



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259440
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
A 23 J 7/33

(22) Přihlášeno 01 12 86
(21) (PV 8759-86.Z)

(40) Zveřejněno 15 02 88

(45) Vydáno 15 03 89

(75)

Autor vynálezu

SEDLÁČEK JIŘÍ ing. CSc., RANNÝ MOJMÍR ing. CSc.,
HRDINA PAVEL ing. CSc., PRAHA, NOVÁK JAN ing. CSc., RAKOVNÍK

(54) Fosfolipidové koncentráty a způsob jejich výroby

1

2

Řešení se týká fosfolipidových koncentrátů obsahujících 60 až 99 % hmot. solí fosfatových, bis(diacylglycerol)fosforečných kyselin a jejich lysoderivátů a způsobu výroby těchto koncentrátů. Připravují se extrakcí neutrálních produktů fosforylace parciálních acylglycerolů vodnými roztoky methanolu, ethanolu nebo ternární směsí methanol-ethanol-voda. Poměr jednotlivých fosfolipidů se dá ovlivnit složením extrakčního činidla. Získané fosfolipidové koncentráty se sníženým obsahem balastních látek je možné použít jako antioxidanty a stabilizátory pro oleje a tuky s obsahem nenasyčených mastných kyselin.

Vynález se týká fosfolipidových koncentrátů s nízkým obsahem neutrálních lipidů a způsobu jejich výroby jedno- nebo více-
stupňovou extrakcí neutralizovaných produktů fosforylace parciálních acylglycerolů.

Soli fosfatidových kyselin se vyrábějí fosforylací směsí parciálních acylglycerolů buď oxidem fosforečným předem dispergovaným v triacylglycerolech nasycených mastných kyselin (čs. AO 203 421) anebo disperzí metafosforečných a polyfosforečných kyselin připravenou „in situ“ ve fosforylované surovině a následující neutralizací příslušnou bází, jako je například plynný amoniak, hydroxid vápenatý nebo báze aminokyselin. Takové produkty obsahují vedle požadovaných solí fosfatidových a bis(diacylglycerol)fosforečných kyselin a zpravidla malého množství nezreagovaných diacylglycerolů ještě neutrální triacylglyceroly, kterých je v optimálním případě kolem 35, často však až 50 % hmot. Navíc dochází ke zhoršení senzorických vlastností těchto triacylglycerolů a to se odráží ve zhoršené jakosti výsledné směsi fosfolipidů a neutrálních lipidů, takže finální produkty lze použít pro potravinářské účely pouze v malých množstvích, aby nedošlo ke zhoršení barvy nebo chuti. Další nežádoucí složkou produktů fosforylace jsou glycerolfosfáty vznikající fosforylací glycerolu, ať již přítomného v surovině nebo produkovaného vedlejšími disproportionačními reakcemi a anorganické fosfáty vzniklé neutralizací degradačních reziduí fosforylačních činidel. Uvedené nežádoucí složky jednak snižují obsah fosfolipidů v produktu, jednak zhoršují jeho aplikační vlastnosti. Snižují jejich obsahu úpravou surovin nebo modifikací fosforylačních postupů však není možné a schůdná zůstává pouze rafinace neutrálních produktů fosforylace.

Tyto nevýhody nemají fosfolipidové koncentráty vyrobené postupem podle vynálezu, obsahující 60 až 99 % hmot. solí fosfatidových kyselin, bis(diacylglycerol)-fosforečných kyselin a jejich lysoderivátů s molárním poměrem mono- a diesterů kyseliny trihydrogenfosforečné v rozmezí 1 : 1 až 20 : 1, dále 0,1 až 10 % hmot. parciálních acylglycerolů s 8 až 24 atomy uhlíku v acylovém řetězci, 0,1 až 10 % hmot. volné mastné kyseliny a zbytek do 100 % hmot. tvoří triacylglyceroly. Přípravují se extrakcí neutrálních produktů fosforylace technické směsi parciálních acylglycerolů s 8 až 24 atomy uhlíku v acylovém řetězci 1 až 30%ními (hmot.) roztoky vody v methanolu nebo ethanolu nebo stejně koncentrovanými roztoky vody v binární směsi methanol-ethanol, ve které jsou oba alkoholy zastoupeny v hmotnostním poměru 9 : 1 až 1 : 9.

Složení extrakčního činidla a jeho poměr k extrahované surovině ovlivňuje složení a výtěžek extraktu. Se vzrůstající koncentrací vody v činidle klesá rozpustnost triacylgly-

cerolů a stoupá podíl žadoucích solí fosfatidových kyselin v extraktu. Výtěžek extrakce klesá se vzrůstající polaritou extrakčního činidla. Velmi výhodné je, že při postupu podle vynálezu se dá skladba fosfolipidové části produktu ovlivnit složením činidla — s jeho vzrůstající polaritou stoupá podíl monoesterů kyseliny trihydrogenfosforečné, takže jejich požadovaný poměr k diesterům ve finálním výrobku se zajistí určitým složením extrakčního činidla. Jednostupňová extrakce se používá tehdy, obsahuje-li výchozí surovina menší množství fosfolipidů. Pro dokonalejší zhodnocení suroviny s vyšším obsahem fosfolipidů se s výhodou používá více-
stupňová extrakce. Poměr extrakčního činidla k substrátu se volí větší než 5 : 1, ale zpravidla ne větší než 15 : 1 a extrakce se realizují při 15 až 45 °C.

Jedním z vhodných způsobů pro separaci použitých rozpouštědel od získávaných fosfolipidových koncentrátů je jejich destilace na filmové odparce za sníženého tlaku tak, aby teplota při destilaci nepřesáhla 80 °C. Produkt se tak získává jako světležlutá viskózní kapalina. Při výrobě vysokoprocenních koncentrátů (s obsahem nad 85 % hmot. fosfolipidů) je výhodné upravit reologické vlastnosti produktu přidávkou rafinovaného rostlinného oleje přímo do odpařované směsi. Zamezí se tak ulpívání fosfolipidového koncentráty ve filmové odparce a usnadní se další manipulace včetně dávkování při aplikacích.

Postup výroby a složení fosfolipidových koncentrátů podle vynálezu jsou patrné z následujících příkladů 1 až 5.

Příklad 1

Do reaktoru o objemu 5,5 m³ se načerpá 550 kg produktu fosforylace parciálních acylglycerolů připravených z řepkového oleje.

Produkt obsahuje:

40,0 % hmot. triacylglycerolů,

2,1 % hmot. amonných solí mastných kyselin,

5,1 % hmot. diacylglycerolů,

50,4 % hmot. amonných solí fosfatidových kyselin, ve kterých byl poměr mono- a diesterů kyseliny trihydrogenfosforečné 3 : 1,

1,4 % hmot. amonných solí glycerolfosforečných kyselin,

1,0 % hmot. anorganických fosfátů.

Příčerpá se 3 600 kg 90%ního (hmot.) vodného ethanolu a obsah reaktoru se míchá

při teplotě 21,5 °C 1 hodinu vrtulovým míchadlem a cirkulací směsí obtokem. Po separační fázi, která trvá 1 hodinu, se vrchní ethanolová fáze přečerpá do zásobní nádrže a ke zbývajícím směsí lipidů se přečerpá dalších 3 600 kg 90%ního (hmot.) ethanolu. Obsah reaktoru se míchá 1 hodinu při 21,5 °C stejným způsobem jako v předcházejícím kroku a po 1 hodinové sedimentaci při téže teplotě se vrchní ethanolová fáze opět přečerpá do zásobní nádrže. Spojené ethanolové roztoky se zahustí atmosférickou destilací při 80 °C na cca 1/3 objemu a z takto získané směsi se zbytek ethanolu a vody oddestiluje na filmové odparce při teplotě 70 stupňů Celsia a tlaku 6,6 kPa.

Získá se světležlutá viskózní kapalina (201 kg) obsahující:

- 6,8 % hmot. triacylglycerolů,
- 2,3 % hmot. amonné soli mastné kyseliny,
- 10,0 % hmot. diacylglycerolů,
- 80,9 % hmot. fosfolipidů s poměrem mono- a diesterů kyseliny trihydrogenfosforečné 4,6 : 1,0.

Produkt neobsahuje soli glycerolfosforečných kyselin, ani anorganické fosfáty. Tento fosfolipidový koncentrát se použil jako antioxidant a stabilizátor pokrmových tuků a rostlinných jedlých olejů.

Příklad 2

Do reaktoru o objemu 5,5 m³ se načerpá 550 kg neutrálního produktu fosforylace parciálních acylglycerolů (na bázi řepkového oleje s nízkým obsahem kyseliny erukové) o složení:

- 27,4 % hmot. triacylglycerolů,
- 0,1 % hmot. amonných solí mastných kyselin,
- 0,7 % hmot. diacylglycerolů,
- 1,1 % hmot. amonných solí glycerolfosforečných kyselin,
- 70,7 % hmot. amonných solí fosfatidových kyselin s poměrem mono- a diesterů kyseliny trihydrogenfosforečné 4 : 1.

K surovině se přečerpá 3 600 kg 90%ního (hmot.) vodného ethanolu a vzniklá směs se míchá při 20 °C 1 hodinu vrtulovým míchadlem a cirkulací obtokem. Po sedimentaci trvající 1 hodinu se vrchní ethanolová vrstva přečerpá do zásobní nádrže a zbytek v reaktoru se ještě dvakrát extrahuje za stejných podmínek stejným množstvím 90%ního (hmot.) ethanolu při 20 °C. Ze spojených tří ethanolových roztoků se oddestiluje cca 75

procent extrakčního činidla ve formě azeotropní směsi ethanol-voda atmosférickou destilací a zbytek rozpouštědla se oddestiluje na filmové odparce při teplotě 70 °C a tlaku 6,4 až 5,8 kPa. Získá se 241 kg světležluté čiré a velmi viskózní kapaliny o složení:

- 9,5 % hmot. triacylglycerolů,
- 1,4 % hmot. mastné kyseliny,
- 3,1 % hmot. diacylglycerolů,
- 86,0 % hmot. amonných solí fosfatidových kyselin s poměrem mono- a diesterů kyseliny trihydrogenfosforečné 6 : 1.

Produkt neobsahuje soli glycerolfosforečných kyselin. Část produktu byla použita jako antioxidant do krmných směsí pro časný odchov selat (ČOS 1, ČOS 2) a pro časný odchov jehňat (ČOJ). Druhá část byla použita jako zlepšující přísada při výrobě trvanlivého pečiva.

Příklad 3

Do homogenizátoru o objemu 2,4 m³, který má zabudované tři nezávislé míchací systémy, se načerpá 225 kg neutrálního produktu fosforylace parciálních acylglycerolů (na bázi slunečnicového oleje) o složení:

- 43,1 % hmot. triacylglycerolů,
- 0,9 % hmot. amonných solí mastných kyselin,
- 4,5 % hmot. diacylglycerolů,
- 1,5 % hmot. amonných glycerolfosfátů,
- 1,1 % hmot. anorganických fosfátů,
- 48,9 % hmot. amonných solí fosfatidových kyselin s molárním poměrem mono- a diesterů kyseliny trihydrogenfosforečné 2 : 1.

Po přečerpání 1 460 kg 10%ního (hmot.) roztoku vody v methanolu se obsah homogenizátoru intenzivně míchá současně všemi míchadly 25 minut při 23 °C. Po 1 hodině sedimentace se vrchní alkoholová fáze přečerpá do zásobní nádrže a spodní lipidová fáze se extrahuje dalších 25 minut stejným množstvím stejného činidla za zachování všech podmínek jako v kroku 1. Spojené methanolové roztoky obsahovaly podle TLC-FID analýzy 95 % hmot. solí fosfatidových kyselin a proto se přidá při destilaci rozpouštědel na filmové odparce přímo do odpařované směsi 15 kg rafinovaného slunečnicového oleje. Tímto postupem se získá 71 kg světležluté, čiré a poměrně málo viskózní kapaliny o složení:

22,8 % hmot. triacylglycerolů,

0,8 % hmot. amonných solí mastných kyselin,

1,6 % hmot. diacylglycerolů,

74,8 % hmot. amonných solí fosfatidových kyselin s molárním poměrem mono- a diesterů kyseliny trihydrogenfosforečné 19,2 : 1,0.

V této směsi nebyly nalezeny ani glycerolfosfáty, ani anorganické fosfáty.

10 kg finálního produktu bylo použito pro přípravu proteofosfolipidů určených pro enterální výživu. Zbytek produktu byl použit jako biologicky aktivní složka přípravků pro prevenci a terapii chorob krevního oběhu.

Příklad 4

K 550 kg suroviny stejného složení jako v příkladu 3 se do reaktoru o objemu 5,5 m³ přičerpá 3 600 kg 70%ního (hmot.) vodného ethanolu. Obsah reaktoru se míchá 90 minut vrtulovým míchadlem a cirkulací obtokem při 23 °C a potom se ponechá 60 minut sedimentovat. TLC-FID analýzou bylo zjištěno, že lipidy v přečerpaném alkoholovém roztoku byly tvořeny 98,5 % hmot. solí fosfatidových kyselin a pouze 1,5 % hmot. acylglycerolů. Proto se při odpařování rozpouštědel na filmové odparce (při 70 °C a tlaku 5,8 až 5 kPa) přidá k odpařovanému roztoku 20 kg rafinovaného slunečnicového oleje. Získá se fosfolipidový koncentrát o složení:

23,7 % hmot. triacylglycerolů,

0,3 % hmot. mastné kyseliny,

0,4 % hmot. diacylglycerolů,

75,6 % hmot. amonných solí fosfatidových kyselin s molárním poměrem mono- a diesterů kyseliny trihydrogenfosforečné 20 : 1.

Fosfolipidový koncentrát, ve kterém nebyly zjištěny glycerolfosfáty ani anorganické fosfáty, byl použit jako biologicky aktivní přísada do kosmetických emulzí.

Příklad 5

V homogenizátoru o objemu 2,4 m³ se při 21 °C, za chodu všech tří míchadel, míchá 30 minut 220 kg stejné suroviny jako v příkladu 1 se 1 450 kg ternární směsí 70 % hmot. ethanolu, 10 % hmot. methanolu a 20 % hmot. vozy. Potom se obsah reaktoru ponechá 1 hodinu sedimentovat a vrchní alkoholová vrstva se přečerpá do zásobní nádrže. Odpařením rozpouštědel na filmové odparce při 75 °C a tlaku 6,4 až 5,6 kPa se získá žlutá, velmi viskózní kapalina, která je tekutá pouze za teplot nad 65 °C. Získaný fosfolipidový koncentrát obsahuje:

1,2 % hmot. triacylglycerolů,

1,1 % hmot. mastných kyselin,

2,7 % hmot. diacylglycerolů,

95,0 % hmot. solí fosfatidových kyselin s molárním poměrem mono- a diesterů kyseliny trihydrogenfosforečné 17,8 : 1.

V produktu, jehož hmotnost byla 40,5 kg, nebyly zjištěny ani soli glycerolfosforečných kyselin, ani anorganické fosfáty. Koncentrát byl použit jako antioxidant v potravinářských výrobcích, obsahujících tuky s nenasycenými mastnými kyselinami.

Fosfolipidové koncentráty podle vynálezu je možno použít jako antioxidanty a stabilizátory pro potravinářské výrobky a krmivářské směsi jako netoxické emulgátory a biologicky aktivní látky a přísady v potravinářském průmyslu, kosmetice a pro výrobu komplexních sloučenin fosfolipidů s aminokyselinami a bílkovinami.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fosfolipidové koncentráty s obsahem neutrálních lipidů, vyznačené tím, že obsahují 60 až 99 % hmot. solí fosfatidových, bis(diacylglycerol)fosforečných kyselin a jejich lysoderivátů s molárním poměrem mono- a diesterů kyseliny trihydrogenfosforečné v rozmezí 1 : 1 až 20 : 1, dále 0,1 až 10 % hmot. parciálních acylglycerolů s 8 až 24 atomy uhlíku v acylovém řetězci, 0,1 až 10 % hmot. volné mastné kyseliny a zbytek do 100 % hmot. triacylglycerolů s 8 až 24 atomy uhlíku v acylovém řetězci.

2. Způsob výroby fosfolipidových koncentrátů podle bodu 1 získaných jedno- nebo víceetapňovou extrakcí, vyznačený tím, že se na neutrální produkt fosforylace parciálních acylglycerolů působí hmotnostně 1 až 30%ním roztokem vody v methanolu nebo ethanolu nebo v jejich binárních směsích v hmotnostním poměru 1 : 9 až 9 : 1 s následným oddestilováním rozpouštědla při teplotě do 80 °C.