



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **42405** (13) **U**
(51) МПК (2009)
C07C 403/00
C12P 23/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАРОТИНУ КРИСТАЛІЧНОГО З ВОДОРОСТІ, ЩО ВЕГЕТУЄ У СОЛЯНИХ РОЗСОЛАХ

1

(21) u200811924
(22) 07.10.2008
(24) 10.07.2009
(46) 10.07.2009, Бюл. № 13, 2009 р.
(72) АВДЄЄНКО АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, БАКЛАНОВ ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ
(73) ДОНБАСЬКА ДЕРЖАВНА МАШИНОБУДІВНА АКАДЕМІЯ

2

(57) Спосіб одержання каротину кристалічного з водорості, що вегетує у соляних розсолах, який включає руйнування водорості впливом ультразвуку, який **відрізняється** тим, що для руйнування водорості використовують одночасну дію ультразвуку частотою 18...100 кГц, інтенсивністю 1,5...2,5 Вт/см² та ультразвуку частотою 1,0...2,5 МГц, інтенсивністю 2,5...4,0 Вт/см² протягом 1...3 хв.

Корисна модель відноситься до харчової та фармацевтичної галузей, а саме до способів одержання каротину кристалічного і може бути використана у харчовій та фармацевтичній промисловостях при виготовленні харчових продуктів та добавок.

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 в атмосфері інертного газу чи CO₂ [Шнайдман Л. О. Производство витаминов. М.: "Пищевая промышленность", 1973.438 с].

Відомий спосіб одержання каротину з біомаси гриба "Blakeslea trispora" [Ас. СРСР №267816 від 24.06.1968, А 61к, кл.30 h 2/20 Способ получения масляного концентрата каротина].

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

Найбільш близьким до способу, що заявляється (прототип) є спосіб одержання каротину крис-

талічного з водорості "Dunaliella salina", що включає руйнування водорості впливом ультразвуку (УЗ) частотою 18-44кГц, інтенсивністю >4Вт/см² на протязі >3хв., співосадження каротину з гідроксидом магнію з інтенсифікацією УЗ частотою 18-44кГц, інтенсивністю >1,5Вт/см² на протязі >30с; зневоднення та екстракцію каротину з одержаного концентрату сумішшю ацетону з петролейним ефіром у співвідношенні 10:1 - 7:1 при температурі 45-50°C під дією УЗ коливань частотою 18-46кГц, інтенсивністю від 0,5 до 2,0Вт/см² на протязі >2хв. з подальшою кристалізацією каротину охолодженням до температури від -1 до -5°C при інтенсифікації УЗ частотою 35-46кГц, інтенсивністю 0,5-1,5Вт/см² на протязі 5-10с [Патент України №39830, C07C403/24, Бюл. №5].

Загальними суттєвими ознаками відомого способу і того, що заявляється є руйнування водорості дією УЗ коливань.

Недоліком способу є невеликий загальний вихід каротину кристалічного (не більше 50%) з соляних розсолів, що залишаються після отримання кухонної солі басейновим способом через високу акустичну міцність підтипу водорості "Dunaliella salina" ("DS"), що вегетує саме у цьому виді розсолів.

В основу корисної моделі поставлено задачу отримання каротину кристалічного з підтипу водорості "DS", що вегетує саме у соляних розсолах, які залишаються після отримання кухонної солі басейновим способом з загальним виходом не менш 90%.

(19) **UA** (11) **42405** (13) **U**

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання каротину кристалічному з водорості, що вегетує у розсолах, які залишаються після отримання кухонної солі басейновим способом, для руйнування водорості використовують одночасну дію ультразвуку частотою 18...100кГц, інтенсивністю 1,5...2,5Вт/см² та ультразвуку частотою 1,0...2,5МГц, інтенсивністю 2,5...4,0Вт/см² на протязі 1-3хв.

Використання УЗ для руйнування водорості обумовлено тим, що УЗ спосіб руйнування є більш ефективним ніж механічний. Більш висока ефективність одночасної дії УЗ високої і низької частот у порівнянні з використанням УЗ тільки однієї частоти, пояснюється особливостями утворення і схлопування кавітаційних пухирців при двочастотній дії УЗ при якій переважно (більше 90%) утворюються малих сферичних кавітаційних пухирців, при схлопуванні саме яких і руйнуються білково-вітамінні зв'язки у водорості "DS".

У таблиці 1 наведені результати дослідів, що показують кількість знайденого каротину у розсолах та ступінь витягу додатково введеної його частини при використанні різних способів отримання каротину.

При використанні способу, що пропонується, параметри УЗ були такі: при руйнуванні водорості - частота УЗ 22кГц та 1МГц при інтенсивності 2 і 3Вт/см² відповідно і часі дії 2хв.

При використанні способу за прототипом параметри УЗ були такі: при руйнуванні водорості - частота УЗ 22кГц, інтенсивність 5Вт/см², час дії 4хв.

Використовували розсоли Геройського та Генічеського солепідприємств, що залишилися після отримання кухонної солі. При цьому у цих розсолах розвивалася водорості "DS" на протязі трьох років. Відбирали технологічну пробу розсолу, перемішували для усереднення її складу на протязі 20хв, потім від технологічної проби для кожного способу отримання каротину відбирали по дві групи проб, по шість проб у кожній групі. Об'єм однієї проби - 5л. У другу групу проб (для кожного способу отримання бета-каротину) вводили розчин бета-каротину (10 мкг), перемішували на протязі 0,5 год. і залишали на п'ять годин для завершення формування відповідних білково-вітамінних зв'язків.

Використання способу що пропонується дозволяє отримати удвічі більшу кількість каротину. При цьому ступінь витягу введеної частини каротину була - 90-92% (табл. 1).

Факт отримання бета-каротину з розсолів без руйнування водорості пояснюється тим, що деяка кількість водорості все ж таки руйнується під дією опадів за осмотичним механізмом.

Зміна частоти низькочастотного УЗ від 18 до 100кГц на величину загального виходу каротину не позначилася (табл. 2). Порівняння результатів, одержаних з використанням високочастотного УЗ частотою 1...5МГц показало, що кращі результати були отримані при використанні УЗ частотою 1,0...2,5МГц (табл. 3). При цьому інтенсивність низькочастотного УЗ повинна бути 1,5...2,5Вт/см², а високочастотного - 2,5...4,0Вт/см² (табл. 4). Час дії УЗ повинен бути 1...3хв.

Приклад. 5000см³ розсолу обробляли ультразвуком частотою 18...100кГц, інтенсивністю 1,5...2,5Вт/см² та ультразвуку частотою 1,0...2,5МГц, інтенсивністю 2,5...4,0Вт/см² на протязі 1...3хв. Далі вводили 25см розчину гідроксиду натрію (3моль/дм³), обробляли ультразвуком частотою 18...44кГц, інтенсивністю >1,5Вт/см² на протязі >30с. Давали осаду осісти. Відокремлювали осад сифонуванням та центрифугуванням. Осад двічі промивали дистильованою водою. Після кожної промивки воду віддаляли центрифугуванням. Осад двічі промивали етиловим спиртом для зневоднення. З одержаного концентрату екстрагували бета-каротин сумішшю ацетону з петролейним ефіром у співвідношенні 10:1...7:1 при температурі 45...50°C під дією ультразвукових коливань частотою 18...46кГц, інтенсивністю від 0,5 до 2,0Вт/см² на протязі >2хв. Далі кристалізували каротин охолодженням до температури від -1 до -5°C при інтенсифікації ультразвуком частотою 35...46кГц, інтенсивністю 0,5...1,5Вт/см² на протязі 5...10с. Після закінчення кристалізації та осідання кристалів бета-каротину, бета-каротин кристалічний віддаляли фільтруванням. Операцію фільтрування та кристалізації каротину проводили ще раз. Отриманий таким чином бета-каротин запаювали у скляні ампули та зберігали у темному прохолодному місці. Операції фільтрування та запаювання у проводили в атмосфері аргону або іншого інертного газу.

Застосування пропонованого способу дозволяє отримувати каротин кристалічний з підтипу водорості „DS", що вегетує саме у соляних розсолах, які залишаються після отримання кухонної солі басейновим способом, з загальним виходом не менше 90%.

Таблиця 1

Кількість знайденого каротину у розсолах та ступінь витягу додатково введеної його частини при використанні різних способів отримання каротину

Проба		Введено бета-каротину, мкг	Знайдено бета-каротина за способом, що пропонується		Знайдено бета-каротина за прототипом		Знайдено бета-каротина за аналогом		Знайдено бета-каротина без руйнування водорості «DS»	
			Х, мкг	Ступ. витягу, %	Х, мкг	Ступ. витягу, %	Х, мкг	Ступ. витягу, %	Х, мкг	Ступ. витягу, %
Розсіл Генічеського солепідприємства*	1)	0	50,09	-	21,16	-	10,09	-	3,Н	-
	1)	10,00	59,12	91	25,07	40	11,03	10	3,98	8
	2)	0,00	62,73	-	32,24	-	12,14	-	4,29	-
	2)	10,00	71,78	90	36,27	40	11,76	-	5,08	8
Розсіл Геройського солепідприємства*	1)	0	60,20	-	28,14	-	11,08	-	5,12	-
	1)	10,00	69,21	90	32,34	42	12,19	11	6,14	10
	2)	0,00	68,35	-	33,35	-	12,86	-	5,67	-
	2)	10,00	77,54	92	47,75	44	14,03	12	6,28	6

У цій таблиці і наступних наведеш усереднені результати шести дослідів. Під ступенем витягу мається на увазі % витягу введеної частини каротину. Об'єм проби розсолу - 5л. В якості проб використані трьохрічні розсоли, що залишилися після отримання кухонної солі. 1)- проби відбиралися

в зоні мінімально-можливого вмісту каротину (у середині басейну, в глибинному шарі розсолу); 2) проби відбиралися в зоні максимально-можливого вмісту каротину (поблизу кутів басейну, в середньому шарі розсолу).

Таблиця 2

Вплив частоти низькочастотного УЗ на ступінь витягу каротину з розсолів

Проба	Ступінь витягу бета-каротину з розсолів, %							
	18	22	44	50	60	80	100	110
Розсіл Геройського солепідприємства*	90	91	90	89	90	90	89	81
Розсіл Генічеського солепідприємства*	92	91	90	90	91	89	88	79

У цій таблиці і у наступних проби розсолів були підготовлені таким чином: каротин було попередньо видалено, потім водорість була знову введена у розсоли, далі було введено у кожну пробу по 10мкг каротину. Ступінь витягу каротину з розсолів визначали через п'ять годин, що необхідно

для завершення формування відповідних білково-вітамінних зв'язків.

Частота високочастотного УЗ 1,0МГц, інтенсивність - 3Вт/см². Інтенсивність низькочастотного УЗ - 2Вт/см². Час дії УЗ - 3хв.

Таблиця 3

Вплив частоти високочастотного УЗ на ступінь витягу каротину з розсолів

ПРОБА	Ступінь витягу бета-каротину з розсолів, %					
	1 МГц	2 МГц	2,5 МГц	3 МГц	4 МГц	5 МГц
Розсіл Геройського солепідприємства*	91	92	90	85	78	34
Розсіл Генічеського солепідприємства*	91	91	90	83	69	29

Частота низькочастотного УЗ 22,0кГц, інтенсивність - 3Вт/см². Інтенсивність високочастотного УЗ - 3Вт/см². Час дії УЗ - 3хв.

Таблиця 4

Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь витягу каротину з розсолів

Інтенсивність низькочастотного УЗ, Вт/см ²	Ступінь витягу каротину з розсолів, % при інтенсивності УЗ високої частоти, Вт/см ²					
	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0
Розсіл Геройського солепідприємства*						
1,0	65	66	71	74	75	77
1,5	85	90	91	90	86	87
2,5	87	91	92	91	84	85
3,0	84	87	85	83	80	79
Розсіл Генічеського солепідприємства*						
1,0	60	62	65	70	72	74
1,5	78	89	90	90	84	85
2,5	79	91	90	90	83	84
3,0	76	78	83	80	78	75

Частота низькочастотного УЗ - 22кГц, частота високочастотного УЗ - 1МГц, час дії УЗ - 3хв.