

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.05.1970 (P. 140 596)

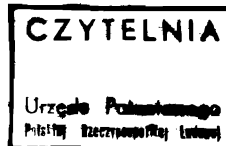
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1977

81318

Opis patentowy
przedrukowano ze względu
na zauważone błędy



MKP · A61k 15/04

Int. Cl.² · A61K 35/78

Twórcy wynalazku: Krystyna Karwowska, Jan Załęski, Konstanty Ziętkiewicz,
Maria Borkowska, Jerzy Kuszlik

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Przemysłu Fermentacyjnego,
Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania naturalnych preparatów karotenoidowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania naturalnych preparatów karotenoidowych stosowanych do barwienia i wzbogacania produktów spożywczych oraz do celów farmaceutycznych na drodze wydzielania z surowców naturalnych substancji karotenoidowych w postaci krystalicznej lub w roztworze tłuszczowym.

Dotychczas stosowane metody otrzymywania preparatów karotenoidowych polegają na ekstrakcji surowca lub koagulatu uzyskiwanego po długotrwałej kilku- do kilkunastodniowej obróbce technologicznej za pomocą alkoholu, benzenu, benzyny, chloroformu, eteru naftowego, dwusiarczku węgla, chlorku etylenu lub oleju jadalnego. Powyższe metody są kłopotliwe z uwagi na trudności z oddzieleniem od karotenoidów pozostałości przeważnie toksycznych rozpuszczalników, a uzyskiwane preparaty karotenoidowe wykazują niski stopień czystości oraz obniżoną trwałość w wyniku zmian spowodowanych długotrwałym działaniem temperatury i tlenu w procesie produkcyjnym. Jak wiadomo, karotenoidy tworzą grupę związków o własnościach zasadniczo różnych od innych typowych związków naturalnych. Mianowicie bardzo bliskie pokrewieństwo związków występujących przy karotenoidach powoduje poważne trudności rozdzielania ich, szczególnie jeżeli chodzi o ksantofile, przy czym zwłaszcza β -karoten wykazuje skłonność do utleniania się w procesie izolacji. Przy dotychczas stosowanych rozpuszczalnikach otrzymuje się zawsze formę bezpostaciową preparatu i zachodzi wtedy konieczność prowadzenia procesu rekrytalizacji w celu oddzielenia β -karotenu od wyekstrahowanych łącznie z nim pewnych ilości innych związków towarzyszących, jak na przykład: chlorofile, ksantofile itp., przy czym mimo tej dodatkowej operacji otrzymuje się preparat karotenu o zawartości czystego β -karotenu do 90%. Wydajność technologiczna opisanych metod nie przekracza 55%.

Celem wynalazku było uniknięcie powyższych wad i niedogodności, występujących w znanych metodach. Cel ten osiągnięto w sposobie, będącym przedmiotem niniejszego wynalazku, gdyż nieoczekiwanie okazało się, że dwuchlorodwufuorometan zastosowany jako środek ekstrakcyjny nie powoduje żadnych ubocznych reakcji w procesie wyodrębniania karotenoidów z substancji naturalnych, co zabezpiecza ich właściwą strukturę chemiczną, występującą w pierwotnym materiale naturalnym. Wyizolowane za pomocą dwuchlorodwufuorometanu karotenoidy po odparowaniu rozpuszczalnika krystalizują w postaci charakterystycznej dla czystych karotenoidów nie wymagając rekrytalizacji, czego nie zapewniają żadne znane metody. Zjawisko to dowodzi

szczególnej selektywności dwuchlorodwufuorometanu w stosunku do karotenoidów, która to właściwość nie była dotychczas znana, ani możliwa do przewidzenia jako oczywista. Karoten bowiem znajduje się w surowcu roślinnym w koagulacie z białkiem w postaci związków chemicznych tzw. witaproteidów, odznaczających się dużą trwałością, co stanowi podstawową trudność przy jego oddzielaniu.

Widma adsorpcji preparatu karotenoidowego, otrzymanego sposobem według wynalazku, wykazują około 99,9% czystości. Widma te wykazują również, że w sumie wyizolowanych krystalicznych karotenoidów β -karoten stanowi 95,6%, co zapewnia preparatowi wysoką wartość biologiczną, gdyż β -karoten posiada dwukrotnie wyższą aktywność biologiczną niż pozostałe dwa izomery to jest α i γ -karoten. Świadczy to o niespodziewanie zwiększonej zdolności wybiórczej dwuchlorodwufuorometanu w stosunku do β -karotenu. Ta wysoka zdolność dwuchlorodwufuorometanu rozluźniania połączeń karotenoidów z białkiem, a szczególnie β -karotenu pozwoliła przy odpowiednim doborze warunków technologicznych prowadzenia procesu ekstrakcji na uniknięcie rozkładu karotenu przez utlenianie i otrzymanie karotenu krystalicznego o wysokiej czystości i aktywności biologicznej. Wydajność technologiczna procesu według wynalazku wynosi około 90%.

Sposób według wynalazku polega na tym, rozdrobniony do średnicy cząsteczki poniżej 5 mm naturalny surowiec taki, jak na przykład marchew, jarzębina, rokitnik, drożdże, pleśń, poddaje się ekstrakcji ciełym dwuchlorodwufuorometanem pod ciśnieniem około 5 atm. Proces prowadzony jest w układzie zamkniętym, korzystnie w przeciwnym kierunku przez okres od 15 do 45 min. Po zakończeniu procesu dwuchlorodwufuorometan z zawartą w nim substancją wyekstrahowaną odprowadza się do odparowacza, gdzie rozpuszczalnik zostaje odparowany pod ciśnieniem atmosferycznym, a wydzielony w ten sposób preparat odprowadza się do odbieralnika. Gdy celem procesu jest otrzymanie preparatu tłuszczowego do odbieralnika preparatu wprowadza się uprzednio olej lub inny tłuszcz jadalny, natomiast gdy celem jest otrzymywanie krystalicznych preparatów karotenoidowych, o dużej trwałości bezpośrednio po odparowaniu rozpuszczalnika do odbieralnika wprowadza się gaz obojętny. Dwuchlorodwufuorometan jest następnie odprowadzany z odparowacza w postaci gazowej do skraplacza, gdzie ulega oziębieniu i skropleniu. Bardziej pełne wyekstrahowanie surowca, a jednocześnie lepszą ekonomikę procesu uzyskuje się, prowadząc proces ekstrakcji jednocześnie w kilku ekstraktorach ustawionych szeregowo w ten sposób, że stosując zasadę przeciwnych kierunków przepływu przez poszczególne partie surowca w komorach ekstrakcyjnych przepuszcza się w kolejności od ostatniego do pierwszego ekstraktora dwuchlorodwufuorometan o coraz większym stężeniu substancji wyekstrahowanych.

Sposób otrzymywania preparatów karotenoidowych według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

P r z y k ł a d I. Proces ekstrakcji przeprowadzano w przeciwnym kierunku pod ciśnieniem około 5 atm w trzech szeregowo ustawionych ekstraktorach. Ekstraktory napełniono rozdrobnioną do średnicy cząstki około 3 mm marchwią o zawartości 13,2 mg % karotenoidów w ilości 80 kg i dwuchlorodwufuorometanem w ilości 120 kg. Ekstrakcję w każdym ekstraktorze prowadzono po 15 minut przy ciągłym mieszaniu. Roztwór karotenoidów w dwuchlorodwufuorometanie po trzech ekstrakcjach przemieszczono do odparowacza, gdzie nastąpiło odparowanie rozpuszczalnika i rozpuszczenie karotenoidów w oleju uprzednio dodanym do zbiornika. W wyniku procesu uzyskano 28,5 g karotenoidów pozbawionych całkowicie substancji balastowych i rozpuszczalnika.

P r z y k ł a d II. 2 kg grzybni o zawartości 14,8 mg % karotenoidów umieszczono w ekstraktorze i po jego zamknięciu wprowadzono 3 kg dwuchlorodwufuorometanu pod ciśnieniem 5 atm, to jest ilość pozwalającą na całkowite zanurzenie grzybni. Proces ekstrakcji prowadzono 15 minut, przy stałym mieszaniu. Następnie rozpuszczalnik z zawartymi w nim karotenoidami przeprowadzono do odparowacza i poddano odparowaniu. Pozostające na dnie odparowacza karotenoidy przeprowadzono do odbieralnika pod osłoną azotu uzyskując preparat w postaci krystalicznej w ilości 2,6 g pozbawiony całkowicie substancji balastowych i rozpuszczalnika.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania naturalnych preparatów karotenoidowych metodą ekstrakcji surowca naturalnego, znamienny tym, że rozdrobniony surowiec naturalny poddaje się procesowi ekstrakcji za pomocą ciełego dwuchlorodwufuorometanu pod ciśnieniem około 5 atmosfer.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że proces prowadzi się w układzie zamkniętym, korzystnie w przeciwnym kierunku jednocześnie w kilku ustawionych szeregowo ekstraktorach.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu otrzymania stabilnego preparatu tłuszczowego wprowadza się uprzednio do odbieralnika preparatu olej lub inny tłuszcz jadalny.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu otrzymania krystalicznego preparatu bezpośrednio po odparowaniu rozpuszczalnika wprowadza się do odbieralnika gaz obojętny.