



УКРАЇНА

(19) UA (11) 94959 (13) C2

(51) МПК

A23P 1/04 (2006.01)

A61K 9/48 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЖЕЛАТИНОВИХ КАПСУЛ З ВМІСТОМ ЖИРОВОЇ І ВОДНОЇ ФАЗИ

1

(21) а200901885

(22) 03.03.2009

(24) 25.06.2011

(46) 25.06.2011, Бюл. № 12, 2011 р.

(72) ПИВОВАРОВ ПАВЛО ПЕТРОВИЧ, ГРИНЧЕНКО ОЛЬГА ОЛЕКСІЇВНА, ПИВОВАРОВ ЄВГЕН ПАВЛОВИЧ, НАГОРНИЙ ОЛЕКСАНДР ЮРІЙОВИЧ

(73) ПИВОВАРОВ ПАВЛО ПЕТРОВИЧ, ГРИНЧЕНКО ОЛЬГА ОЛЕКСІЇВНА, ПИВОВАРОВ ЄВГЕН ПАВЛОВИЧ, НАГОРНИЙ ОЛЕКСАНДР ЮРІЙОВИЧ

(56) SU 1016871, 15.06.1989

Рябець О.Ю. Технологія аналогу ікри чорної з використанням альгілату натрію // Автореферат дисертації / Харків, 2008 [знайдено в Інтернеті 01.02.2011// URL:

http://librar.org.ua/sections_load.php?s=chemical_tech_nology_food_production&id=726&start=1].

Авдєєва О.Ю. Обґрунтування використання альгілату натрію для отримання капсульних продуктів /

2

О.Ю.Авдєєва, Є.П.Пивоваров, О.О.Гринченко // Прогресивні техніки та технології харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі: Зб.наук.праць. - Вип. 2. - Харків: ХДУХТ, 2005 [знайдено в Інтернеті 22.11.2010 // URL: http://www.nbuv.gov.ua/portal/natural/Pt/2005_2/05_2_3.htm].

(57) Спосіб одержання желатинових капсул з вмістом жирової і водної фази, який передбачає одержання капсул екструзійним капсулюванням шляхом формування воднополісахаридної емульсії в олії та гелеутворювача у рідкому охолодженному олійному середовищі, який відрізняється тим, що як полісахарид використовують розчин натрію альгілату з концентрацією 0,1-10,0 ваг. % у вигляді 0,1-60,0 ваг. % зворотної (непрямой) емульсії, а розчин гелеутворювача містить 0,1-5,0 мас. % водорозчинної солі кальцію.

Винахід стосується медичної, хімічної, фармацевтичної, харчової промисловості, тваринництва, рибної промисловості, дієтології та біотехнології, зокрема до способу капсулювання олійних та/або жирових емульсій, суспензій та дисперсій, сумішей гідрофобних та гідрофільних речовин, таких як рибні жири, функціональні компоненти спеціального призначення, олійні екстракти з рослинної та тваринної сировини, вітамінні, імунні та імунобіологічні препарати, жирні кислоти, амінокислоти, речовини білкового та мінерального походження у вигляді водних розчинів, живі клітини в активній або неактивній формі, бактерії, мікроорганізми, антибіотики, подрібнені шматочки тканин, біологічно-активні, терапевтичні препарати та харчові продукти (у вигляді домішок та як самостійні продукти) з одержанням капсул діаметром 1,5...10,0 мм для перорального прийому, вкритих з метою надання певних споживних властивостей желатиновою оболонкою. Інкапсульовані за даним способом функціональні компоненти спеціального призначення, олійні, вітамінні, мінеральні, білкові та біологічно-активні речовини призначені для збагачення та підвищення харчової та біологічної цінно-

сті продуктів/кормів, створення дієтичних продуктів та продуктів спеціального харчування.

Задачею винаходу є створення капсули діаметром 1,5...10,0 мм, що має покриття з термотропного драглетворювача, має механічну стійкість до дії зовнішніх фізико-хімічних чинників та підвищений захист з точки зору інкапсульованих речовин і одночасно містить жирову та/або олійну складову у вигляді дисперсійного середовища та водну складову у вигляді дисперсної фази, яка зафіксована у стані іотропних драглів і не впливає на оболонку.

Технічним результатом заявленого винаходу є капсули, одержані шляхом гелеутворення, що мають кулясту або близьку до кулястої геометричну форму, діаметром від 1,5 до 10,0 мм, вкриті желатиновою оболонкою, внутрішнім вмістом яких є жирова та/або олійна сировина у стані дисперсійного середовища та водна складова у стані дисперсної фази.

Відомі способи одержання капсул базуються на відсутності спорідненості внутрішньої складової та гелеутворюючої желатинової оболонки. Тому капсулювання передбачає як внутрішній уміст гідрофобне середовище на основі олій та ліпідної

(13) C2

(11) 94959

(19) UA

сировини, як оболонкоутворювач використовують розчин гелеутворювача, як правило желатину, нагрітий до температур, що перевищують температуру гелеутворення, а формування капсул здійснюють шляхом коаксіального екструдювання за принципом «труба в трубі» компонентів, що не змішуються до олійного середовища, яке за своєї температури забезпечує умови гелеутворення оболонки. При цьому виконується принцип - олія (внутрішній уміст) - розчин гелеутворювача за температури плавлення (оболонка) одночасно екструдуються до олії (формує середовище) з температурою, нижчою температури гелеутворення. За таких умов відносно розчину гелеутворювача виникають умови низької спорідненості, що забезпечує капсулоутворення.

Відомий спосіб [1] одержання желатинової основи для капсулювання жиророзчинних харчових продуктів, що включає желатин харчовий, гліцерин, антисептик, воду дистильовану, відмінний тим, що желатинова основа як додатковий структуроутворювач і речовини, що підвищує біологічну цінність продукту, містить натрію альгінат харчовий в кількості 0,1-0,2 ваг. %. На цій жировій основі одержують капсули з гідрофобним умістом.

Недоліком цього способу є неможливість одержання капсул з гідрофільними речовинами, що знаходяться у складі внутрішнього умісту.

Відомий спосіб [2] одержання м'якої желатинової капсули, що складається з оболонки та ядра і містить щонайменше одну водорозчинну біологічно-активну речовину і розчин щонайменше однієї жиророзчинної біологічно-активної речовини в олії, відмінний тим, що водо- та жиророзчинні біологічно-активні речовини включені до різних структурних елементів капсули, при цьому водорозчинна речовина включена до матеріалу оболонки, а жиророзчинна речовина включена до ядра з утворенням гомогенної фази в кожному з вказаних структурних елементів. Реалізація цього способу дозволяє піддавати капсулюванню гідрофобні речовини.

До недоліків зазначеного способу можна віднести неможливість утримування внутрішнього умісту капсул у вигляді водних розчинів, суспензій, колоїдів у стані емульсії, суспензії або дисперсії в жировому дисперсійному середовищі.

Відомий спосіб [3] одержання желатинових капсул шляхом заповнення їх активною речовиною, відмінний тим, що з метою підвищення стабільності змішують олії однакового або різного походження, кислотне число суміші олій складає менше 4,5 і за необхідності до желатину капсул вводять 1-10 ваг. % ароматичних речовин. Не зважаючи на введення до желатинової оболонки ароматичних речовин, капсули утворюються за принципом «гідрофобна речовина в гідрофільному драглеутворювачі».

Недоліком цього способу є неможливість одержання капсул з гідрофільними речовинами, що знаходяться у складі внутрішнього умісту. Також недоліком є неможливість утримування внутрішнього умісту у вигляді водних розчинів, суспензій, колоїдів у стані емульсії, суспензії, дисперсії в жировому дисперсійному середовищі, оскільки ці

речовини за умов високої спорідненості з водним розчином драглеутворювача не дають можливості стабільного існування оболонці капсул, та знаходячись в незначних кількостях всередині капсули контактують з оболонкою за принципом спорідненості, що призводить до набрякання желатинової оболонки та її руйнування з втратою форми капсули.

Відомий спосіб одержання харчової зернистої ікри [4], вибраний нами за прототип. Продукт включає в себе оболонку з гелеутворювача та гранулу, що містить олію, смакові речовини та барвник з зафіксованими співвідношеннями. Ікру одержують екструзійним капсулюванням в пристрої, який являє собою дві труби, розташовані одна в одній. По внутрішній трубі подають водно-білкову суспензію в олії, по зовнішній - гарячий розчин гелеутворювача. Водно-білова суспензія в олії проходить скрізь отвір внутрішньої труби, потрапляючи до розчину гелеутворювача обволікається плівкою та попадає до охолодженого олійного середовища. Одержані гранули відділяють та висушують за t 25-30 °С.

Недоліком цього способу є низький уміст водної складової всередині емульсії (до 21 %), а також необхідність висушування одержаних капсул, оскільки внутрішня волога призводить до набрякання оболонки гелеутворювача, та якщо її не висушити, капсули руйнуються (лопаються).

Виявлені недоліки ліквідуються за умов реалізації запропонованого способу.

Для реалізації винаходу передбачається існування двох розчинів - оболонкоутворювача (як правило, желатини) та рецептурної суміші для капсулювання, які тимчасово ізольовані один від одного до контакту та змішування. У складі кожного з цих розчинів є як мінімум один компонент з високим хімічним потенціалом, наявність якого призводить до хімічної реакції при змішуванні під час контакту розчинів. За рахунок реалізації хімічної спорідненості виникає нова речовина з низьким хімічним потенціалом та низькою спорідненістю до води, тобто з вираженими гідрофобними властивостями, що призводить до її виділення з водного розчину в окрему фазу. Ця виділена фаза не впливає на водорозчинні компоненти, в т.ч. і желатинову оболонку. За рахунок того, що нова фаза виникає як результат хімічної реакції, фізично цей процес здійснюється миттєво, що не заважає капсулоутворенню й не впливає на властивості капсул під час зберігання.

Одним з компонентів є здатна до полімеризації високомолекулярна сполука - натрію альгінат, а іншою сполукою є розчинна у воді сіль, що містить іони Ca^{2+} , джерелом яких є, наприклад, розчинна сіль кальцію хлориду, або інша. За хімічної взаємодії вищезазначених речовин виникає кальцію альгінат - речовина не розчинна у воді, що здатна виділятися в окрему фазу й характеризується низьким хімічним потенціалом.

У розчиненому стані натрію альгінат та кальцію хлорид мають високу хімічну спорідненість, яка під час змішування або контакту визначає перебіг хімічної реакції, пов'язаної зі зміною складу системи. Одночасно слід зазначити, що водні роз-

чини альгілату характеризуються певною в'язкістю і легко підлягають диспергуванню в олійних середовищах з утворенням емульсій. В свою чергу гелі кальцію альгілату з цих же розчинів характеризуються властивостями пружного тіла. Під час взаємодії розчинів цих речовин в системі порушується термодинамічна та хімічна рівновага, що спричиняє виникнення іонообмінного процесу, що призводить до певного структурування системи та з хімічної точки зору цей процес є іонообмінною реакцією, під час перебігу якої однозарядні іони Na^+ заміщуються на двозарядні іони кальцію Ca^{2+} . Розчинну сіль кальцію вводять за обґрунтованих концентрацій в розплав желатини (оболонкоутворювача), а натрію альгінат емульгують у внутрішньому олійному (жировому) умісті капсули з одержанням зворотної (непрямої) емульсії.

Основними етапами реалізації винаходу за зазначеним способом у формі капсул є наступні:

- переведення речовин, що вступають до реакції іонообміну, у розчинний ізолюваний один від одного стан за обґрунтованих концентрацій та структурно-механічних показників;
- утворення зворотної (непрямої) емульсії «вода - олія», де як водна фаза виступає розчин натрію альгілату та інших водорозчинних речовин, а як олійна фаза виступає олійне середовище умісту капсул;
- утворення розчину желатини з додаванням до нього розчинної солі кальцію;
- екструзійне введення за принципом «труба в трубі» зворотної (непрямої) емульсії (де фазою є розчин натрію альгілату) та розчину оболонкоутворювача, що містить розчинну сіль кальцію, до формуючого олійного середовища;
- одержання фізичної форми желатинової капсули з необхідними характеристиками, контрольоване масоперенесення іонів кальцію з оболонки капсули до зворотної (непрямої) емульсії натрію альгілату;
- відділення желатинових капсул від формуючого середовища, одержання фізичної форми капсули з заданими структурно-механічними характеристиками.

Суть способу полягає в тому, що на базі внутрішньої складової жирової сировини утворюють зворотну (непряму) емульсію з таким вмістом водної фази, що забезпечує необертаємість емульсії, а як складову водної фази використовують 0,1-10,0 ваг. % розчин натрію альгілату. До водної фази також можуть бути введені водорозчинні компоненти, в т.ч. вітаміни, біологічно-активні добавки, дієтичні добавки, речовини з профілактичною та лікувальною дією. Паралельно до розчину желатини вносять джерело іонів Ca^{2+} у вигляді водорозчинної солі - кальцію хлориду, та/або кальцію цитрату, та/або кальцію лактату в концентраціях 0,1-5,0 ваг. %.

Капсулювання проводять за принципом коаксiального капсулювання. Завдяки тому, що натрію альгінат, який знаходиться у стані фази в дисперсійному середовищі олії, при дотиканні до желатинової стінки капсул, що містить Ca^{2+} , миттєво перетворюється в кальцій альгінат, втрачає текучість і набуває виражених гідрофобних властивостей, а

також змінює свій колоїдний стан з розчинного на гелеподібний, присутність водної фази не заважає капсулюванню. Іншими способами капсулювання водної фази до термотропної капсули з забезпеченням її стабільності під час зберігання, що відповідає меті винаходу, здійснити неможливо. Одночасно з водною фазою до капсули можна ввести інші водорозчинні компоненти. Під час зберігання капсул внутрішня водна складова зворотної (непрямої) емульсії не впливає на властивості оболонки.

Більш детально спосіб пояснюється наведеними прикладами.

Приклад 1.

30,0 г (30,0 ваг. %) желатини розчиняють у 69,9 г (69,9 ваг. %) води питної за температури 60 °С, до якого вводять 0,1 г (0,1 ваг. %) кальцію хлориду. Одержують 0,1 % розчин кальцію хлориду в драглеутворювачі. Паралельно в 59,8 г (59,8 ваг. %) води питної розчиняють 0,1 г (0,1 ваг. %) натрію альгілату та 0,1 г (0,1 ваг. %) вітаміну B_1 . 60,0 г (60 ваг. %) одержаного розчину емульгують в 40,0 г (40,0 ваг. %) соняшникової олії, одержуючи 100 г 60 % за водною фазою зворотну (непряму) емульсію. Зворотну (непряму) емульсію як внутрішній уміст (тобто вміст внутрішньої труби), та розчин желатини, який має температуру, вищу температури гелеутворення, екструдують коаксiальним способом за принципом «труба в трубі» за умови, що непряма емульсія знаходиться всередині потоку, до охолодженої соняшникової олії, що має температуру, нижчу температури застигання розчину желатини, з одержанням безшовних капсул з умістом всередині капсул олійної (жирової) та водної фази, яка містить кальцію альгінат та вітамін B_1 . Капсули відділяють від формуючого олійного середовища. В результаті масопереносу іонів кальцію до розчину натрію альгілату, який знаходиться у вигляді фази в олійному умісті внутрішньої складової капсул, відбувається гелеутворення з виникненням гелеподібної фази в емульсії, яка повністю утримує воду і не впливає на стінки капсули та формуються необхідні структурно-механічні властивості капсул. Задача способу досягається. Одержують желатинові капсули, які одночасно в своєму умісті мають жирову і водну фазу зі своїм хімічним складом.

Приклад 2.

Те ж саме, що в прикладі 1, але відрізняється тим, що до розчину желатини вводять 5,0 % (5,0 ваг. %) кальцію цитрату, а в 99,0 г олії (99,0 ваг. %) емульгують 1,0 г водного розчину 10 %-вого натрію альгілату, що містить 0,3 г (0,3 ваг. %) вітаміну C . Одержують капсули з вітаміном C , що одночасно містять жирову та водну фази у вигляді гелю кальцію альгілату, який повністю утримує воду і не впливає на стінки капсули. Задача способу досягається.

Приклад 3.

Те ж саме, що в прикладі 1, але до розчину желатини вводять 1,5 г (1,5 ваг. %) кальцію лактату, а в 80,0 г олії (80,0 ваг. %) емульгують 20,0 г (20,0 ваг. %) водного розчину 2,5 % натрію альгілату, в якому міститься 0,8 г (0,8 ваг. %) біотину.

Одержують капсули сферичної форми, задача способу досягається.

Приклад 4.

Те ж саме, що в прикладі 1, але відрізняється тим, що вводять 0,08 % кальцію хлориду та 0,08 % натрію альгілату. За нестачі реагуючих речовин капсули не утворюються, задача способу не досягається.

Приклад 5.

Те ж саме, що в прикладі 1, але відрізняється тим, що вводять 5,1 г (5,1 ваг. %) кальцію цитрату, а диспергують 10,1 (10,1 ваг. %) натрію альгілату. Завдяки високій концентрації натрію альгілату емульсія не утворюється, задача способу не досягається.

Література:

1. Пат. RU 2 223 014 C2, МПК⁷ А 23 Р 1/04, А 23 L 1/325, А 61 К 9/48. Желатиновая основа для капсулирования жирорастворимых пищевых продуктов / Деркач С.Р., Воронько Н.Г., Петров Б.Ф. -

2002102110/13; Заявл. 23.01.2002; Оpubл. 10.02.2004.

2. Пат. RU 2 157 192 C1, МПК⁷ А 61 К 9/48. Мягкая желатиновая капсула / Макаров В.Г., Дадали В.А., Шиков А.Н. - 99111660/14; Заявл. 01.06.1999; Оpubл. 10.10.2000.

3. Пат. SU 1829933 A3, МПК⁵ А61 К 9/48. Способ получения желатиновых капсул / Иштван Замбо, Эржебет Сабо, Шандор Янчо, Дьердь Ваго, Бела Данош, Пал Капоши, Петер Тетеньи, Дьердь Бача, Жужанна Эмри и Золтан Гомбош. - 4355582/14; Заявл. 15.04.88; Оpubл. 23.07.93; Бюл. №27.

4. Пат. СССР 1016871, МПК³ А 23 L 1/325. Пищевая зернистая икра и способ ее получения / Рогожин С.В., Вайнерман Е.С., Пивоваров П.П., Перцевой Ф.В., Быков В.П., Галкин О.М., Андреев С.М. и Белис Г.Ю. - 3284151/28-13; Заявл. 02.06.81 с присоединением заявки №3284152/28-13, 3284153/28-13, 3284155/28-13.