УКРАЇНА

(19) UA (11) 141093 (13) U

(51) МПК (2020.01)
C11B 1/10 (2006.01)
B01D 11/02 (2006.01)
A61K 36/00

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2019 08259**

(22) Дата подання заявки: **15.07.2019**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **25.03.2020**

(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.03.2020, Бюл.№ 6**

(72) Винахідник(и):
Потапов Володимир Олексійович (UA),
Білий Дмитро Володимирович (UA),
Іванніков Павло Васильович (UA)

(73) Власник(и):
ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧУВАННЯ ТА ТОРГІВЛІ,
вул. Клочківська, 333, м. Харків, 61051 (UA)

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ОДНОРІДНИХ, СТАБІЛЬНИХ ЛІПОФІЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

(57) Реферат:

Спосіб отримання однорідних, стабільних ліпофільних комплексів з рослинної сировини включає: підготовку, завантаження сировини у екстрактор, вакуумування, триетапне екстрагування з поетапним обробленням сировини основним екстрагентом-носієм (ОЕН) у комбінації з масловмісним компонентом та вилучення екстрагента з цільового продукту. Як основний екстрагент-носій використовується зріджений газ фреон R-134A при оптимальних параметрах екстрагування, відокремлення місцели від твердої фази сировини здійснюється після кожного етапу екстрагування. Формування цільового продукту здійснюється поетапно у середовищі ОЕН, екстрагування на першому етапі виконують при оптимальній для сировини швидкості подачі ОЕН та подальшою витримкою сировини при оптимальному тиску у середовищі газоподібного екстрагента протягом оптимального часу. Другий та третій етапи екстрагування для кожної обробленої сировини проводять при оптимальному перепаді тисків протягом оптимального терміну з додатковими екстрагентами.

UA 141093 U

Корисна модель належить до харчової, фармацевтичної, парфюмерно-косметичної промисловості і може бути застосована для отримання біологічно активних масляних екстрактів з рослинної сировини.

Відомий спосіб виділення біологічно активних речовин (БАР) з рослинної сировини [1], що включає двоетапне екстрагування, при якому сировину поетапно обробляють основним екстрагентом-носієм (ОЕН), а саме сумішшю двох розчинників - етилового спирту і хладона 113, відповідно у рідкій фазі та у комбінації з масловмісним компонентом, а саме норковим маслом, з наступним одноразовим відокремленням місцели від твердої фази сировини шляхом фільтрації після остаточного завершення операції екстрагування.

Недоліком цього способу є: отримання заданого нативного складу ліпофільних компонентів можливо тільки при екстракції рослинної сировини ОЕН, який містить нативні масловмісні компоненти, що разом з сировиною мають потрібний заданий хімічний склад екстракту; відсутність стабільності отриманих масляних екстрактів; відсутність оптимальних умов для окремих операцій екстрагування.

Найбільш близьким до корисної моделі, є спосіб газорідинної екстракції рослинної сировини [2], який включає: підготовку сировини; завантаження сировини щонайменше у два послідовно з'єднані екстрактори; вакуумування об'ємів екстракційної установки до тиску в межах (4×10^{-1}-3×10^{-1} Па) з витримкою сировини при цьому тиску не менше 10-15 хв; триетапне екстрагування, при якому сировину поетапно обробляють ОЕН відповідно у газовій, рідкій фазах і у комбінації з масловмісним компонентом; одноразове відокремлення місцели від твердої фази сировини шляхом фільтрації; формування цільового продукту при одночасному вилученні з нього ОЕН випаровуванням при температурі не більше 30 °С з наступною конденсацією і поверненням ОЕН у систему циркуляції; остаточне очищення цільового продукту шляхом барботування газоподібним азотом при температурі 20-25 °С і тиску в межах (1×10^5-$1{,}5\times10^5$ Па) протягом 30-35 хвилин.

Недоліком цього способу є: неможливість сформувати цільовий продукт з заданим складом; відсутність стабільності легколетких екстрагованих речовин в їх нативному стані; відсутність оптимальних умов для окремих операцій екстрагування.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу отримання однорідних, стабільних ліпофільних комплексів з рослинної сировини шляхом використання як основного екстрагента-носія зрідженого газу фреон R-134A та визначення оптимальних параметрів екстракції і втілення ефективних алгоритмів використання додаткових екстрагентів з необхідними фізико-хімічними властивостями, що забезпечує отримання ліпофільних комплексів з рослинної сировини з заданим нативним складом, однорідність заданого цільового продукту, стабільність отриманих масляних екстрактів, збільшення виходу з рослинної сировини екстрагованих речовин при розширенні їх гами та можливості отримання зрідженими газами однорідних, стабільних ліпофільних комплексів, екологічну безпечність технології екстракції.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі, який включає: підготовку сировини та її завантаження, вакуумування об'ємів екстракційної установки, триетапне екстрагування, при якому сировину поетапно обробляють основним екстрагентом-носієм відповідно у газовій, рідкій фазах та у комбінації з масловмісним компонентом, відокремлення місцели від твердої фази сировини, формування цільового продукту та вилучення з нього основного екстрагента-носія, згідно з корисною моделлю, як основний екстрагент-носій використовується зріджений газ фреон R-134A при оптимальних параметрах екстрагування, відокремлення місцели від твердої фази сировини здійснюється після кожного етапу екстрагування, формування цільового продукту здійснюється поетапно у середовищі ОЕН, екстрагування на першому етапі виконують при оптимальній для сировини швидкості подачі ОЕН та подальшою витримкою сировини при оптимальному тиску у середовищі газоподібного екстрагента протягом оптимального часу, другий та третій етапи екстрагування для кожної обробленої сировини проводять при оптимальному перепаді тисків протягом оптимального терміну з додатковими екстрагентами (біостабілізатор, біодобавка).

Відміна даного способу полягає у тому, що як ОЕН використовують озонобезпечний, азеотропний, нетоксичний, незаймистий зріджений газ фреон R-134A, дозволений до експлуатації "Монреальським протоколом". Екстрагування на першому етапі виконують при оптимальній для оброблюваної сировини швидкості подачі ОЕН та подальшою витримкою сировини при оптимальному тиску у середовищі газоподібного екстрагента протягом оптимального часу, необхідного для максимально можливого вилучення екстрагованих речовин. Другий та третій етапи екстрагування для кожної оброблюваної сировини проводять при оптимальному перепаді тисків протягом оптимального терміну з необхідними додатковими екстрагентами (біостабілізатор, біодобавка), які мають задані фізико-хімічні властивості.

Відокремлення місцели від твердої фази сировини здійснюють поетапно з формуванням окремих фракцій після кожного етапу екстрагування, формування цільового продукту здійснюється поетапним змішуванням отриманих фракцій у середовищі ОЕН.

Запропонований спосіб включає оптимізацію для кожного виду сировини, параметрів окремих операцій триетапного екстрагування з урахуванням відповідної залежності відсотка виходу екстрагованих речовин, а саме оптимальної для кожної оброблюваної сировини швидкості подачі ОЕН, оптимального тиску та оптимального терміну витримки сировини в середовищі газоподібного екстрагента, оптимального перепаду тисків на виході та на вході екстрактора протягом відповідного оптимального терміну.

За додатковий екстрагент з заданими фізико-хімічними властивостями використовується біостабілізатор - антиоксидантна олія (біостабілізатор легкоокисних екстрагованих речовин) або невисихаюча олія (біостабілізатор легколетких екстрагованих речовин), при співвідношенні основний екстрагент-носій:біостабілізатор, як 10-20:1, з метою стабілізації екстрагованих речовин безпосередньо у процесі екстрагування та в процесі формування цільового продукту.

За додатковий екстрагент з заданими фізико-хімічними властивостями може бути використана біодобавка - рослинна олія з заданим вмістом поліненасичених жирних кислот, при співвідношенні основний екстрагент-носій:біодобавка як 10-20:1 з метою формування заданого складу екстрагованих речовин безпосередньо у процесі екстрагування.

Відокремлення місцели від твердої фази сировини після кожного триетапного екстрагування з формуванням незалежних фракцій після кожного етапу екстрагування забезпечує поетапне звільнення пор та капілярів оброблюваної сировини від продуктів екстракції кожного попереднього етапу для більш повного проникнення ОЕН углиб сировини через капілярно-пористу структуру останньої та розділення на фракції легколетких та легкоокисних екстрагованих речовин у їх нативному стані.

Відокремлення місцели від твердої фази сировини після другого та третього етапів екстрагування здійснюють з частковим вилученням з неї основного екстрагента-носія.

Поетапне змішуванні у середовищі ОЕН отриманих фракцій місцели мають необхідні фізико-хімічні властивості, що забезпечують формування цільового продукту, який характеризується необхідною однорідністю та більш високим вмістом екстрагованих речовин при розширенні їх гами і стабільності незалежно від складу первинної рослинної сировини.

Остаточне очищення цільового продукту від ОЕН шляхом барботування газоподібним азотом при температурі не вище 30 °С і тиску в межах (1×10^5-$1{,}5\times10^5$ Па) протягом 10-20 хвилин з наступним вакуумуванням до тиску в межах (4×10^{-1}-3×10^{-1} Па) і витримкою при цьому тиску протягом 10-15 хвилин.

Забезпечення виконання всього процесу екстракції при температурі не вище 30 °С.

В загальному вигляді спосіб отримання однорідних, стабільних ліпофільних комплексів з заданим нативним складом здійснюється наступним чином:

А) Підготовка сировини.

Б) Завантаження сировини щонайменше у один екстрактор.

В) Вакуумування об'ємів екстракційної установки.

Г) Експериментальну оптимізацію, для кожного виду сировини, параметрів окремих операцій триетапного екстрагування.

Д) Триетапне екстрагування, при оптимальних параметрах екстрагування та поетапному оброблюванні сировини ОЕН відповідно у газовій, рідкій фазах і у комбінації з масловмісним компонентом.

Е) Поетапне відокремлення місцели від твердої фази сировини з частковим вилученням з неї основного екстрагента-носія.

Ж) Поетапне формування цільового продукту у середовищі ОЕН.

З) Вилучення ОЕН з цільового продукту.

Для кращого розуміння суті корисної моделі та доказу її ефективності, після експериментального визначення для використання далі оптимальних для кожної оброблюваної сировини: швидкості подачі основного екстрагента-носія, оптимального тиску та оптимального терміну витримки сировини в середовищі газоподібного екстрагента, оптимального перепаду тисків на виході та на вході екстрактора протягом відповідного оптимального терміну, наведемо наступні приклади:

Приклад 1.

Заздалегідь приготовлену рослинну сировину - 20 кг подрібненого кофе сорту "Арабіка" з вмістом жиру 9-10 %, вологістю 10-11 %, і розміром частинок менше 0,5 мм - завантажують у два послідовно поєднані екстрактори по 10 кг у кожний. Вакуумують усі об'єми екстракційної установки, крім резервуара ОЕН, до тиску $3{,}5\times10^{-1}$ Па. При зазначеному тиску витримують

екстракційні об'єми протягом 30 хвилин, а інші - протягом 10 хвилин. За ОЕН використовують фреон - 134А.

На першому етапі екстрагування сировину обробляють газовою фазою (парою) фреону - 134А при швидкості його подачі в екстрактор $0,6\times10^4$ Па/хв. Після настання рівноваги у системі резервуар ОЕН - екстрактор подачу фреона - 134А припиняють і витримують сировину при усталеному тиску протягом 30 хвилин. Відокремлюють місцелу у вигляді ненасиченої пари від твердої фази сировини і направляють її у збірник-випарник, де зазначена пара конденсується. Відокремлення місцели здійснюють шляхом скидання тиску в системі екстрактор та збірник-випарник зі швидкістю 4×10^4 Па/хв.

На всіх наступних етапах екстрагування проводять проточну рідинну екстракцію з циркуляцією фреону - 134А по замкненій системі при перепаді тиску у системі резервуар ОЕН-екстрактор-збірник-випарник, тобто на вході та виході екстрактора, що дорівнює 1×10^5 Па.

На другому етапі екстрагування тверду фазу сировини обробляють рідкою фазою фреону - 134А при співвідношенні фреон - 134А: сировина як 3:1 протягом 90 хвилин. Відокремлюють місцелу від твердої фази сировини, і отриману фракцію направляють у збірник-випарник, де відбувається часткове формування цільового продукту шляхом її довільного змішання з попередньою фракцією першого етапу. Далі здійснюють часткове вилучення фреону - 134А.

У всіх випадках, передбачених даним способом, хладон 134А вилучають шляхом випаровування при нагріванні стінок відповідного збірника-випарника до температури не вище 30 °С з наступною конденсацією пари фреону - 134А у конденсаторі і поверненням його у систему циркуляції для повторного використання.

На третьому етапі екстрагування за додатковий екстрагент з заданими фізико-хімічними властивостями використовують олію зародків пшениці, яка є антиоксидантом, тобто біостабілізатором легкоокисних екстрагованих речовин. Тверду фазу сировини обробляють комбінованим екстрагентом при співвідношенні фреону - 134 А: біостабілізатор, як 10:1, а комбінований екстрагент:сировина як 1:1 протягом 20 хвилин. Далі відокремлюють місцелу від твердої фази сировини і отриману фракцію також направляють у збірник-випарник, де відбувається остаточне формування цільового продукту шляхом його довільного змішання з двома попередніми фракціями, отриманими на перших двох етапах.

Далі здійснюють вилучення фреону - 134А з отриманого цільового продукту та з твердої фази сировини. Остаточне очищення цільового продукту від фреону - 134А проводять шляхом барботування газоподібним азотом при температурі 22 °С і тиску 1×10^5 Па протягом 30 хвилин с наступним вакуумуванням до тиску 4×10^{-1} Па і витримці протягом 15 хвилин.

Увесь процес газорідинної екстракції проводять при температурі не вище 30 °С. Загальна тривалість зазначеного процесу не більше 180 хвилин.

Приклад 2.

Спосіб здійснюють за прикладом 1 з наступними змінами.

Відокремлення місцели від твердої фази сировини після перших двох етапів екстрагування здійснюють з формуванням незалежних першої і другої фракцій, направляючи кожну з них відповідно у перший та другий збірники-випарники.

Третій етап екстрагування проводять двічі. За додатковий екстрагент спочатку використовують персикову олію, а потім олію зародків пшениці. При цьому перша є невисихаючою олією, тобто біостабілізатором легколетких екстрагованих речовин, а друга біостабілізатором легкоокисних екстрагованих речовин.

У обох випадках тверду фазу сировини обробляють комбінованим екстрагентом при співвідношеннях хладон 134А: біостабілізатор, як 10:1, комбінований екстрагентхировина як 1:1 протягом 20 хвилин, а потім відокремлюють місцелу, отримуючи третю і четверту фракції.

Часткове формування цільового продукту здійснюють шляхом довільного змішування першої і третьої фракцій, направляючи останню у перший збірник-випарник, а також другої і четвертої фракцій, направляючи останню у другий збірник-випарник.

Остаточне формування цільового продукту проводять шляхом довільного змішування отриманих збірних фракцій у загальному збірнику-випарнику.

У результаті реалізації описаних прикладів виконання пропонованого способу отримують цільовий продукт у вигляді екстракту кофейної олії коричневого кольору з характерним органолептичним смаком і своєрідним приємним запахом. Вихід цільового продукту в прикладах 1 та 2 складав, відповідно 8,0 % та 8,2 % від маси повітряно-сухої сировини.

Для аналізу ефективності корисної моделі проведена порівняльна оцінка екстрактів кофейної олії, отриманих найбільш близьким відомим і пропонованим способами. При реалізації найбільш близького відомого способу за купажну олію використана суміш персикової

олії та олії зародків пшениці. Вихід цільового продукту складав 6,8 % від маси повітряно-сухої сировини.

Результати дослідження жирно-кислотного складу отриманих цільових продуктів наведені у табл. 1, а у табл. 2 наведені результати дослідження їх стабільності.

Як витікає з представлених даних, використання пропонованого способу дозволяє збільшити вихід екстрагованих речовин у порівнянні з найближчим аналогом навіть після проведення двох етапів екстрагування з наступним його зростом на третьому етапі. При цьому підвищується стабільність легколетких екстрагованих речовин та стабільність цільового продукту при його зберіганні. Крім цього, пропонований спосіб додатково забезпечує поетапне розширення гами екстрагованих речовин. При використанні за додатковий екстрагент олії зародків пшениці (приклад 1) розширюється гама екстрагованих структурних ліпідів (С16:1п9) (С24:0).

Таблиця 1

Жирно-кислотний склад отриманих цільових продуктів

№	Найменування кислоти	Відомий спосіб	Суміш після перших двох	Пропонований спосіб	
		Цільовий		Приклад 1 Цільовий	Приклад 2 Цільовий
1	Пальмітинова С 16:0	30,261	31,229	31,521	31,939
2	Пальмітолеїнова С16:1	-	0,101	0,113	0,121
3	Стеаринова С18:0	7,101	7,186	7,217	7,246
4	Олеїнова С18:1	8,971	9,069	9,145	9,729
5	Вахценова С18:	0,532	0,571	0,589	0,592
6	Гамма-ліноленова С18:3п6	-	-	0,191	0,203
7	Лінолева С18:2	46,471	47,432	47,563	48,234
8	Ліноленова С18:3п3	1,389	1,419	1,420	1,489
9	Арахінова С20:1	2,391	2,691	2,723	2,749
10	Газолеїнова С20:1	0,325	0,379	0,386	0,391
11	Газолеїнова С20:2	-	-	-	0,209
12	Бегенова С22:0	0,471	0,519	0,537	0,542
13	Бегенова С22:1	0,102	0,122	0,144	0,162
14	Лігноцеринова С24:0	-	0,248	0,250	0,251

Таблиця 2

Показники стабільність цільових продуктів

Досліджуваний зразок	Строк зберігання, місяців	Перекисне число, мг екв/кг	Кислотне число, мг КОН/г	Аромат, бал*
Відомий спосіб	0	9,0	2,4	4
	12	9,9	3.0	2
Пропонований спосіб				
Приклад 1	0	9,0	2,4	10
	12	9,0	2,4	6
Приклад 2	0	9,0	2,4	10
	12	9,0	2,4	10

Розширення гами біологічно активних ліпідів є особливо характерним для приклада 2, де використані два додаткових екстрагенти. Селективне вилучення окремих хімічних компонентів маслянистої сировини з наступною їх стабілізацією дозволяє суттєво підвищити біологічну цінність кінцевого цільового продукту.

Приклад 3.

Спосіб здійснюють за прикладом 2 з наступними змінами.

За рослинну сировину використовують 18 кг подрібнених ядер соняшника сорту "Ранок" з вмістом жиру 50 %, вологістю менше 7 % та розміром частинок менше 0,1 мм.

Для отримання заданого жирно-кислотного складу цільового продукту третій етап екстрагування проводять тричі. За додатковий екстрагент по черзі використовують три біодобавки, а саме льняну олію, олію зародків пшениці та гарбузову олію.

При заданому співвідношенні ПНЖК у цільовому продукті визначають масову долю кожної з біодобавок з урахуванням їх жирно-кислотного складу та жирно-кислотного складу місцели, отриманого після перших двох етапів екстрагування.

Вибирають зазначене співвідношення ПНЖК, а саме співвідношення.

Омега 6: Омега 3, яке дорівнює 9,3:1. З урахуванням жирно-кислотного складу, наведеного у табл. 3. Розрахункова масова доля згаданих біодобавок у цільовому продукті складає відповідно 10 %, 1,5 %, 1,5 % при наступному розрахунковому вмісті ненасичених жирних кислот: олеїнова (С18:1) - 17,2 %, лінолева (С18:2) - 64,4 %, Гамма-ліноленова (С18:3) - 6,9 %. Розрахунковий сумарний вміст ненасичених жирних кислот - 88,6 %, з них ПНЖК - 71,3 %.

Таблиця 3

Показники жирно-кислотного складу

Найменування ПНЖК	Вміст ПНЖК, %			
	Соняшникова олія	Лляна олія	Олія зародків пшениці	Гарбузова олія
Олеїнова	34	20-36	9,6-39	28-38
Лінолева	56	8,3-30	30-65	45-60
Гамма-ліноленова	0,2	30-67	2,5-18,2	5-8
Пальмітинова	6,8	1-3	7,1-8,5	10-17
Стеаринова	3,0	2-6	3,2-9,1	4-7

Тричі проводять третій етап екстрагування при співвідношенні хладон 134А: біодобавка як 20:1, послідовно використовуючи за біодобавки 1 кг льняної олії та по 0,15 кг олії зародків пшениці і гарбузової олії.

Часткове формування цільового продукту здійснюють шляхом послідовного довільного змішання третьої, четвертої та п'ятої фракцій, отриманих у результаті триразового повторення третього етапу екстрагування, з другою фракцією, послідовно направляючи зазначені фракції у другий збірник-випарник.

Остаточне формування цільового продукту здійснюють шляхом довільного змішання першої фракції з отриманою збірною фракцією у загальному збірнику-випарнику.

У результаті реалізації описаного прикладу виконання пропонованого способу отримують 10,1 кг складного функціонального продукту з гарними органолептичними показниками.

Дослідження жирно-кислотного складу отриманого цільового продукту методом рідинної хроматографії показало, що вміст ненасичених жирних кислот у різних трьох пробах цільового продукту складає 91 %, з них ПНЖК - 72 %, що добре узгоджується з розрахунковими даними та показує однорідність отриманого цільового продукту.

Технічним результатом, що досягається при використанні запропонованого способу, є збільшення виходу з рослинної сировини екстрагованих речовин при розширенні їх гами та можливості отримання зрідженими газами однорідних, стабільних ліпофільних комплексів з рослинної сировини з заданим нативним складом, а також екологічна безпечність відповідного виробництва.

Джерела інформації:

1. Патент № 997684, СРСР, МПК А61К 35/78, Спосіб виділення біологічно активних речовин з рослинної сировини/ Огілец М.В. та інш., Опублік. 23.08.1983 р., Бюл. № 7 - 6 с.

2. Патент № 34285, Україна, МПК С11В 1/10, В01D 11/02, Спосіб газорідинної екстракції рослинної сировини та пристрій для його здійснення./ Фомін В.Н., Параніч А.В., та інш., Опублік. 15.05.2002 р. Бюл. № 5 - 7 с.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання однорідних, стабільних ліпофільних комплексів з рослинної сировини, що включає: підготовку, завантаження сировини у екстрактор, вакуумування, триетапне екстрагування з поетапним обробленням сировини основним екстрагентом-носієм (ОЕН) у комбінації з масловмісним компонентом та вилучення екстрагента з цільового продукту, який **відрізняється** тим, що як основний екстрагент-носій використовується зріджений газ фреон R-134A при оптимальних параметрах екстрагування, відокремлення місцели від твердої фази сировини здійснюється після кожного етапу екстрагування, формування цільового продукту здійснюється поетапно у середовищі ОЕН, екстрагування на першому етапі виконують при оптимальній для сировини швидкості подачі ОЕН та подальшою витримкою сировини при оптимальному тиску у середовищі газоподібного екстрагента протягом оптимального часу, другий та третій етапи екстрагування для кожної обробленої сировини проводять при оптимальному перепаді тисків протягом оптимального терміну з додатковими екстрагентами (біостабілізатор, біодобавка).

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601