



MD 4438 B1 2016.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4438** (13) **B1**
(51) Int.Cl: *A23K 50/90* (2016.01)
A23K 20/20 (2016.01)
C01G 39/00 (2006.01)
C01B 25/00 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
<p>(21) Nr. depozit: a 2015 0005 (22) Data depozit: 2014.08.22</p> <p>(67) Numărul cererii transformate și data transformării: s 2014 0110; 2015.03.23 (41) Data publicării cererii: 2016.04.30, BOPI nr. 4/2016</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2016.10.31, BOPI nr. 10/2016</p>
<p>(71) Solicitanți: INSTITUTUL DE ZOOLOGIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; UNIVERSITATEA DIN VERSAILLES ST-QUENTIN-EN-YVELINES, FR</p> <p>(72) Inventatori: TODERAȘ Ion, MD; CEBOTARI Valentina, MD; GULEA Aurelian, MD; BUZU Ion, MD; FLOQUET Sebastien, FR; CADOT Emmanuel, FR</p> <p>(73) Titulari: INSTITUTUL DE ZOOLOGIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD; UNIVERSITATEA DIN VERSAILLES ST-QUENTIN-EN-YVELINES, FR</p>	

(54) **Procedeu de obținere a compusului [tetraoxoetilendiaminotetraacetatdimolibden V] de bis-(tetrafenilfosfoniu) di-semihidrat și procedeu de hrănire a albinelor cu utilizarea acestuia**

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la apicultură, și anume la un procedeu de hrănire a albinelor cu utilizarea compusului [tetraoxoetilendiaminotetraacetatdimolibden V] de bis-(tetrafenilfosfoniu) di-semihidratat, precum și la un procedeu de obținere a acestuia.

Procedeu de obținere a compusului include prepararea soluției complexului $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$ prin adăugarea la monohidratul de hidrazină a $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ în soluție apoasă de HCl, după care la soluția complexului $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$ se adaugă Na_2H_2EDTA , amestecul se aduce până la pH 6, se încălzește până la 70°C, se agită până la

2

obținerea unei soluții de culoare roșie, se răcește până la temperatura camerei, apoi se adaugă PPh_4Cl și se menține până la formarea unor ace oranj, care se separă prin filtrare, se spală și se usucă.

Procedeu de hrănire a albinelor include amestecarea soluției apoase a compusului menționat cu concentrația de 1 mg% cu sirop de zahăr în raport de 2:100, respectiv, și hrănirea albinelor cu acest amestec în cantitate de 100...300 ml la fiecare interval de rame, o dată la două zile, timp de trei săptămâni.

Revendicări: 2

MD 4438 B1 2016.10.31

(54) Process for the production of [tetraoxoethylenediamine tetraacetatodimolibdenum V] bis-(tetraphenylphosphonium)di-hemihydrate compound and process for feeding bees with its use

(57) Abstract:

1

The invention relates to beekeeping, namely to a process for feeding bees using the [tetraoxoethylenediamine tetraacetatodimolibdenum V] bis-(tetraphenylphosphonium)di-hemihydrate compound and to a process for the production thereof.

The process for the production of the compound comprises preparation of the $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ complex solution by addition to the $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hydrazine monohydrate in aqueous HCl solution, then to the $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ complex solution is added NaH_2EDTA , the mixture is brought to pH 6, heated to 70°C, stirred until the production of a

2

red solution, cooled to room temperature, then is added PPh_4Cl and is maintained until the formation of orange needles, which are separated by filtration, washed and dried.

The process for feeding bees comprises mixing of the aqueous solution of said compound with the concentration of 1 mg% with sugar syrup in a ratio of 2:100, respectively, and feeding of bees with this mixture in an amount of 100...300 mL per each interval of frames, once every two days, for three weeks.

Claims: 2

(54) Способ получения соединения [тетраоксоэтилендиаминотетраацетатдимолибден V] бис-(тетрафенилфосфоний) ди-полугидратат и способ кормления пчел с его использованием

(57) Реферат:

1

Изобретение относится к пчеловодству, а именно к способу кормления пчел с использованием соединения [тетраоксоэтилендиаминотетраацетатдимолибден V] бис-(тетрафенилфосфоний) ди-полугидратат, а также к способу его получения.

Способ получения соединения включает приготовление раствора комплекса $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ путем добавления к моногидрату гидразина $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе HCl, после чего к раствору комплекса $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ добавляется $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, смесь доводится до pH 6, подогревается до 70°C, перемешивается до получения раствора красного цвета,

2

охлаждается до комнатной температуры, затем добавляется PPh_4Cl и выдерживается до образования оранжевых игл, которые отделяются фильтрацией, промываются и высушиваются.

Способ кормления пчел включает смешивание водного раствора указанного соединения с концентрацией 1 мг% с сахарным сиропом в соотношении 2:100, соответственно, и кормление пчел этой смесью в количестве 100...300 мл на каждую улочку, раз в два дня, в течение трех недель.

П. формулы: 2

Descriere:

Invenția se referă la apicultură, și anume la un procedeu de hrănire a albinelor cu utilizarea compusului [tetraoxoetilendiaminotetraacetatdimolibden V] de bis-
5 (tetrafenilfosfoniu) di-semihidratat, precum și la un procedeu de obținere a acestuia.

După iernare, în perioada de primăvară, coloniile de albine se află, de regulă, în stare de convalescență ca rezultat al confruntării cu acțiunile negative ale diferitor intemperii. În organismul albinelor se constată o carență de substanțe nutritive bioactive, în special de
10 microelemente, care au un rol catalizator în procesele fiziologice de activitate vitală a albinelor, îndeplinind în organismul albinei funcții multiple la nivel celular, intrând în componența unor enzime și hormoni cu rol hotărâtor în metabolism. Insuficiența substanțelor biologic active, în special a microelementelor, conduce la diminuarea activității funcțiilor reproductive, slăbirea rezistenței familiilor de albine la boli și
15 diminuarea productivității lor.

Sursele principale naturale de aprovizionare a organismului albinelor cu microelemente sunt nectarul și polenul, culese de la florile plantelor melifere. Potrivit informațiilor științifice, în miere și polen se găsesc peste 30 de micro și macroelemente, inclusiv oligoelemente, care au un rol enorm în metabolismul fiziologic al organismelor
20 vii. Printre acestea, molibdenul (Mo) se găsește în cantități foarte mici, până la 14 μg% (după Kerkvliet, 1989, citat de Cristina Mateescu în cartea „Apicultura – manualul cursantului”, Ploiești, LVS Crepuscul, 2012, p. 279-298), dar rolul acestui microelement în metabolismul substanțelor din corpul albinelor nu este suficient cunoscut.

În legătură cu faptul că primăvara timpurie (perioadă deficitară de cules în natură), majoritatea apicultorilor hrănesc familiile de albine cu sirop de zahăr, în componența
25 cărui majoritatea microelementelor necesare lipsesc, identificarea surselor accesibile de oligoelemente pentru îmbogățirea suplimentelor nutritive în rația albinelor devine o problemă stringentă.

Este cunoscut un procedeu de hrănire a familiilor de albine cu surse de microelemente, și anume cu un amestec cu sirop de zahăr, substituit de polen, set de aminoacizi și
30 vitamine, distribuit în stup o dată la 12 zile, timp de 36 de zile [1]. Dezavantajele acestui procedeu constau în faptul că este costisitor, componența amestecului nutritiv este prea complicată, procesele de preparare și aplicare ale acestuia sunt îndelungate, iar microelementele introduse sub formă de săruri sunt greu digestibile pentru albine și, fiind ușor oxidabile, provoacă dereglări ale tubului digestiv la albine.

Cea mai apropiată soluție, după esența tehnică și rezultatul obținut, este procedeu de hrănire a familiilor de albine *Apis mellifera* [2], ce include hrănirea albinelor primăvara cu un amestec din soluție de 1% mas. de extract din biomasa tulpinii cianobacteriei *Spirulina platensis* CNM-CB-02 și sirop de zahăr de 50% luate în raport de 1:500, respectiv, tulpina cianobacteriei *Spirulina platensis* fiind cultivată în prezența compusului
40 coordinativ – sulfat cromat de potasiu dodecahidrat $[KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]_{(„Apispir+Cr”)}$, iar hrănirea albinelor cu amestec se efectuează în cantitate de 100...130 ml la o ramă cu albine, la fiecare 2 zile, timp de două săptămâni.

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că tehnologia de obținere a extractului din biomasa tulpinii cianobacteriei *Spirulina platensis*, cultivată în prezența compusului
45 coordinativ sus-menționat, este prea complicată și costisitoare, iar eficiența utilizării microelementelor din compusul coordinativ administrat în cantități relativ mari este scăzută.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în elaborarea unui procedeu de obținere a unui supliment nutritiv bioactiv pentru hrănirea albinelor și a unui procedeu de
50 hrănire a familiilor de albine în perioadele deficitare de cules în natură, care ar asigura necesitățile albinelor în microelementul Mo, ar activa funcțiile reproductive ale reginei, ar spori cantitatea de puiet căpăcit în cuib și puterea familiei de albine *Apis mellifera*, contribuind la creșterea productivității ei.

Invenția soluționează problema prin aceea că se propune un procedeu de obținere a compusului [tetraoxoetilendiaminotetraacetatdimolibden V] de bis-(tetrafenilfosfoniu) di-semihidrat, care include prepararea soluției complexului $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$ cu concentrația de $8,26 \cdot 10^{-2}$ mol/L prin adăugarea la 0,23 ml/4,7 mmol de monohidrat de hidrazină a 4 g/16,5 mmol de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ în 100 ml de soluție apoasă de HCl cu concentrația de 3,2 mol/L, după care la 11 ml/0,909 mmol de soluție a complexului
55

[Mo₂O₄(H₂O)₆]²⁺ se adaugă 307 mg/0,909 mmol de Na₂H₂EDTA, amestecul se aduce până la pH 6 cu KOH de 4 mol/L, se încălzește până la 70°C timp de 30 min, se agită până la obținerea unei soluții de culoare roșie, se răcește până la temperatura camerei, apoi se adaugă 1 g/2,7 mmol de PPh₄Cl și se menține până la formarea unor ace oranj, care se separă prin filtrare, se spală cu apă rece și se usucă. Compusul obținut cu denumirea „AA20Mo” se utilizează în calitate de supliment nutritiv bioactiv pentru hrănirea albinelor.

Totodată, se propune un procedeu de hrănire a albinelor, care include amestecarea soluției apoase de 1 mg% de compusul obținut menționat cu sirop de zahăr de 50% în raport de 2:100, respectiv, și hrănirea albinelor primăvara cu acest amestec în cantitate de 100...300 ml la fiecare interval de rame cu albine, o dată la două zile, timp de trei săptămâni.

Pentru verificarea eficienței suplimentului nutritiv sus-menționat și a procedurii de hrănire a albinelor, în luna aprilie 2013, au fost desfășurate experiențe de testare comparativă a acestuia pe trei loturi de familii de albine (vezi tabelul), câte 16 familii în fiecare lot, dintre care: lotul I – martor (albinele căruia au fost hranite doar cu sirop de zahăr de 50%), lotul II – cea mai apropiată soluție (albinele căruia au avut ca hrană sirop de zahăr îmbogățit cu suplimentul nutritiv „Apispir+Cr” (MD 476 Z 2012.09.30)) și lotul III – invenția propusă (albinele căruia au fost hrănite cu sirop de zahăr îmbogățit cu suplimentul „AA20Mo”).

Tabel

Valoarea medie a caracterelor morfoproductive ale familiilor de albine din loturile experimentale

Denumirea caracterelor	Lotul I, martor (N* = 16)		Lotul II, cea mai apropiată soluție (N* = 16)		Lotul III, invenția propusă „AA20Mo” (N* = 16)		
	Media caracterului	%	Media caracterului	% față de lotul I	Media caracterului	% față de lotul I	% față de lotul II
Prolificitatea mătcii, ouă/24 ore	1590 ± 20	100	1673 ± 14	105,2	1757 ± 15	110,5	103,8
Cantitatea de puiet căpăcit în cuib, sute celule	190,8 ± 2,4	100	200,7 ± 1,6	105,2	210,8 ± 1,7	110,5	105,0
Puterea familiei, kg	3,20 ± 0,02	100	3,28 ± 0,04	102,5	3,58 ± 0,05	111,9	109,1
Cantitatea de miere la primul cules, kg	11,62 ± 0,40	100	13,24 ± 0,40	113,9	13,90 ± 0,36	119,6	105,0

25 Remarcă: N* - efectivul familiilor de albine în lot

Datele obținute în experimente au fost prelucrate conform statisticii biometrice variaționale (Плохинский Н.А. Руководство по биометрии для зоотехников. Изд. Колос, Москва, 1969, 256 p.).

30 Rezultatele testării au demonstrat că hrănirea albinelor cu suplimentul nutritiv „AA20Mo”, primăvara în perioada deficitară de cules, a contribuit la creșterea semnificativă a valorilor principalelor caractere de reproducție ale reginei și de dezvoltare ale familiei de albine, evaluate conform Normei zootehnice privind bonitatea familiilor de albine, creșterea și certificarea materialului genitor apicol (aprobat prin Hotărârea Guvernului Republicii Moldova nr. 306 din 28.04.2011).

35 S-a constatat că substanțele biologic active din suplimentul nutritiv „AA20Mo” au provocat indirect un impact stimulator asupra funcțiilor ovogeneze ale mătcii, contribuind la creșterea ponte și a cantității de puiet căpăcit în cuib. Deoarece matca nu consumă în hrană suplimentul nutritiv administrat în cuib, ci este permanent hrănită de către albinele lucrătoare cu lăptișor de matcă, am ajuns la concluzia că substanțele biologic active din
40 suplimentul nutritiv intră în componența acestui lăptișor, de unde provoacă impactul stimulator asupra funcțiilor reproductive ale reginei. Ca rezultat, prolificitatea mătcilor din familiile de albine din lotul III a crescut semnificativ, comparativ cu lotul I (martor) și

lotul II (cea mai apropiată soluție), cu 167 și 84 ouă/24 ore sau cu 10,5 și 3,8% (td = 6,7 și 4,1; P < 0,001), respectiv.

De asemenea, cantitatea de puiet căpăcit în familiile de albine din lotul III a fost semnificativ mai mare, comparativ cu lotul I (martor) și lotul II (cea mai apropiată soluție), cu 20,0 și 10,1 sute de celule sau cu 10,5 și 5,0% (td = 6,8 și 2,1; P < 0,001 și P < 0,05), respectiv.

Creșterea prolificității mătcilor și a cantității de puiet căpăcit a condus la creșterea esențială a puterii familiilor de albine, exprimată prin cantitatea totală de albine populate în cuib. Astfel, puterea familiilor de albine din lotul III a fost semnificativ mai mare, comparativ cu lotul I (martor) și lotul II (cea mai apropiată soluție), cu 0,38 și 0,30 kg de albine, sau cu 11,9 și 9,1% (td = 7,1 și 5,0; P < 0,001), respectiv.

Activizarea, de către substanțele biologic active ale suplimentului nutritiv „AA20Mo”, a funcțiilor ovogeneze ale mătcilor și de dezvoltare reproductivă ale familiilor de albine a contribuit la creșterea substanțială a productivității lor. Astfel, familiile de albine din lotul III, la primul cules, au acumulat în cuib, comparativ cu lotul I și lotul II, o cantitate mai mare de miere cu 2,32 și 0,7 kg sau cu 19,6 și 5,0% (td = 4,3 și 1,8; P < 0,001 și P < 0,1), respectiv.

Prin urmare, rezultatul tehnic al invenției constă în stimularea funcțiilor ovogeneze ale reginelor, creșterea cantității de puiet căpăcit, dezvoltarea cantitativă (puterea) a familiilor de albine și sporirea productivității lor.

Rezultatul tehnic al invenției se datorează substanțelor biologic active din compusul organic coordinativ, în special oligoelementul Mo. Ioni de Mo(V), fiind parte componentă a tetraoxoetilendiaminotetraacetatului de molibden, au un rol catalizator în metabolismul substanțelor azotate la albinele lucrătoare, participă la sinteza unor enzime, acizi nucleici și aminoacizi esențiali, ameliorează componența calitativă a lăptișorului de matcă și stimulează secreția acestuia la albinele doici, cu influențe indirecte (prin alimentația reginei cu lăptișor) asupra sistemului reproductiv al mătcii, activizând ovogeneza și ponta. Toate acestea determină, în mare măsură, activitatea vitală a albinelor lucrătoare, prolificitatea mătcii, dezvoltarea larvelor și a puietului din cuib, contribuind la creșterea puterii familiilor de albine și a productivității lor în ansamblu.

Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1

Procedul de obținere a suplimentului nutritiv bioactiv pentru hrănirea albinelor include prepararea soluției complexului $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cu concentrația de $8,26 \cdot 10^{-2}$ mol/L prin adăugarea la 0,23 ml/4,7 mmol de monohidrat de hidrazină a 4 g/16,5 mmol de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în 100 ml de soluție apoasă de HCl cu concentrația de 3,2 mol/L, după care la 11 ml/0,909 mmol de soluție apoasă de complexului $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ se adaugă 307 mg/0,909 mmol de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, amestecul se aduce până la pH 6 cu KOH de 4 mol/L, se încălzește până la 70°C timp de 30 min, se agită până la obținerea unei soluții de culoare roșie, se răcește până la temperatura camerei, apoi se adaugă 1 g/2,7 mmol de PPh_4Cl și se menține până la formarea unor ace oranj, care se separă prin filtrare, se spală cu apă rece și se usucă, obținându-se suplimentul nutritiv bioactiv [tetraoxoetilendiaminotetraacetatdimolibden(V)] de bis-(tetrafenilfosfoniu) di-semihidrat: $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{EDTA})] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, cu masa molară de 1267,9 g/mol.

Exemplul 2

Procedul de hrănire a familiilor de albine *Apis mellifera* se realizează în felul următor.

Pentru obținerea suplimentului bioactiv „AA20Mo” se dizolvă 10 mg de substanță uscată a compusului organic coordinativ [tetraoxoetilendiaminotetraacetatdimolibden(V)] de bis-(tetrafenilfosfoniu) di-semihidrat: $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{EDTA})] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ în 1000 ml de apă distilată. Soluția apoasă de supliment se păstrează la răcoare ($t^\circ = +4 \dots +16^\circ\text{C}$), în locuri întunecate. Ulterior, se amestecă suplimentul bioactiv cu siropul de zahăr de 50% încălzit la temperatura de 30 ... 35°C, în raport de 2:100, respectiv. Amestecul nutritiv se distribuie albinelor în hrănitorul stupului primăvara, în perioada deficitară de cules în natură, în cantitate de 100 ml pentru fiecare interval de rame populat cu albine, la fiecare 2 zile, timp de trei săptămâni.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Еремич Н.Г. Повышение продуктивности пчелиных семей путем использования комплекса белково-витаминных подкормок. Автореферат диссертации кандидата сельскохозяйственных наук. Москва, 1986, 16 p.
2. MD 476 Y 2012.02.29

(57) Revendicări:

1. Procedeu de obținere a compusului [tetraoxoetilendiaminotetraacetatdimolibden V] de bis-(tetrafenilfosfoniu) di-semihidrat, care include prepararea soluției complexului $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cu concentrația de $8,26 \cdot 10^{-2}$ mol/L prin adăugarea la 0,23 ml/4,7 mmol de monohidrat de hidrazină a 4 g/16,5 mmol de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în 100 ml de soluție apoasă de HCl cu concentrația de 3,2 mol/L, după care la 11 ml/0,909 mmol de soluție a complexului $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ se adaugă 307 mg/0,909 mmol de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, amestecul se aduce până la pH 6 cu KOH de 4 mol/L, se încălzește până la 70°C timp de 30 min, se agită până la obținerea unei soluții de culoare roșie, se răcește până la temperatura camerei, apoi se adaugă 1 g/2,7 mmol de PPh_4Cl și se menține până la formarea unor ace oranj, care se separă prin filtrare, se spală cu apă rece și se usucă.

2. Procedeu de hrănire a albinelor, care include amestecarea soluției apoase de 1 mg% de compusul obținut prin procedeul definit în revendicarea 1, cu sirop de zahăr de 50% în raport de 2:100, respectiv, și hrănirea albinelor primăvara cu acest amestec în cantitate de 100...300 ml la fiecare interval de rame cu albine, o dată la două zile, timp de trei săptămâni.

Șef Direcție Brevete:

GUȘAN Ala

Examinator:

COLESNIC Inesa

Redactor:

LOZOVANU Maria