



УКРАЇНА

(19) UA (11) 39830 (13) A

(51) 6 C07C403/24

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАРОТИНУ КРИСТАЛІЧНОГО З ВОДОРОСТІ, ЩО ВЕГЕТУЄ У СОЛЯНИХ ОЗЕРАХ ТА БАСЕЙНАХ

(21) 99095341

(22) 28.09.1999

(24) 15.06.2001

(33) UA

(46) 15.06.2001, Бюл. № 5, 2001 р.

(72) Бакланов Олександр Миколайович, Бакланова Лариса Володимирівна, Чмиленко Федір Олександрович

(73) Український науково-дослідний інститут соляної промисловості

(57) 1. Спосіб одержання каротину кристалічного з водорості, що вегетує у соляних озерах та басейнах, який включає руйнування водорості дією ультразвукових коливань частотою 18 - 44 кГц, інтен-

сивністю  $\geq 4$  Вт/см<sup>2</sup> протягом  $\geq 3$  хв., співосадження на колекторі на основі гідроксиду магнію з інтенсифікацією ультразвуком частотою 18 - 44 кГц, інтенсивністю  $\geq 1,5$  Вт/см<sup>2</sup> протягом  $\geq 30$  с, який відрізняється тим, що каротин екстрагують з концентрату сумішшю ацетону з петролейним ефіром у співвідношенні 10:1 ÷ 7:1 при температурі 45 - 50°C під дією ультразвукових коливань частотою 18-46 кГц, інтенсивністю 0,5-2,0 Вт/см<sup>2</sup> протягом 2 хв. з подальшою кристалізацією каротину охолодженням до температури -1 ÷ -5°C при інтенсифікації ультразвуком частотою 35-46 кГц, інтенсивністю 0,5 - 1,5 Вт/см<sup>2</sup> протягом 5 - 10 с.

Винахід відноситься до способів одержання каротину кристалічного і може бути використаний у харчовій промисловості.

Відомий спосіб одержання каротину кристалічного з моркви та гарбуза, який включає екстракцію каротину ацетоном при температурі кипіння з подальшою кристалізацією при температурі 5-7°C у атмосфері інертного газу чи CO<sub>2</sub> (Шнайдман Л.О. Производство витаминов. - М.: Пищевая промышленность, 1973. - С. 438). Недоліком способу є необхідність переробки значної кількості продукту (для вироблення 1 кг каротину треба переробити 15 т моркви), а також низький загальний вихід каротину, не більш 20%.

Є також спосіб одержання каротину кристалічного з водорості "Dunaliella salina", що вегетує у соляних озерах та басейнах. Спосіб включає руйнування водорості дезінтегруванням, співосадження каротину з гідроксидами алюмінію чи заліза, центрифугування, зневоднення одержанного каротинового концентрату етиловим спиртом та екстракцію каротину ацетоном при температурі кипіння останнього з подальшою кристалізацією каротину при температурі 5-7°C (Гемскул Ю.Ф.. Технология производства препаратов каротина из водоросли соленых водоемов "Dunaliella salina" для животноводства и пищевой промышленности. - Хим. технология, 1982. - № 6. - С. 40-42).

Недоліком способу є невелика ступінь витягнення каротину (у вигляді кристалічного), 20%.

Крім того, даний спосіб потребує використання великої кількості солі, заліза чи алюмінію.

Найбільш близьким до способу (прототип) є спосіб одержання концентрату каротину у жирі, чи олії з водорості, що вегетує у соляних озерах та басейнах, який включає руйнування водорості ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю  $> 4$  Вт/см<sup>2</sup> на протязі  $> 3$  хв. з подальшим співосадженням на колекторі на основі гідроксиду магнію з інтенсифікацією ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 1,5 Вт/см<sup>2</sup> на протязі  $> 30$  с, та екстракцію каротину з одержаного концентрату олією або жиром при 50-80°C з інтенсифікацією ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 0,5-1,5 Вт/см<sup>2</sup> на протязі  $> 4$  хв. (заявка № 98062845 з рішенням про видачу патенту від 10.12.98 р., МКВ:С01Д 3/4).

Недоліком способу є неспроможність отримання каротину у вигляді кристалічного.

Якщо, з метою отримання каротину у вигляді кристалічного, поєднати способи по аналогу та прототипу, тобто отримати концентрат каротину по прототипу, а потім провести екстракцію та кристалізацію каротину по аналогу, то у такому разі загальний вихід каротину не перевищить 25% (табл. 1). Це пов'язано з невеликою отупінню витягнення каротину (не більш 18%) при екстракції та його втратами при кристалізації.

В основу винаходу поставлено задачу отримання каротину кристалічного з водорості, що вегетує у соляних озерах та басейнах, в якому каро-

(19) UA (11) 39830 (13) A

тин екстрагують з концентрату сумішшю ацетону з петролейним ефіром з подальшою кристалізацією каротину охолодженням до температури  $-1^{\circ}\text{C}$  -  $-5^{\circ}\text{C}$ , що забезпечує вихід продукту не менш як 90%.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання каротину кристалічного з водорості, що вегетує у соляних озерах та басейнах, який включає руйнування водорості дією ультразвукових коливань частотою 18-44 кГц, інтенсивністю  $\geq 4 \text{ Вт/см}^2$  на протязі  $\geq 3 \text{ хв.}$ , співосадження на колекторі на основі гідроксиду магнію з інтенсифікацією ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю  $\geq 1,5 \text{ Вт/см}^2$  на протязі  $\geq 30 \text{ с.}$  каротин екстрагують з концентрату сумішшю ацетону з петролейним ефіром у співвідношенні 10:1 ÷ 7:1 при температурі  $45-50^{\circ}\text{C}$  під дією ультразвукових коливань частотою 18-46 кГц інтенсивністю 0,5 - 2,0  $\text{Вт/см}^2$  на протязі 2 хв. з подальшою кристалізацією каротину охолодженням до температури  $-1$  ÷  $-5^{\circ}\text{C}$  при інтенсифікації ультразвуком частотою 35-46 кГц, інтенсивністю 0,5 - 1,5  $\text{Вт/см}^2$  на протязі 5 - 10 с.

Ступінь витягнення каротину (у формі кристалічного) екстрагуванням з концентрату (отриманого після співосадження, промивання та зневоднення) ацетоном при температурі кипіння, не перевищує 18% (табл. 2). Введення невеликої кількості петролейного ефіру (11:1 - 7:1) дозволяє збільшити ступінь витягнення каротину до 40% (табл. 2). Інтенсифікація екстрагування дією ультразвукових коливань частотою 18-46 кГц, інтенсивністю від 0,5 до 2,0  $\text{Вт/см}^2$  на протязі  $\geq 2 \text{ хв.}$ , при температурі  $40-50^{\circ}\text{C}$ , приводить до збільшення ступеню витягнення каротину (у формі кристалічного) до 95% (табл. 2, 3).

Кристалізація каротину охолодженням до  $5 - 7^{\circ}\text{C}$  не дозволяє збільшити ступінь витягнення каротину більш ніж 20% при використанні у якості екстракційного реактиву ацетону (табл. 4). При використанні у якості екстракційного реактиву суміші ацетону з петролейним ефіром у співвідношенні 10:1 - 7:1 - ступінь витягнення каротину при кристалізації при температурі від  $-1$  до  $-5^{\circ}\text{C}$  збільшується до 92% (табл. 4). Інтенсифікація процесу кристалізації каротину ультразвуком частотою 35-46 кГц, інтенсивністю 0,5 - 1,5  $\text{Вт/см}^2$  на протязі 5-10 с приводить до збільшення ступеню витягнення каротину при кристалізації з 92 до 95% (табл. 5).

Порівняння способу, зі способом по прототипу, показує, що він має на відміну від способу по прототипу, істотні відзнаки, які дозволяють значно збільшити ступінь витягнення каротину та його загальний вихід.

У табл. 1 наведені результати дослідів по порівнянню способів одержання каротину кристалічного по прототипу та по даному способу. З табл. 1 слідує, що загальний вихід каротину кристалічного при його одержанні по прототипу не перевищує 25%, а по способу, що заявляється - більш 95%.

Для кращого розуміння винаходу, що заявляється, наводимо такий приклад.

Приклад

2000  $\text{см}^3$  розсолу обробляють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю  $\geq 4 \text{ Вт/см}^2$  на протязі  $\geq 3 \text{ хв.}$  Далі вводять 10  $\text{см}^3$  розчину гідрок-

сиду натрію (3 моль/ $\text{дм}^3$ ), обробляють ультразвуком частотою 18-44 кГц, інтенсивністю  $\geq 1,5 \text{ Вт/см}^2$  на протязі  $\geq 30 \text{ с.}$  Дають осад осісти. Відокремлюють осад сифонуванням та центрифугуванням. Осад двічі промивають дистильованою водою. Після кожної промивки воду віддаляють центрифугуванням. Осад двічі промивають етиловим спиртом для зневодження. З одержаного концентрату двічі екстрагують каротин 10  $\text{см}^3$  сумішшю ацетону з петролейним ефіром у співвідношенні 10-1 - 7:1 при температурі  $45-50^{\circ}\text{C}$  під дією ультразвукових коливань частотою 18-46 кГц, інтенсивністю від 0,5 до 2,0  $\text{Вт/см}^2$  на протязі  $\geq 2 \text{ хв.}$  Далі центрифугують і кристалізують каротин охолодженням до температури від  $-1$  до  $-5^{\circ}\text{C}$  при інтенсифікації ультразвуком частотою 35-46 кГц, інтенсивністю 0,5-1,5  $\text{Вт/см}^2$  на протязі 5-10 с. Після закінчення кристалізації та осідання кристалів каротину, каротин кристалічний відділяють фільтруванням. Отриманий таким чином, каротин запаюють у скляні ампули та зберігають у темному прохолодному місці. Операції фільтрування та запаювання проводять у атмосфері аргону або іншого інертного газу. Операцію фільтрування та кристалізації каротину проводять ще раз, використовуючи одержаний фільтрат.

Загальний вихід каротину становить 95%.

У табл. 1 представлені усереднені результати шести дослідів: 1), 2) - концентрат виготовлений з розсолу Генічеського солезаводу; 1)\*, 2)\* - концентрат виготовлений з розсолу Геройського солезаводу; 1), 1)\* - проби розсолу одбиралися у зоні мінімально-можливого вмісту каротину (в середині басейну); 2), 2)\* - проби розсолу одбиралися у зоні максимально-можливого вмісту каротину (біля кута басейну).

Для виготовлення каротину кристалічного по прототипу та по способу, використовували одну й ту ж пробу розсолу.

У зв'язку з тим, що по способу по прототипу каротин у вигляді кристалічного отримати неможливо, концентрат каротину отримали по прототипу, а екстрагування та кристалізацію каротину проводили по аналогу.

У табл. 2 наведені усереднені результати шести дослідів. Екстрагування проводять двічі. Температура кристалізації -  $5^{\circ}\text{C}$  При механічному екстрагуванні - час екстрагування - 20 хв., при 120 струшуваннях на хвилину.

При ультразвуковому способі екстрагування - частота ультразвуку - 44 кГц, інтенсивність 1,0  $\text{Вт/см}^2$ , час дії - 3 хв.

У табл. 3 наведені усереднені результати шести дослідів. Ступінь витягнення каротину наведено у перерахунку на кристалічний.

Співвідношення ацетон-петролейний ефір - 10:2. Екстрагування проводили двічі.

При вивченні впливу інтенсивності ультразвуку інші параметри були такі - частота - 44 кГц., час дії - 120 с.

При вивченні впливу частоти ультразвуку інші параметри були такі: - інтенсивність 1,0  $\text{Вт/см}^2$ , час дії 120 с.

При вивченні впливу часу дії ультразвуку інші параметри були такі: - частота 44 кГц, інтенсивність - 1,0  $\text{Вт/см}^2$ .

У табл. 4 наведені усереднені результати шести дослідів. Кристалізація проводилася без

ультразвукової інтенсифікації. Ступінь витягнення каротину наведена у перерахунку на кристалічний.

У табл. 5 наведені усереднені результати шестидесяти дослідів. При вивченні впливу частоти ультра-

звуку інші параметри були такі: інтенсивність - 1,0 Вт/см<sup>2</sup>, час дії - 8с. При вивченні впливу часу дії ультразвуку інші параметри були такі: частота - 40 кГц, інтенсивність - 1,0 Вт/см<sup>2</sup>.

Таблиця 1

Порівняння способів одержання каротину кристалічного по способу, що заявляється та по прототипу

Проба	Одержано каротину, мг (ОК) та загальний вихід (ЗВ), %			
	Спосіб що заявляється		Спосіб по прототипу**	
	ОК	ЗВ	ОК	ЗВ
1)	74	95	14	18
2)	165	95	43	25
1)*	168	95	35	20
2)*	240	95	56	25

Таблиця 2

Вплив складу екстракційного реактиву, температури, та ультразвукової інтенсифікації на ступінь витягнення каротину з каротинового концентрату

Температура екстракції, °C	Ступінь витягнення каротину, %											
	Склад суміші ацетон-петролейний ефір механічне екстрагування						Склад суміші ацетон-петролейний ефір ультразвукове екстрагування					
	10:0	10:1	10:2	7:1	6:1	5:1	10:0	10:1	10:2	7:1	6:1	5:1
25	-	16	19	14	6	-	53	85	88	81	65	5
30	5	21	25	17	11	7	56	90	92	88	76	11
35	5	24	28	23	14	10	98	91	93	90	79	27
40	8	30	33	30	20	17	90	93	94	92	80	32
45	10	39	40	38	29	21	92	94	95	93	80	43
50	16	40	40	39	31	21	92	94	95	94	82	43
51	17	40	40	39	31	22	92	95	95	94	82	44
54	18	40	40	39	32	23	92	95	95	95	82	44
55	-	40	40	39	32	23	-	94	95	95	82	44
60	-	-	40	39	31	23	-	-	95	95	82	44

Таблиця 3

Вплив параметрів ультразвуку на ступінь витягнення каротину при екстракції з каротинового концентрату

Інтенсивн. УЗ, Вт/см <sup>2</sup>	Ступінь витягнення, %	Частота УЗ, кГц	Ступінь витягнення, %	Час дії УЗ, с	Ступінь витягнення, %
0	40	17	93	40	90
0,5	94	18	94	50	93
1,0	95	44	95	60	95
1,5	95	45	95	90	95
2,0	95	46	95	120	95
2,5	95	47	93	130	95

Таблиця 4

Вплив складу екстракційного реактиву, температури кристалізації та ультразвукової інтенсифікації екстракції на ступінь витягнення каротину з каротинового екстракту при кристалізації каротину

Температура кристалізації, °С	Ступінь витягнення, каротину, %											
	Склад суміші ацетон-петролейний ефір механічне екстрагування						Склад суміші ацетон-петролейний ефір ультразвукове екстрагування					
	10:0	10:1	10:2	7:1	6:1	5:1	10:0	10:1	10:2	7:1	6:1	5:1
8	14	12	10	8	5	4	53	65	68	64	45	38
7	16	17	15	10	7	5	62	75	82	71	56	41
5	17	19	18	14	10	9	68	77	83	80	59	50
4	17	25	23	17	12	10	70	81	83	82	64	54
-1	17	39	40	38	24	20	72	91	92	91	72	60
-5	18	40	40	39	31	21	72	92	92	92	75	65
-6	20	40	40	38	28	22	72	92	92	92	82	80
-7	20	40	40	40	33	23	72	92	92	92	89	84
-10	20	40	40	40	36	23	72	92	92	92	92	92
-15	20	40	40	40	40	29	72	92	92	92	92	92

Таблиця 5

Вплив параметрів ультразвуку на ступінь витягнення каротину при кристалізації каротину з екстракту

Інтенс. УЗ, Вт/см <sup>2</sup>	Ступінь витягнення, %	Частота УЗ, кГц	Ступінь витягнення, %	Час дії УЗ, с	Ступінь витягнення, %
0	92	33	92	4	92
0,5	95	34	93	5	95
1,0	95	35	95	8	95
1,5	95	40	95	10	95
2,0	90	46	95	11	93
2,5	85	47	93	12	91

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60x84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
(044) 268-25-22