



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

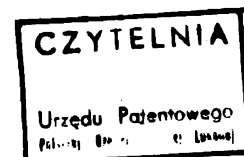
Int. Cl.³ C09B 61/00

Zgłoszono: 12.05.80 (P. 224196)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.81

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1983



Twórcy wynalazku: Danuta Kihl, Eugeniusz Gajos

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego,
Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania naturalnego barwnika karotenoidowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania naturalnego barwnika karotenoidowego używanego do barwienia produktów w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym.

Barwniki karotenoidowe, które są stosowane w przemyśle spożywczym to głównie annato, szafran, kurkumina oraz — karoten. Zostały one uznane przez Komitet Ekspertów FAO/WHO w 1964 roku jako nieszkodliwe dla zdrowia.

Barwniki karotenoidowe, przede wszystkim roślinne wyodrębnia się metodami ekstrakcyjnymi i przy czym najczęściej do ekstrakcji stosuje się oleje.

Annato jest to seria barwników żółtych otrzymanych z rośliny tropikalnej *Bixa orellana*. Substancją barwną jest biksyna rozpuszczalna w olejach oraz norbiksyna rozpuszczalna w wodzie. Annato stosuje się do barwienia margaryny, masła, produktów piekarniczych, olejów spożywczych i serów.

Szafran jest barwnikiem żółtym otrzymanym z rośliny *Crocus sativus*, a jego głównym karotenoidem jest krocetyna. Barwnik ten znalazł zastosowanie w barwieniu przetworów mięsnych, koncentratów spożywczych oraz serów.

Kurkumina otrzymywana jest z kłącza rośliny *Curcuma longa*.

Oleoryzyna jest ekstraktem olejowym papryki czerwonej, zawierającym około pięćdziesięciu barwników. Służy do barwienia produktów w przemyśle mięsnym.

Karoten jest to olejowy preparat w formie emulsji olejowej w wodzie zawierający 2% czystego — karotenu, wyodrębniony z marchwi, owoców cytrusowych i pomidorów.

Wymienione barwniki przydatne są przede wszystkim do barwienia produktów tłuszczowych, ponieważ stosowanie w przemyśle spożywczym syntetycznych barwników rozpuszczalnych w tłuszczach jest zakazane.

Wadą znanych sposobów otrzymywania barwników karotenoidowych jest wysoki koszt produkcji związany ze stosowaniem wartościowych surowców, które mogą być stosowane do innych celów.

Sposób otrzymywania naturalnego barwnika karoteinowego według wynalazku polega na tym, że jako źródła barwników karotenoidowych używa się odpady powstające po odłuszczeniu i

oczyszczeniu mięsa kryla. W wyniku doświadczeń ustalono, że zastosowanie znanych metod ekstrakcji barwników w odniesieniu do kryla antarktycznego pozwala uzyskać ekstrakt o nieprzyjemnym rybnym zapachu. Przyczyną tego jest prawdopodobnie ekstrahowanie również utlenionych tłuszczów. W celu wyeliminowania tej niedogodności odpady pozostające po odłuszczeniu i oczyszczeniu mięsa kryla antarktycznego rozdrabnia się i poddaje ekstrakcji acetonem w stosunku objętościowym 1 : 1 w atmosferze gazu obojętnego, a następnie aceton z barwnikiem poddaje się ekstrakcji eterem naftowym w proporcji 1 : 1. Całość przemyciwa się wodą w celu usunięcia acetonu i z kolei hydrolizuje się związki tłuszczowe za pomocą zasady. Po kolejnym przemyciu wodą ekstrakt eterowy oziębia się do temperatury około 263 K, co pozwala wymrozić pozostałe ilości tłuszczu i odwirowuje niezhydrolizowane związki tłuszczowe. Oczyszczony ekstrakt barwnika suszy się pod próżnią jednocześnie doprowadzając olej jadalny. Tak przygotowany olejowy ekstrakt barwnika pozwala na jego zastosowanie w przemyśle spożywczym jako substancji barwiącej np. margaryny, wędlin, lodów itp.

Sposób według wynalazku umożliwia wykorzystanie surowca odpadowego do produkcji poszukiwanego barwnika i charakteryzuje się niższymi kosztami produkcji w porównaniu ze znanymi metodami otrzymywania barwników karotenoidowych.

Przykład. Materiałem w prowadzonych badaniach były odpady powstałe przy odłuszczeniu kryla antarktycznego metodą znaną z polskiego opisu patentowego nr 110 567. 100 g tak otrzymanego odpadu rozdrabniano w homogenizatorze laboratoryjnym w ciągu 10 minut przy 3000 obrotów na minutę. Rozdrobniony materiał poddano trzykrotnej ekstrakcji acetonem w stosunku objętościowym 1 : 1 w ciągu 24 godzin w atmosferze azotu. Poszczególne ekstrakty otrzymane po przesączeniu w próżni łączono, a następnie rozcieńczono eterem naftowym w proporcji 1 : 1.

Rozcieńczony ekstrakt przemycano wodą destylowaną aż do usunięcia acetonu oraz związków rozpuszczalnych w wodzie. Do przemycania używano urządzenia, w którym przepuszczano przez ekstrakt około 2 dm³ wody destylowanej z regulowaną szybkością przepływu 1 kropla na sekundę. Znajdujące się w ekstrakcie tłuszcze usunięto zmydlając je 6% roztworem wodorotlenkiem potasu w etanolu w ciągu 12 godzin w ciemności i w atmosferze azotu. Po zmydleniu usunięto z ekstraktu zmydlone związki oraz zasadę potasową wodą destylowaną. Niezmydlone tłuszcze wytrącono z roztworu eterowego w temperaturze 263 K w ciągu 12 godzin po czym odwirowano ekstrakt w ciągu 15 minut przy 3000 obr./min. Odwirowany ekstrakt osuszano 1 godzinę bezwodnym siarczanem sodu, stosując około 3 g/100 cm³ ekstraktu. Następnie odparowano eter w wyparce próżniowej w temperaturze 333.14 K wprowadzając równocześnie do kolby destylacyjnej 250 cm³ oleju jadalnego.

Uzyskano 0,225 g suchego barwnika, który tworzył jednolity roztwór olejowy i miał kolor pomarańczowo-czerwony oraz neutralny zapach.

W celu identyfikacji i chemicznej charakterystyki uzyskanego barwnika karotenoidowego posługiwano się metodami chromatografii kolumnowej i ciężkobarstwowej. Stwierdzono, że dominującymi ilościowo karotenoidowymi są astaksantyna i jej pochodne (astaksantyna i ester astaksantyny) oraz kryptoksantyna.

Otrzymany produkt zastosowano do barwienia margaryny dodając go w ilości 0,228 mg na 100 g niebarwionej margaryny. Margaryna barwiona w ten sposób uzyskała bardzo dobrą ocenę organoleptyczną oraz zgodne z normami jakościowymi wskaźniki fizyko-chemiczne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania naturalnego barwnika karotenoidowego na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi, **znamienny tym**, że jako źródło barwników karotenoidowych stosuje się odpady pozostające po odłuszczeniu i oczyszczaniu mięsa kryla antarktycznego, które rozdrabnia się, poddaje ekstrakcji acetonem w stosunku objętościowym 1 : 1 w atmosferze gazu obojętnego, a następnie aceton z barwnikiem poddaje się ekstrakcji eterem naftowym w proporcji 1 : 1, który z kolei przemyciwa się wodą w celu usunięcia acetonu, hydrolizuje związki tłuszczowe zasadą, a po kolejnym przemyciu wodą oziębia do temperatury około 263 K i odwirowuje niezhydrolizowane tłuszcze.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oczyszczony ekstrakt barwnika suszy się pod próżnią przy jednoczesnym doprowadzeniu oleju jadalnego.