază de cătină și sânge s-a obținut prin tocarea mecanică, fină a cărnii cu ajutorul culerului, după o prealabilă mărunțire la volf prin sita de 3 mm. Procesul de cuterizare s-a realizat timp de 10 minute la două trepte de viteză 1500 rpm și 3000 rpm cu adaosul fulgilor de gheăță, amestecului de condimente și a colorantului pe bază de cătină și sânge. Odată obținut, bradtul cu adaos de colorant pe bază de cătină și sânge poate fi utilizat la orice tip de preparat din carne cu structură eterogenă.