



(19) **UA** (11) **73 471** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 08B 37/06, A 23L 1/0524**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2000095566, 29.11.1999

(24) Дата начала действия патента: 15.08.2005

(30) Приоритет: 28.12.1998 US 09/224,116

(46) Дата публикации: 15.08.2005

(86) Заявка PCT:
PCT/US99/27908, 19991129

(72) Изобретатель:

Джой Доналд, US,
Лужио Гари, US,
Содерберг Йорген, DK,
Тайтельбаум Морис, US

(73) Патентовладелец:

ХЕКЬЮЛИЗ ИНКОПЕРЕЙТИД, US

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАЗДЕЛЕННЫХ НА ФРАКЦИИ ПЕКТИНОВЫХ ПРОДУКТОВ

(57) Реферат:

Способ предусматривает двухстадийную экстракционную обработку растительного материала, которую осуществляют путем введения его во взаимодействие со слабокислым раствором при температуре и на протяжении периода времени, достаточных для удаления невосприимчивой к кальцию пектиновой фракции, отделение экстракционной жидкости от растительного материала и введение выделенного растительного материала во взаимодействие из

сильнокислым раствором при температуре и на протяжении периода времени, достаточных для удаления восприимчивой к кальцию пектиновой фракции.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2005, N 8, 15.08.2005. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

UA 73471 C2

UA 73471 C2



(19) **UA** (11) **73 471** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08B 37/06, A 23L 1/0524**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2000095566, 29.11.1999
(24) Effective date for property rights: 15.08.2005
(30) Priority: 28.12.1998 US 09/224,116
(46) Publication date: 15.08.2005
(86) PCT application:
PCT/US99/27908, 19991129

(72) Inventor:
Joye Donald, US,
Luzio Gary, US,
Soederberg Joergen, DK,
Taytelbaum Maurits, US
(73) Proprietor:
HERCULES INCORPORATED, US

(54) **A PROCESS FOR PRODUCING PECTIN PRODUCTS SEPARATED INTO FRACTIONS**

(57) Abstract:

A process is described for producing fractionated pectin from vegetable source starting material. The process comprises a two-step extraction of the vegetable material by first contacting it with a weakly acidic solution at a temperature and for a time to sufficiently remove a non-calcium sensitive pectin fraction, separating the extract juice from the vegetable matter, and contacting the separated vegetable

matter with a stronger acid solution at a temperature and for a time sufficient to remove a calcium sensitive pectin fraction.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2005, N 8, 15.08.2005. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 7 3 4 7 1 C 2

U A 7 3 4 7 1 C 2



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **73 471** ⁽¹³⁾ **C2**
(51)МПК ⁷ **C 08B 37/06, A 23L 1/0524**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2000095566, 29.11.1999

(24) Дата набуття чинності: 15.08.2005

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 28.12.1998 US 09/224,116

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.08.2005

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
РСТ/US99/27908, 19991129

(72) Винахідник(и):

Джой Доналд , US,
Лужіо Гарі , US,
Содерберг Йорген , DK,
Тайтельбаум Моріс , US

(73) Власник(и):

ХЕКЬЮЛІЗ ІНКОПЕРЕЙТІД, US

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ РОЗДІЛЕНИХ НА ФРАКЦІЇ ПЕКТИНОВИХ ПРОДУКТІВ

(57) Реферат:

Спосіб передбачає двостадійне екстракційне оброблення рослинного матеріалу, що здійснюють шляхом введення його у взаємодію зі слабкокислим розчином при температурі і протягом періоду часу, достатніх для видалення нечутливої до кальцію пектинової фракції, відокремлення

екстракційної рідини від рослинного матеріалу та уведення виділеного рослинного матеріалу у взаємодію із сильнокислим розчином при температурі і протягом періоду часу, достатніх для видалення чутливої до кальцію пектинової фракції.

U A 7 3 4 7 1 C 2

U A 7 3 4 7 1 C 2

Опис винаходу

Даний винахід стосується способу екстракції розділених на фракції пектинових композицій безпосередньо з рослинного вихідного матеріалу, в якому пектин знаходиться у зв'язаному стані.

У даній області техніки існує безліч способів екстракції пектину, продукти якої знаходять саме різноманітне застосування. Типова технологія одержання пектину включає стадії:

- (1) водної екстракції з рослинного вихідного матеріалу,
- (2) очищення рідкого екстракту й
- (3) виділення екстрагованого пектину з цієї рідини.

У ході процесів кислотної екстракції пектину рослинний матеріал, як правило, обробляють розведеними кислотами, такими, як азотна, сірчана, соляна та інші мінеральні й органічні кислоти, при дещо підвищеній температурі (конкретніше 70-90°C) з видаленням пектину з целюлозних компонентів рослинного вихідного матеріалу. Зазвичай використовуваними рослинними вихідними матеріалами є шкірка цитрусових, що залишається після готування соку, і яблучні вичавки, відходи від готування яблучного соку й сидру. Екстракцію здійснюють за таких умов, що уможливають переведення основної частини молекул пектину, що міститься в рослинному вихідному матеріалі, із клітинної оболонки останнього в екстракційне середовище.

По завершенні стадії кислотної екстракції залишається суміш твердого рослинного матеріалу й рідини з умістом пектину. Далі цю суміш розділяють методом фільтрування, центрифугування або здійснюючи інші стадії поділу, відомі фахівцям у даній галузі техніки. Пиріг із мокрих твердих залишків можна піддавати повторній екстракції або нейтралізувати й поставляти на ринок як корм для великої рогатої худоби. Повторні екстракції проводяться на іншій стадії або в багатостадійних або протитечійних екстракторах безперервної дії, відомих у даній галузі техніки. З метою осадження пектину екстракційну рідину обробляють, додаючи відповідний спирт. Завдяки цьому пектин стає в утвореній суміші спирту з водою нерозчинним. Нерозчинний пектин виділяють із суміші спирт/вода такими методами, як фільтрування, центрифугування тощо. Одержаний пектиновий пиріг сушать і подрібнюють до досягнення бажаного розміру частинок.

Одержувані в промисловому масштабі пектини складаються, головним чином, із ланцюгів полігалактуронової кислоти, в яких можна знайти рамнозу. До рамнозних кілець можуть приєднуватися нейтральні цукри. Для того щоб пектини технічного типу можна було кваліфікувати як пектин, принаймні 65% беззольного сухого матеріалу повинна складати ангідрогалактуронова кислота. У природному стані кільця галактуронової кислоти в пектині частково етерифікуються метиловим спиртом. Згідно з договором, пектини з більш ніж 50%-вим умістом карбоксильних груп, етерифікованих метиловим спиртом, називають високометоксилованими пектинами, тоді як пектини, що містять менше ніж 50% таких груп, є низькометоксилованими пектинами.

Екстракт, що одержують у ході технологічного процесу, здійснюваного в промисловому масштабі, складається з молекул, які за рН, при температурі й тривалості екстракції є розчинними. Цей екстракт складається із суміші молекул, що відрізняються одна від одної за молекулярною масою, розподілом за молекулярними масами та ступенем етерифікації. У більшості випадків екстракт складається з високометоксилованих пектинів. Щоб одержати низькометоксиловані пектини, необхідно провести додаткове оброблення екстракту, що уможливить подальшу деетерифікацію молекули.

Ті чи інші властивості цих високометоксилованих пектинів значною мірою залежать від конкретного складу суміші конфігурацій молекул, що містяться у виділеному пектині. Виробник пектину має можливість лише деякою мірою регулювати склад цієї суміші молекул, використовуючи ті чи інші вихідні матеріали та за тих чи інших умов здійснюючи екстракцію. З цієї причини властивості пектину широко варіюють залежно від екстракту й виробника, що викликає необхідність стандартизації властивостей. Її можна досягти, якщо змішати різноманітні екстракти й розвести їх придатним розріджувачем, таким, як цукор, декстроза, фруктоза тощо, але, слід зауважити, що цей технічний прийом ще більше обмежить можливість регулювання конкретних властивостей пектину.

Для фахівців у даній галузі техніки високометоксилований пектин не є чітко визначеною речовиною. Фактично він являє собою складну суміш пектинових речовин різноманітних типів. Високометоксиловані пектини окремих типів можуть мати дуже корисні властивості. Один із бажаних за функціональними показниками різновидів високометоксилованих пектинів характеризується чутливістю до будь-яких концентрацій полівалентних катіонів, таких, як кальцієві іони. У даному описі чутливість до присутності кальцієвого іона називається кальцієвою чутливістю. Фахівцям у даній галузі техніки відомо, що кальцієва чутливість є також чітким показником чутливості до інших полівалентних катіонів.

Екстраговані в промислових умовах високометоксиловані пектини включають суміш як чутливих, так і нечутливих до кальцію пектинів.

В [US №5567462] описано спосіб виготовлення пектоцелюлозної композиції з рослинного вихідного матеріалу з умістом пектину шляхом оброблення подрібненої шкірки цитрусових підкисленим водним розчином для солюбілізації пектину. Далі, регулюючи рН розчину, пектин, що знаходиться в целюлозному міжклітинному матеріалі шкірки цитрусових, виділяють і сушать. Одержаний пектоцелюлозний продукт додають у харчові та інші продукти.

У міжнародній публікації [№PCT/WO 97/03574] описано спосіб, при здійсненні якого високоєфірний пектиновий вихідний матеріал обробляють у кислому середовищі принаймні одним білком і рекомбінантним ферментом.

В жодній з попередніх публікацій, що відносяться до цієї галузі техніки, суть даного винаходу не описано.

У пектиновій галузі промисловості все ще існує потреба в розробленні спрощеного, безпечного з економічного погляду й ефективнішого способу одержання виділених чутливої до кальцію і нечутливої до кальцію пектинових фракцій (ЧКП і НЧКП відповідно).

Даний винахід стосується двостадійного способу екстракції різноманітних пектинових фракцій безпосередньо з рослинного вихідного матеріалу, як правило, зі шкірки цитрусових. За даним винаходом екстракцію проводять способом, що складається з двох послідовних стадій, причому на кожній екстракційній стадії створюють окремі умови рН. На першій екстракційній стадії це м'які умови кислотності, що сприяють екстракції пектинової фракції, яка має низький степінь кальцієвої чутливості. Ця перша фракція є відомою під назвою нечутливого до кальцію пектину (НЧКП). На другій екстракційній стадії створюють більш кислі умови для екстракції пектинової фракції, що володіє високим ступенем кальцієвої чутливості. Ця друга фракція називається чутливим до кальцію пектином (ЧКП).

Об'єктом даного винаходу є спосіб, що включає оброблення пектинового вихідного матеріалу за умов, достатніх для одержання водної фази, збагаченої НЧКП. До обсягу даного винаходу включено також водну композицію з умістом нечутливого до кальцію пектину й менше ніж 2мас.% спирту, рН якої перевищує 2,5.

Крім того, даний винахід стосується способу, що включає (1) оброблення пектинового вихідного матеріалу за умов, достатніх для одержання модифікованого пектинового матеріалу, збагаченого ЧКП, і (2) оброблення модифікованого пектинового матеріалу за умов, достатніх для одержання водної фази, збагаченої ЧКП. Також одержують водну композицію з умістом чутливого до кальцію пектину й менше ніж 2мас.% спирту, рН якої не досягає 2,5. Більш того, до обсягу даного винаходу включено також композицію шкірки, що характеризується збільшеним співвідношенням між кількістю ЧКП і сумою кількостей ЧКП і НЧКП.

Щоб здійснити спосіб за даним винаходом, під час поділу пектинових фракцій не треба використовувати ізопропіловий спирт (ІПС), єдина умова, яку необхідно виконати, це мати технологічне устаткування, зазвичай використовуване для екстракції пектину. Крім того, було встановлено, що для екстракції НЧКП, особливо коли кислі умови виявляються агресивнішими за звичайні, у деяких випадках буде доцільним додавати невеликі кількості розчинної солі кальцію. Спосіб за даним винаходом є простішим з погляду здійснення, ефективнішим і більш економічним, ніж такі, до цього часу застосовувані для поділу ЧКП і НЧКП фракцій.

На Фіг.1 зображено блок-схему способу за даним винаходом.

На Фіг. 2 наведено варіант здійснення даного винаходу із застосуванням одного екстрактора.

На Фіг.3 наведено варіант здійснення багатостадійного, багатокомірчастого протитечійного способу за даним винаходом.

Було встановлено, що ЧКП можна екстрагувати з НЧКП, одержаного з пектинового вихідного матеріалу, для чого потрібно здійснити дуже простий спосіб, що ґрунтується на варіюванні значень рН у кислотному діапазоні. Іншими словами, застосування різноманітних інтервалів значень рН дає змогу екстрагувати ЧКП і НЧКП безпосередньо з пектинового вихідного матеріалу in situ. Отже, в цьому випадку не треба спочатку одночасно видаляти обидві фракції у розчині, далі, з метою поділу, користуватися ізопропіловим спиртом і шукати джерело катіонів, а потім підключати до процесу фільтрувальне устаткування. У способі фракційної екстракції за даним винаходом під час послідовної екстракції пектинових фракцій з пектинового вихідного матеріалу використовують два розчинники. Перший розчинник включає порівняно слабкокислий розчин і за певних умов екстракції НЧКП при одночасній фіксації на місці ЧКП може включати невелику кількість солі з умістом катіона. Функцію другого розчинника виконує порівняно сильнокислий розчин, що далі екстрагує решту ЧКП. Було встановлено, що інтервали значень рН слабко- й сильнокислих розчинників у випадку слабкої кислоти перевищують 2,5, а для сильної кислоти не досягають цієї відмітки.

Даний винахід стосується способу послідовної екстракції пектину двох типів, що розрізняються своєю кальцієвою чутливістю в розчині, з такого самого рослинного вихідного матеріалу. Об'єктом описаного тут винаходу є двостадійний спосіб екстракції, на кожній стадії якого застосовують різні значення рН. У промисловому масштабі пектини, як правило, екстрагують одностадійним способом. У двостадійному способі за даним винаходом першу стадію здійснюють за м'яких кислих умов, при рН, що перевищує 2,5, а друга стадія відбувається за сильнокислих умов, із рН, що не досягає 2,5. При цьому можна використовувати будь-яку мінеральну кислоту. У бажаному варіанті це буде азотна кислота. Можна також застосовувати й органічні кислоти, але за умови, що при здійсненні даного винаходу вони задовольнятимуть вимогам щодо. Оскільки на другій стадії екстракції за даним винаходом значення рН повинні бути низькими, більшість органічних кислот на цій стадії використовувати неможливо.

На першій стадії екстрагують нечутливий до кальцію пектин або НЧКП, що при 25°C в розчині концентрацією 0,5 масових відсотків (мас.%) виявляє кальцієву чутливість 0-20сПз. У бажаному варіанті кальцієва чутливість НЧКП становить 0-10сПз. На другій стадії екстрагують чутливий до кальцію пектин або ЧКП, що при 25°C в розчині концентрацією 0,5мас.% виявляє кальцієву чутливість, що перевищує 20сПз. Найефективнішим є ЧКП із кальцієвою чутливістю, що, за результатами нижченаведеного тесту на кальцієву чутливість, знаходиться у діапазоні 100-1000сПз.

Терміносполучення "кальцієва чутливість" використовується в даному описі з метою позначення однієї з властивостей пектинового продукту, що пов'язана з підвищенням в'язкості розчину пектинового продукту у відповідних умовах при здійсненні методу, описаного нижче в розділі "Методи аналізу". Оскільки кальцієва чутливість є чітким показником чутливості до інших полівалентних катіонів, до обсягу даного винаходу включено також чутливість до інших полівалентних катіонів, наприклад, магнію, міді, заліза, цинку, алюмінію, марганцю й барію.

Іншою важливою властивістю ЧКП і НЧКП є степінь етерифікації. Використовуване в даному описі

терміносполучення "ступінь етерифікації" означає ступінь, у якому етерифікуються (наприклад, шляхом метилування) або в будь-який інший спосіб (наприклад, за рахунок амідування) позбавляються кислотності вільні карбоксильні групи, що містяться в ланцюзі полігалактуронової кислоти. Ступінь етерифікації (СЕ) пектинових фракцій, одержаних способом фракційної екстракції за даним винаходом, коливається в межах від приблизно 60 до приблизно 80%. СЕ НЧКП-матеріалу, як правило, є вищим, ніж такого ЧКП.

Так, наприклад, СЕ НЧКП становить 70-80%, тоді як СЕ ЧКП знаходиться у діапазоні 60-70%.

Було встановлено, що від умісту кальцію в НЧКП і ЧКП фракціях за даним винаходом значною мірою залежить їхня застосовність у функції стабілізаторів поквашеного молока. У бажаному варіанті вміст кальцію в ЧКП у перерахуванні на масу не досягає 1500част./млн. Ще бажаніше, якщо вміст кальцію буде нижчим за 750част./млн, а в оптимальному варіанті він не буде досягати 500част./млн. Таких показників можна досягти відомими фахівцям методами, наприклад, шляхом іонообміну. Якщо треба перетворити НЧКП на пектини з низьким СЕ, як і в попередньому випадку, вміст кальцію в НЧКП не повинен досягати 1500част./млн. Ще краще, якщо він буде нижчим за 750част./млн, а в оптимальному варіанті не досягатиме 500част./млн.

Як зазначено вище, способи за даним винаходом включають оброблення рослинного вихідного матеріалу з умістом екстрагованого пектину. В ході цього процесу, як правило, використовується шкірка цитрусових, таких, як лимон, апельсин, грейпфрут, лайм справжній, але, крім того, тут можна застосовувати й інші фрукти, такі, як яблука, або інший рослинний матеріал, такий, як цукровий буряк або голівки соняшника.

Перша стадія екстракції

На першій стадії У реактор завантажують шкірку, воду й кислоту. Кислоту в реактор на цій стадії вводять у кількості, достатній, щоб стабілізувати рН на відмітці, що знаходиться у діапазоні 2,5-4,0. Значення рН реакційного середовища діє на швидкість екстрагування пектину, так само як і на його кількість. З опису даного винаходу стає очевидним, що від значення рН залежить також тип або фракція екстрагованого пектину. Хоча пектин із рослинного вихідного матеріалу можна екстрагувати за будь-яких кислих умов, а саме, при рН -7, НЧКП екстрагується тільки при рН в інтервалі 2,5-4,0 і при температурі 70-90 °С. Якщо рН перевищує 3,3, знижується вихід НЧКП, а при рН 2,7 або нижче на першій стадії починається екстракція невеликих кількостей ЧКП. Отже, бажано, щоб мінімальний рН становив 2,7, а максимальний 3,0, і в оптимальному варіанті 2,8 і 3,3 відповідно.

Мінімальна тривалість першої стадії екстракції становить 0,5год., бажано 0,75год., а в оптимальному варіанті 1,0год. Максимум досягає 5,0год., бажано 4,0год., а в оптимальному варіанті 3,0год.

Якщо на першій стадії рН відповідає менш агресивному середовищу, наприклад, 3,0 і вище, щоб запобігти екстракції ЧКП, кальцій додавати не потрібно. Проте, якщо іони кальцію не додаються, оптимальним інтервалом рН буде 3,0-3,3.

У тих випадках, коли першу стадію екстракції здійснюють за агресивних кислих умов, тобто, при рН від 2,5 до 3,0, або при підвищеній температурі, наприклад, при 75-90°С, у кислу суміш, використовувану для екстракції, доцільно додавати невелику кількість у бажаному варіанті кальцієвої солі. Було встановлено, що, якщо на цій стадії, яка відбувається за агресивних екстракційних умов, додавати кальцій, можна приглушити вивільнення ЧКП. На першій стадії екстракції концентрація двовалентного катіона варіює в порівняно вузькому діапазоні, наприклад, 1-50мМ (мілімолярна концентрація кальцієвого іона в кислому розчині). При цьому бажано, щоб мінімальний інтервал концентрації становив 3мМ, а в оптимальному варіанті 5мМ. Що стосується максимуму, в бажаному варіанті він досягає 33мМ, ще бажаніше 25мМ, а оптимальним буде 20мМ. Ця додаткова кількість кальцію перевищує його природний вміст у рослинному вихідному матеріалі, що, як правило, дорівнює приблизно 1% у перерахуванні на суху масу. Оптимізувати кількості кальцієвого іона або інших двовалентних катіонів можна, виходячи лише з рН і температури. Так, наприклад, конкретне значення рН на першій стадії екстракції може становити всього 2,5, і в цьому випадку, як було встановлено, потрібна приблизно 20мМ - на концентрація кальцієвого іона в кислоті, що додається до рослинного вихідного матеріалу. При додаванні кальцієвого іона значення рН у бажаному варіанті знаходяться у діапазоні 2,7-3,0.

Кальцієві солі, що використовуються на першій стадії екстракції за агресивних умов, включають гідроксид кальцію, хлорид кальцію й оксид кальцію. Бажано застосовувати такі солі, як нітрат кальцію, ацетат кальцію, пропіонат кальцію, глюконат кальцію й лактат кальцію. При цьому оптимальною сіллю є карбонат кальцію. Як джерело карбонату кальцію можна використовувати вапно.

Як приклади інших кальцієвих солей, які за умови, що вони здатні в достатній мірі розчинятися під час екстракції, можна використовувати при здійсненні даного винаходу, можна навести кислий фосфат кальцію, цитрат кальцію, оксалат кальцію, первинний кислий фосфат кальцію, форміат кальцію, глютамат кальцію, гліцерат кальцію, гліцерофосфат кальцію, гліцинат кальцію, вторинний кислий фосфат кальцію, йодид кальцію, лактофосфат кальцію, кальціймагнійкарбонат, кальціймагнійгексафосфат інозиту, середній фосфат кальцію, ортофосфат кальцію, пірофосфат кальцію, сукцинат кальцію, сукрат кальцію, сульфат кальцію й тетрафосфат кальцію.

Також можна застосовувати солі з іншими полівалентними катіонами, такими, як катіони заліза, барію, магнію, міді й алюмінію.

Важливою змінною під час реакції на першій стадії є також температура. Для того щоб продукт можна було класифікувати як пектин, його необхідно екстрагувати при температурі, що знаходиться у діапазоні 70-90 °С. Процеси екстракції можна було б здійснювати і при більш низьких температурах, наприклад, при 50-70°С, але одержувані за таких умов продукти не будуть називатися пектином. Як правило, температурою, при якій пектин екстрагується найбільш економічно, є 70 °С. Щоправда, якщо екстракцію здійснювати при більш високій температурі, можна прискорити вивільнення пектину з рослинного вихідного матеріалу й, отже, скоротити

5 тривалість процесу. Однак при підвищених температурах може відбуватися екстракція небажаного на першій стадії екстракції ЧКП, а тому подібних умов процесу слід уникати. Екстракція при підвищених температурах також негативно діє на молекулярну масу пектину. Для першої стадії екстракції оптимальним температурним інтервалом буде 70-75°C.

10 По завершенні першої стадо екстракції рідину з умістом НЧКП відокремлюють від шкірки, що все ще містить ЧКП. Поділ матеріалу шкірки й рідини здійснюють шляхом вакуумного фільтрування або іншими методами, добре відомими в даній галузі техніки. Водна композиція, що відокремлюють, являє собою розчин НЧКП з умістом менше ніж 2мас.% спирту і значенням рН, що перевищує 2,5. Тут слід звернути увагу на те, що при здійсненні цього способу спеціально спирт не застосовують, оскільки його невеликі кількості містяться в системі як домішки або утворюються в ході екстракції. Саме ці сторонні кількості спирту й мають на увазі, коли використовують вираз "менше ніж 2мас.%". Рідину з першої стадії екстракції з умістом НЧКП обробляють за умов, що зазвичай створюються з метою виділення пектину.

15 Шкірка, що залишається після видалення НЧКП, являє собою таку, збагачену ЧКП, що можна використовувати як джерело волокна й ЧКП. Проте, цю шкірку з умістом ЧКП спрямовують для подальшого оброблення у реакційну посудину другої стадії.

Друга стадія екстракції

20 По завершенні першої стадії екстракції та поділу шкірку завантажують у реактор другої стадії і, щоб ініціювати останню, додають воду й кислоту.

25 Другу стадію екстракції здійснюють за кисліших умов. Основна відмінність полягає в тому, що зі шкірки вилучено НЧКП, і пектин, екстрагований на цій другій стадії, являє собою порівняно чистий ЧКП. На другій стадії екстракції кислоту додають у кількості, достатній для стабілізації рН на відмітці, що знаходиться у діапазоні 1,5-2,2. У бажаному варіанті ЧКП на другій стадії екстрагують при рН мінімум 1,6, а оптимальним мінімальним значенням рН є 1,7. Максимальний рН становить 2,1, а в оптимальному варіанті 2,0.

30 Друга екстракційна стадія може відбуватися при будь-якій температурі, що знаходиться в інтервалі 70-90 °С, але оптимальним температурним інтервалом є 70-75°C, причому на цій стадії кальцію не додають. Додавання кальцію на цій другій стадії, на якій екстрагується ЧКП, призвело б до зворотних результатів, оскільки кальцій викликає ефект желатинізації або зв'язування ЧКП у матеріалі шкірки. Щоправда, процеси екстракції можна було б здійснювати і при більш низькій температурі, наприклад, при 50-70°C, але в цьому випадку продукт не можна класифікувати як пектин.

Мінімальна тривалість другою стадії екстракції становить 0,5год., бажано 0,75год., а в оптимальному варіанті 1,0год. Максимум становить 5,0год., бажано 4,0год. І в оптимальному варіанті 3,0год.

35 По завершенні другої стадії екстракції шкірку й рідину розділяють шляхом фільтрування або іншими, відомими в даній галузі техніки методами. Потім ЧКП фракцію з водного розчину осаджують, додаючи ізопропіловий спирт (ІПС). Далі ЧКП сушать, подрібнюють і нормалізують для продажу. В аналогічний спосіб обробляється й НЧКП фракція. Поряд із цим її у формі водного розчину можна піддавати наступному обробленню, наприклад, амідуванню або повній деетерифікації, в результаті чого одержуються пектини низькометоксилованих сортів. Надання пектиновим фракціям твердої форми та їхню підготовку до продажу здійснюють загальновідомими методами. Сушіння проводять, наприклад, у печах під атмосферним або знизеним тиском при вологовмісті, що в бажаному варіанті не досягає 10%. Температуру сушіння слід підтримувати на більш низькому рівні, ніж такий, коли пектин починає втрачати свої властивості, наприклад, забарвленість, молекулярну масу тощо. З метою подрібнення пектинового продукту до частинок необхідного розміру можна застосовувати будь-який з відомих методів. В оптимальному варіанті готовий продукт має суху порошкоподібну форму з вологовмістом 10% і нижче. Коли використовується терміносполучення "суха порошкоподібна форма", мається на увазі, що продукт є сипким і не виявляє помітної злежуваності. Така форма є бажаною з погляду простоти застосування.

40 За даним винаходом під час його здійснення можна застосовувати звичайне устаткування будь-якого типу. Незважаючи на те що спосіб, запропонований у даному винаході, є двостадійним, кожна з цих стадій можна здійснювати як багатоетапну. Це означає, що дві стадії способу за даним винаходом розрізняються лише двома чітко визначеними для кожної з них інтервалами кислотних значень рН, необхідними для виділення різних фракцій пектину. Устаткуванням може служити установка з нерухомим шаром, що переміщується між стадіями, нерухомий реактор, у якому з метою забезпечення щільної взаємодії здійснюють перемішування, або установка з нерухомим шаром, у якій через цей шар перколює розчинник. Єдиною вимогою є забезпечення щільної взаємодії протягом періоду часу, за який відбувається повний поділ. Таким чином, процес бажано здійснювати в якомога 45 більше число стадій, оскільки чим більше стадій, тим кращими будуть взаємодія й поділ. Способи за даним винаходом здійснюються за допомогою безперервного або періодичного процесу, причому перший є бажаним.

50 На Фіг.1 блок-схему здійснення даного винаходу наведено виключно з ілюстративними цілями, щоб продемонструвати простоту здійснення даного винаходу. Як показано на цьому малюнку, воду, кислоту й, у разі потреби, сіль з умістом катіона вводять у посудину (1), що працює при температурі приблизно 70 °С. В цій посудині їх витримують протягом принаймні однієї години. Це робиться з метою екстракції НЧКП зі шкірки цитрусових фруктів, для чого її розрубують на дрібні шматочки. Під час екстракції розчин НЧКП разом з іншими продуктами, що, як правило, містяться в шкірці плодів цитрусових, видаляють і спрямовують в іонообмінник (2), у такий спосіб видаляючи катіон до концентрації нижче ніж 1500част./млн. Далі розчин НЧКП спрямовують у випарник (3) для видалення з НЧКП води. Відгін у цьому випарнику здійснюють при нормальній температурі кипіння в умовах вакууму або під атмосферним тиском. Потім у посудині (4) за допомогою катіона осаджують НЧКП й одержаний осад подають у сушильний апарат (5) і подрібнювальну установку (6), де НЧКП у формі 65

частинок сушать і подрібнюють до частинок необхідного розміру, після чого порошкоподібний продукт упаковують у мішки для кінцевого використання.

Після видалення зі шкірки значної кількості НЧКП (у чому можна переконатися відбором проб), збагачену ЧКП шкірку цитрусових далі спрямовують на другу стадію (7) для екстракції ЧКП. Потім екстрактний розчин з умістом ЧКП та інших побічних продуктів подають в іонообмінник (8), у такий спосіб видаляючи катіон до концентрації нижче ніж 1500 част./млн. Після цього розчин ЧКП спрямовують у випарник (9) для видалення з нього води. Відгін у цьому випарнику здійснюється при нормальній температурі кипіння в умовах вакууму або під атмосферним тиском. Далі в посудинах (10) за допомогою катіона осаджують ЧКП й одержаний осад подають у сушильний апарат (11) і подрібнювальну установку (12), після чого порошкоподібний продукт упаковують у мішки для кінцевого використання.

Потім відпрацьовану тверду шкірку цитрусових, що відводиться з другої стадії (7), видаляють і реалізують. Зазвичай, реалізація здійснюється шляхом продажу фермерам, які використовують її як корми для тварин, наприклад, великої рогатої худоби й свиней.

На Фіг.2 детальніше проілюстровано один із варіантів здійснення даного винаходу, коли застосовують лише одну устатковану сорочку (15) циліндричну посудину (екстрактор) (10) із знімною кришкою й пористою опорою (11), на яку спирається шар шкірки (12), розташованою поблизу днища посудини, й розподільником (13) для розподілу над шаром шкірки екстракційної рідини й забезпечення у такий спосіб перколяції останньої через цей шар; в екстракторі (10) здійснюють обидві стадії екстракції. При цьому екстракційний розчинник або екстракційну рідину по ізольованій лінії (14) за допомогою шлангового насоса (17) перекачують з першого приймального резервуара (20) в екстракційну посудину (10) і повертають у першу приймальну посудину (20), що здійснюється протягом часу, якого достатньо для завершення першої екстракції. Рідина проходить через розподільник (13), дренує через шар (12) і повертається в першу приймальну посудину (20). Робота рециркуляційного контуру продовжується доти, поки не буде виявлено ознак того, що фракцію екстраговано практично повністю. При завершенні екстракції шар можна злити, відкривши дренажну лінію, позначену як лінія (6). Під час першої екстракції клапани V1 і V4 відкриті, тоді як клапани V2, V3, V5, V6 і V7 закриті; під час другої екстракції клапани V2 і V3 відкриті, а решта закриті. У такий спосіб здійснюється послідовне екстракційне оброблення шару рослинного матеріалу. Під час другої екстракції ЧКП фракцію приймає друга приймальна посудина (30).

Залежно від здійснюваного циклу на початку процесу екстракційний розчинник вводять у систему через приймальну посудину (20) або (30). Це дає змогу переконатися в тому, чи досягнуто бажаного температурного рівня до введення в екстрактор, що у свою чергу підвищує ефективність роботи системи.

Температуру в екстракторі (10) під час обох екстракцій регулюють із використанням циркулюючої у сорочці (15) суміші етиленгліколь/вода, що здійснюється за допомогою пристрою для нагрівання сорочки й рециркуляції (16). Витрату нагрівальної рідини регулюють клапани J1, J2, J3 і J4 сорочок. Потік проходить паралельно через приймальні посудини й послідовно через екстрактор. Температура чітко відстежується за допомогою датчиків (не зображено), установлених у всіх посудинах (10), (20) і (30). Перепад тиску при проходженні через шар рослинного матеріалу можна регулювати, змінюючи рівень рідини над шаром. Усі посудини повідомляються з атмосферою. Під час першого циклу екстракції НЧКП клапани J1 і J4 закривають, тоді як клапани J2 і J3 відкривають, що необхідно для циркуляції й рециркуляції нагрівальної рідини. В ході другого циклу екстракції ЧКП клапани J1 і J4 відкривають, а клапани J2 і J3 закривають. У кожному з циклів під час такого процесу в приймальній посудині й екстракторі підтримують однакову температуру.

У промисловості бажаними вважаються протитечійні екстрактори, оскільки в них виділяють більше пектину, що гідролізується з рослинного матеріалу. У бажаному варіанті здійснення даного винаходу застосовують протитечійне технологічне устаткування безперервної дії, типове для даної галузі техніки. Так, наприклад, звичайним компонентом такого устаткування є горизонтальний екстрактор, у якому твердий матеріал переміщається уздовж стрічкового конвеєра, або роторний протитечійний екстрактор, такий, як екстрактор Rotacel®. У будь-якому випадку для здійснення послідовного введення двох різних розчинників необхідно пристосувати батарею екстракторів й установити засоби для відведення відповідного продукту. У такий спосіб можна модифікувати наявне устаткування, що для фахівця в даній галузі техніки не буде проблемою, або застосовувати для другої екстракції другу установку.

На Фіг.3 зображено протитечійний екстрактор (100) проточного типу, в якому передбачено дві секції, в першій (101) із яких відбувається екстракція НЧКП, а в другій (102) - екстракція ЧКП. Як зазначено вище, на різних стадіях використовують різні екстракційні рідини. Кожну секцію розділено на комірки (a, b, c, d, e, f, g, h, i, j) (або сегменти); число комірок, як правило, залежить від конструкції устаткування й цільового ефекту, які, зрозуміло, планує фахівець у даній галузі техніки. Така конструкція дає змогу в повніших об'ємах виділяти НЧКП на першій стадії (101), а ЧКП - на другій стадії (102). У ході цього перколяційного процесу з фіксованим шаром, щоб підвищити швидкість потоку екстракційної рідини при проходженні через шар (105) або (106) під час його переміщення на перфорованій конвеєрній стрічці (103) або (104), разом із рослинним матеріалом можна використовувати наповнювачі. Матеріал наповнювача є інертним по відношенню до екстракційної рідини, служить додатковою опорою для шару і створює порожнини для перколяції рідини. Як наповнювачі бажано використовувати природні матеріали, такі, як арахісова шкаралупа, лузга насіння, деревне волокно, або їхні суміші. Можна також застосовувати насадний матеріал, що не викликає корозії, такий, як кільця Рашига, дотові спіралі тощо.

На кожній з цих стадій фіксований шар переміщається на перфорованій конвеєрній стрічці (103) або (104), у той час, як екстракційна рідина (111 або 112) рухається крізь шар у протилежному напрямку. Як зображено на

малюнку, рідину видаляють разом з екстрагованими матеріалами й використовують у функції екстракційної рідини для пористої комірки на кожній зі стадій. Після переміщення по ряду комірок на кожній стадії екстраговані матеріали видаляють разом з екстрагуювальним розчинником із кожної стадії в основі комірки а або f по лінії 107 або 108. Екстракційну рідину й екстраговані матеріали протитечею, за допомогою насосів (109 або 110), переміщують у напрямку шару (105 або 106) і за допомогою розпилювачів (113 або 114) вводять на попередню стадію.

Хоча цей варіант проілюстровано на прикладі шару, що переміщається на прямолінійній конвеєрній стрічці, тут можна також використати роторну багатостадійну систему, таку, як перколяційний екстрактор Rotacel або будь-яку іншу із систем, добре відомих у даній галузі техніки. Основною характеристикою даної системи є те, що в ході здійснення всього процесу на кожній зі стадій під час екстракції шари залишаються практично фіксованими, що забезпечує щільну взаємодію між екстракційною рідиною й рослинним матеріалом при мінімальному порушенні шару, завдяки чому матеріал у формі частинок в екстракт зовсім або практично не потрапляє.

За даним винаходом, наведеш в цьому описі композиції володіють унікальними споживчими властивостями, яких дотепер ще ніколи не домагалися. Високометоксирований ЧКП виявляє здатність поглинати більше води, ніж відповідний матеріал зі знизеним ступенем етерифікації, оскільки він має більш відкриту структуру. У результаті утворюється м'якіший, більше здатний до деформування гель, що можна широко застосовувати в харчовій промисловості, косметичі тощо. Цей гель без будь-яких проблем подрібнюється до частинок потрібного розміру, а його підвищена здатність до деформування зумовлює можливість його легкого розжовування й консистенцію вершків. Хоча запропоновані в даному винаході продукти завдяки своїм подібним до жирів органолептичним властивостям використовуються, як правило, як замітники жиру, їх також можна додавати в продукти харчування, що зазвичай жиру не містять, і в такий спосіб надавати останнім органолептичних властивостей.

Сучасні низькометоксировані технічні пектини, степінь етерифікації яких знаходиться десь на відмітці 50% або нижче, мають більше ділянок для утворення кальцієм поперечних зшивок і, отже, щільнішою структурою зі знизеною здатністю поглинати воду. Пектини зі ступенем етерифікації, що значною мірою не досягає 50%, утворюють із кальцієм твердіші гелі, в результаті чого продукти виявляються менш смачними.

Спосіб за даним винаходом має певні переваги перед способами, відомими з попереднього рівня техніки. Так, наприклад, у порівнянні з нерозділеним пектиновим продуктом ЧКП композиція, запропонована у даному винаході, в багатьох аспектах є ефективнішою. Так, якщо її застосовувати у функції стабілізатора поквашених білкових систем, таких, як поквашені молочні напої та йогуртові продукти, вона виявляє у два рази вищу ефективність. З метою визначення стабілізуючої дії пектину проводять ЙОГ-випробування (див. розділ "Методи аналізу", наведений нижче). ЙОГ-значення нерозділених на фракції пектинів, як правило, знаходяться у діапазоні від приблизно 100 до приблизно 140. ЙОГ-значення ЧКП фракції, одержаної за даним винаходом, перевищує 150, бажано 160, ще бажаніше сягає понад 180, а в оптимальному варіанті перевищує 200. Чим вище ЙОГ-значення, тим вище стабілізуюча дія пектину в готовому продукті.

Крім того, з використанням НЧКП-композицій за даним винаходом можна також підвищити споживчі властивості кінцевих продуктів, де пектин не повинен взаємодіяти з катіонами. Переваги НЧКП за даним винаходом полягають у тому, що він, як правило, не утворює гелів у присутності кальцію, має здатність легко розчинятися в розчинах при температурі, нижчій за 10 °С, а також може розчинятися в розчинах з умістом кальцієвий іона. Завдяки цим властивостям значно підвищується ефективність цих пектинів під час кінцевого застосування.

Продукти за даним винаходом краще за все використовувати у м'ясі, птиці, рибних продуктах, молочних виробках, таких, як молоко, морозиво, йогурт, сир, пудинг, в ароматизованих молочних напоях, хлібопекарських виробках, таких, як хліб, торт, печиво, крекери, бісквіти, пиріжки, пончики, кренделики, хрусткий картоплі, немолочних пастах, майонезі, супах, соусах, у глазурованих виробках, засмачках, заморожених кондитерських виробках, фруктових виробках, джемах і желе, напоях, водних гелях, кондитерських холодцях і харчових продуктах пастоподібної консистенції з низьким умістом жиру.

Застосовувати даний винахід також можна стосовно до пелюшок одноразового користування, пов'язок на рани, тампонів і виробів для страждаючих нетриманням сечі. Крім того, пектини, одержані в результаті здійснення способу за даним винаходом, можна використовувати в лосьйонах проти сонячних опіків, композиціях від засмаги, кремах з умістом зм'якшуючих домішок, таких, як ізопропілмірикат, силіконові й мінеральні масла, рослинних оліях, що діють тактильно, викликаючи підвищене виділення мастила на шкірі, дермальних холодоносіях, таких, як ментол, ментиллактат, ментилпіролідонкарбоксилат, N-етил-п-ментан-3-карбоксамід і інші похідні ментолу, що діють тактильно, викликаючи відчуття шкірою холоду, віддушках, відмінних від віддушок дезодорантах, призначених для зменшення кількості або знищення мікрофлори на поверхні шкіри, зокрема, такої, що викликає специфічний запах тіла, антиперспіратних активних речовинах, функція яких полягає в зменшенні або усуненні виділення поту на поверхні шкіри, й речовинах з антихолінергічною дією, що приглушують процес утворення поту ще до того, як він досягає поверхні шкіри.

Методи аналізу

Визначення кальцієвої чутливості (КЧ) зразків пектину

У дистильованій воді готують розчин пектину бажаної концентрації і, додаючи 1 М-НСІ, стабілізують рН на 1,5. Пектиновий зразок повинен знаходитися в кислотній формі або такій одновалентної солі. Початкова концентрація пектину становить 0,60мас. %.

145-грамові порції цього пектинового розчину вводять у посудини для вимірювання в'язкості.

До 145г пектинового розчину додають п'ять (5) мілілітрів розчину з умістом хлориду кальцію (250мМ), досягаючи кінцевої концентрації кальцію 8,3мМ.

При інтенсивному перемішуванні магнітною мішалкою в пектиновий розчин додають 25мл ацетатного буфера з рН4,75, що містить 1М ацетатних іонів, стабілізуючи значення рН на 4,2. В результаті кінцева концентрація пектину становить приблизно 0,5мас.%.
5

Магнітну мішалку знімають, а посудину залишають при кімнатній температурі (25°С) до наступного дня, після чого у віскозиметрі Брукфелда при 25°С визначають в'язкість.

Хоча цей метод бажано застосовувати для пектинових зразків, в'язкість яких не перевищує 100, за допомогою віскозиметра Брукфелда з високою відтворюваністю результатів можна визначити в'язкість аж до 200. Пектинові зразки з підвищеною в'язкістю виявляють тенденцію до желатинізації, через яку результати мають нижчу відтворюваність. Проте, результати здійснення цього методу є надійним показником відносної кальцієвої чутливості зразків.
10

Коли в'язкість тих самих зразків пектину визначають без додавання хлориду кальцію, замість якого перший розбавляють дистильованою водою, збільшення в'язкості розчину з умістом кальцію, що зумовлюється кальцієвими іонами, можна розрахувати, якщо значення для розчину без умісту кальцію або КР- відняти від такого для кальцієвмісного розчину або КР+. Цю величину називають величиною КР (у таблиці посилання на неї робиться як дельта-КР). Для зразків пектину з дуже низькою кальцієвою чутливістю (КЧ) ця різниця, як правило, не досягає 20сПз.
15

Результати, наведені в прикладах, являють собою значення різниці, встановлені шляхом визначення в'язкості з домішками кальцію й без них. Якщо різниця між значеннями в'язкості становить менше ніж 20сПз, пектин класифікують як нечутливий до кальцію або НЧКП. Якщо ж різниця між значеннями в'язкості перевищує 20сПз, пектин вважають чутливим до кальцію, тобто ЧКП. В'язкість продуктів типів ЧКП, як правило, сягає понад 100сПз.
20

Визначення галактуронової кислоти й ступеня етерифікації

5г зразка зважують із точністю до 0,1мг і поміщають у придатну хімічну склянку. Протягом 10хв. їх перемішують разом з 5мл стандартного розчину (СР, треба визначити) соляної кислоти й 100мл 60%-вого етанолу. Одержану суміш виливають у склянку, устатковану скляним фільтром (ємністю 30-60мл) і промивають спочатку шістьма 15-мілілітровими порціями суміші НСІ/60%-вий етанол, а потім 60%-вим етанолом доти, поки фільтрат не звільниться від хлоридів. Далі промивають 20мл етанолу, сушать протягом 2,5год. при 105 °С в сушильній шафі, охолоджують і зважують. У 250-мілілітрову конічну колбу поміщають точно одну десяту від загальної чистої маси висушеного зразка (що становить 0,5г вихідного непромитого зразка), яку зволожують 2мл СР етанолу. Потім у функції інгібітору реакції додають 100мл свіжо прокип'яченої й охолодженої дистильованої води й утворений розчин час від часу піддають вихровому перемішуванню до досягнення однорідності. Додають 5 крапель СР фенолфталеїну, титрують із використанням 0,1н. СР гідроксиду натрію й результати фіксують як початковий титр (Т₁).
25
30
35

У функції інгібітору реакції додають точно 20мл 0,5н. СР гідроксиду натрію, інтенсивно струшують і дають відстоятися протягом 15хв. Потім додають точно 20мл 0,5н. СР соляної кислоти й інтенсивно струшують до зникнення рожевого забарвлення. Після додавання трьох крапель СР фенолфталеїну титрують із використанням 0,1н. СР гідроксиду натрію до появи слабкого рожевого забарвлення, що після інтенсивного струшування не зникає; одержане значення фіксують як титр омилення (Т₂).
40

Уміст конічної колби кількісно поміщають у 500-мілілітрову перегінну колбу, устатковану пасткою К'ельдаля і конденсатором із водяним охолодженням із трубкою, що виходить з нього й продовжується до рівня, набагато нижчого за такий поверхні суміші з 150мл води без умісту діоксиду вуглецю й 20,0мл 0,1н. СР соляної кислоти в приймальній колбі. У перегінну колбу додають 20мл розчину гідроксиду натрію 1:10, ущільнюють сполучні елементи й починають обережно нагрівати, щоб уникнути надмірного спінення. Одержаний розчин витримують при підвищеній температурі доти, поки не зберуть 80-120мл дистилату. У приймальну колбу додають кілька крапель СР метилового червоного й надлишок кислоти титрують 0,1н. СР гідроксиду натрію, фіксуючи необхідний об'єм у мілілітрах як Р. Потім проводять контрольне визначення з використанням 20,0мл 0,1н. СР соляної кислоти, фіксуючи потрібний об'єм у мілілітрах як К. Амідний титр (К-Р) фіксують як Т₃.
45
50

Ступінь етерифікації розраховують (у відсотках від загальної кількості карбоксильних груп) по формулі:

$$100 \times \frac{T_2}{T_1 + T_2 + T_3}$$

а кількість галактуронової кислоти в міліграмах розраховують по формулі

$$19,41 \times (T_1 + T_2 + T_3)$$

Кількість галактуронової кислоти в міліграмах, що визначається у такий спосіб, являє собою вміст в одній десятій наважки промитого й висушеного зразка. З метою процентного розрахунку галактуронової кислоти в перерахуванні на вільну від вологи й беззольну кількість одержане число міліграмів множать на 1000/х, де х означає масу промитого й висушеного зразка в міліграмах.
55

Визначення стабілізуючої дії - знежирене молоко з умістом сухої речовини (ЗЖМС) 8,5% - ЙОГ-аналіз якості
Порядок роботи
60

Розчини пектину різноманітної концентрації змішують із йогуртом, гомогенізують і піддають тепловому обробленню протягом 10хв. при 70°С. Після охолодження до 5°С визначають кількість осаду й в'язкість.

Робочі характеристики невідомого зразка порівнюють із такими стандартного зразка.

Устаткування

1. Ваги (з точністю до 2-го знака).
65

2. Ваги (з точністю до 3-го знака).
3. Термостат Hetotherm типу 102 A 923 або аналогічного типу.
4. Водяна баня з термостатично підтримуваною температурою 5°C.
5. Водяна баня з термостатично підтримуваною температурою 75°C.
6. Змішувач Silverson або аналогічного типу.
7. Гомогенізатор APV Ramie Lab. Homogenizer моделі MINI-LAB типу 8.30 H або аналогічного типу.
8. Магнітна мішалка JK Ika-Combimag Reo або аналогічного типу.
9. Хімічні склянки об'ємом 1500, 600 і 400мл.
10. Пробірки об'ємом 15мл.
11. Центрифуга Heraeus Christ типу GL або аналогічного типу.
12. Віскозиметр Брукфелда LVT.
13. Посудини для вимірювання в'язкості (внутрішній діаметр: 50мм, внутрішня довжина: 110мм).
14. рН-метр.
15. Автоматичний розподільник Fill-Master типу 311.

Метод

Готування йогурту, знежирене молоко з умістом сухої речовини (ЗЖМС) 17%

З посиланням на методику контролю 708, йогуртовий продукт ЗЖМС 17%.

Визначення стабілізуючої дії

1. З використанням змішувача Silverson готують X%-вий розчин пектину в деіонізованій воді. Перемішують протягом 5хв. Щоб розчинити пектин, витримують протягом 10хв. при 70 °С, охолоджують і компенсують випарувану воду. X розраховують у такий спосіб:

$$X = \frac{\text{ЙОГ сорту 100}}{\text{розрахунок вий сорт ЙОГ}} \cdot 100, \%$$

Приклади: якщо треба одержати ЙОГ сорту 100, готують 1%-вий розчин, а у випадку ЙОГ сорту 200-0,5%-вий розчин.

Паралельно із зразком невідомого пектину проводять експеримент із використанням стандартного зразка YOG-8,5STD2, що, за визначенням, відповідає ЙОГ сорту 100.

2. У серію 600-мілілітрових хімічних склянок поміщають зважені пектиновий розчин і воду й перемішують протягом 30с відповідно до даних нижченаведеної таблиці.

Таблиця			
Концентрація пектину, кінцевий продукт, %	X%-вий пектиновий розчин, г	Деіонізована вода, г	Йогурт, ЗЖМС 17%, г
0,000	0	200	200
0,100·X	40	160	200
0,125·X	50	150	200
0,150·X	60	140	200
0,175·X	70	130	200
0,200·X	80	120	200
0,250·X	100	100	200
0,300·X	120	80	200
0,350·X	140	60	200

3. Паралельно з перемішуванням магнітною мішалкою в пектинові розчини за допомогою автоматичного розподільника додають 200г йогурту (ЗЖМС 17%). Перемішування продовжують до гомогенізації розчину. Кінцевий продукт, як правило, являє собою йогурт, ЗЖМС 8,5%. Кінцева маса: 400г.

4. Гомогенізують під тиском 150-180бар.

5. Протягом 10хв. витримують при температурі вище ніж 70°C на водяній бані з температурою 75°C.

6. У такий спосіб визначають кількість осаду:

а) фіксують масу пробірок для центрифугування (застосовують по 2 для кожної концентрації пектину) з точністю до 3-го знака;

б) пробірки для центрифугування (по 2 для кожної концентрації пектину) заповнюють до рівня приблизно 1см від реборди;

в) зважують усі пробірки для центрифугування, що містять зразок, масу кожної фіксують із точністю до 3-го знака;

г) зразки центрифугують протягом 20хв. зі швидкістю 4500об./хв. (із прискоренням приблизно 3000хg);

д) верхній шар декантують, пробірки перевертають догори дном і витримують протягом 30хв. для дренажу залишку рідини;

е) пробірки протирають тканиною Kleenex і зважують, масу кожної фіксують із точністю до 3-го знака;

є) масу осаду у відсотках від маси центрифугованого зразка розраховують у такий спосіб:

$$\frac{\text{маса пробірки з умістом осаду} - \text{мас а порожньої пробірки}}{\text{маса пробірки з умістом зразка} - \text{маса порожньої пробірки}} \times 100 \% \text{ осаду}$$

ж) дані маси вводяться в комп'ютер, на якому встановлено програму розрахунку.

7. У такий спосіб визначають в'язкість:

а) посудину для вимірювання в'язкості окремо для кожної концентрації заповнюють рідиною і дають

відстоятися протягом 18-24 год. при 5°C;

б) за допомогою віскозиметра Брукфилда типу LVT визначають в'язкість при 60 об./хв., значення в'язкості зчитують по завершенні 1-хвилинного обертання.

Розрахунки

1. Результати для стандартного й невідомого зразків фіксують у формі точок на графіку разом із концентрацією пектину по осі X і процентним умістом осаду по осі Y. З'єднуючи сусідніх точки прямими лініями, будують два графіки: один для стандартного зразка й один для невідомого.

2. У такий спосіб визначають інтервал концентрацій пектину:

мінімум: найменша концентрація пектину в СТАНДАРТНОМУ ЗРАЗКУ, що уможливило одержання половини найбільшої кількості осаду, зафіксованого для стандартного зразка;

максимум: найменша концентрація пектину в СТАНДАРТНОМУ ЗРАЗКУ, що уможливило одержання в 1,25 разу більшого об'єму, ніж найменша кількість осаду, зафіксованого для стандартного зразка.

3. Положення точок для всіх результатів, одержаних для НЕВІДОМОГО ЗРАЗКА, зміщують шляхом множення відстаней до осі Y на сталу k. Значення k вибирають методом спроб і помилок доти, поки обидва графіки максимально не сумістяться в межах вищенаведеного інтервалу.

4. Таким чином, сорт ЙОГ невідомого зразка дорівнює $100 \times k$.

5. Результат одержують як сорт ЙОГ - 8,5С.

ПРИКЛАДИ

Нижче описано загальний метод проведення експериментів, застосовуваний у прикладах. Кожний приклад відрізняється лише експериментальними умовами або джерелом шкірки. У прикладі №1 створювали різноманітні експериментальні умови з використанням одного джерела шкірки. У прикладі №2 за тих самих умов використовували різноманітні джерела шкірки. Результати обох прикладів зведено в таблиці 1.

Усі експерименти проводили із застосуванням 12-літрової скляної реакційної посудини із сорочкою. Гаряча рідина, що циркулювала в сорочці, давала змогу підтримувати температуру реакції на рівні 70°C, що контролювалося за допомогою термопари. Реактор устатковувався мішалкою, за допомогою якої здійснювалося повільне перемішування, достатнє для того, щоб підняти шкірки на поверхню. В реакторі готували кислотний розчин відповідної концентрації, який нагрівали до необхідної температури. У ході проведення цих експериментів використовували азотну кислоту. Шкірку одержували у формі подрібненого й висушеного матеріалу з вологістю приблизно 12%. Далі шкірку завантажували в систему, й протягом заданого періоду часу проводили екстракцію. Маса шкірки, як правило, становила 400г. Буферна дія шкірки давала змогу протягом цього періоду часу визначати й регулювати рН. По завершенні реакції вміст реактора дренали в цебро й фільтрували у великій лійці Бюхнера або фаянсовій лійці за допомогою фільтрувальної тканини в умовах вакууму. Далі мокру шкірку повертали в реактор для проведення другої стадії екстракції за інших умов рН або повторної екстракції у великій хімічній склянці, пристосованій для перемішування й регулювання температури (гаряча плита) за тих самих умов рН або з використанням води для підвищення виходу продукту першої екстракції. Екстракт обробляли методом іонообміну, випарювали до утворення концентрованої рідини й потім за допомогою ІПС осаджували. Осад промивали розчином ІПС/вода й сушили у вакуумній сушильній шафі з продуквою азотом. Потім одержаний пектиновий матеріал подрібнювали, пропускали через сітку з розмірами комірок 80 меш (стандарт США) і направляли на аналіз і подальші випробування.

Приклад 1

У цьому прикладі описано кілька екстракцій. В усіх експериментах цього прикладу використовували одне джерело шкірки, позначене А. В експериментах 4А і 11А додаткової кількості кальцію в реактор не додавали. В експериментах 5А і 8А кожного разу додавали більшу кількість кальцію. Кальцій вводили у формі нітратної солі. Експерименти 4А і 5А дали ідентичні результати, причому в обох випадках було одержано високі значення кальцієвої чутливості, що перевищували 600сПз для ЧКП фракції, і вкрай низькі значення дельта-КР для НЧКП фракції. Останні свідчать про відсутність у цій ЧКП фракції. Загальний вихід і молекулярна маса продукту в кожній фракції були однаковими, проте, дані щодо вмісту компонентів дещо різнилися. Експеримент 8А проводили в агресивнішій кислоті, але, додаючи збільшені кількості кальцію, в деяких випадках одержували результати, майже аналогічні таким, наведеним в експериментах 4А і 5А. Єдина розбіжність полягала в тому, що кальцієва чутливість ЧКП фракції виявлялася трохи меншою, а саме, не досягала 600, а значення відносного вмісту компонентів були дещо більш однорідними. Уміст НЧКП в екстрагованому пектині мінялося, серед іншого, залежно від джерела шкірки, але очікувана загальна максимальна кількість пектину становила приблизно 45%. Експеримент 11А проводили за агресивних кислотних умов, але в результаті того, що в ході цього експерименту не додавався кальцій, одержували значення відносного вмісту компонентів, що перевищувало 40%, а також високе значення дельта-КР для НЧКП фракції. Це свідчить про просочування через ЧКП у НЧКП фракцію й, отже, про далекі від оптимальних умови експерименту. Таким чином, умови проведення експериментів 8А і 11А не можна вважати бажаними, тоді як експерименти 4А і 5А, що є очевидним, проводилися за оптимальних умов.

Уміст галактуронової кислоти у всіх зразках екстрагованого пектину виявився типовим, тобто, знаходився у межах 70-80%. Степінь етерифікації у НЧКП фракції перевищував (74-77%) такий у ЧКП фракції (64-68%). Степінь розведення наведено в перерахуванні на кількість завантаженої шкірки. Так, наприклад, 20 означає 20-кратну кількість рідини в перерахуванні на масу шкірки. Таким чином, на 100г завантаженої висушеної шкірки використовували 2л рідини. У повторних екстракціях застосовували додатковий розчин кислоти у співвідношенні 10/1.

Приклад 2

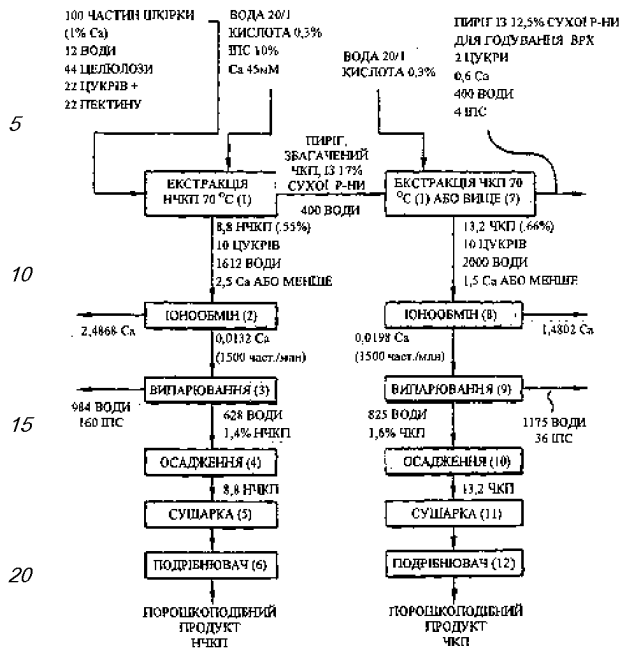
У цьому прикладі для екстракції розділених на фракції пектинів за однакових умов використовували

різноманітні джерела шкірки. Якщо виходити з даних, наведених у таблиці 1, стає очевидно, що результати є аналогічними, але значення відносного вмісту компонентів, як і очікувалося, дещо різняться. Як джерела шкірки використовувалися плоди цитрусових (висушена лимонна шкірка) з Південної Америки.

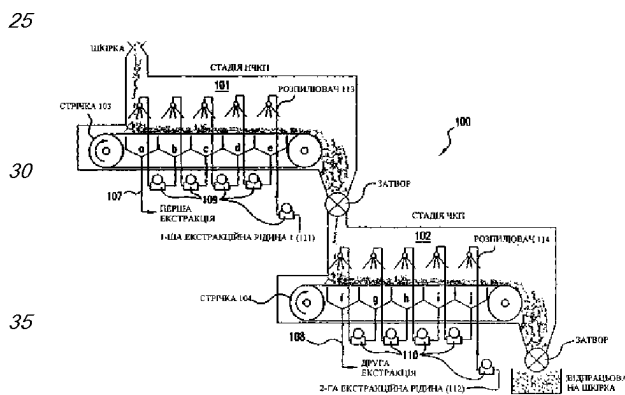
У цих прикладах наведено оптимальні умови, зокрема, такі рН. У бажаному варіанті значення рН у ході другої екстракції знаходяться у діапазоні 1,7-2,0, взагалі характерному для кислотної екстракції пектину. Значення рН для першої екстракції у бажаному варіанті знаходиться в інтервалі 2,9-3,3, хоча, на думку авторів даного винаходу, його можна було б розширити до 2,7-3,5. Середовище з рН1,5 для другої стадії є занадто агресивним, а середовище з рН2,5 є надмірно агресивним для першої стадії, і, навіть незважаючи на те, що її дії можна протистояти, додаючи додаткову кількість кальцію, цей прийом не є бажаним.

При здійсненні цього способу застосовують екстракційне устаткування періодичної дії, яким, як правило, укомплектовано пектинову установку, а не устаткування для стадійної екстракції, що, проте, розроблено дуже ретельно й, отже, без будь-яких проблем буде введено в експлуатацію. Завдяки своїй порівняній простоті цей спосіб повинен бути ефективнішим з економічного погляду, ніж інші способи, застосовувані для екстракції нечутливих і чутливих до кальцію пектинових фракцій.

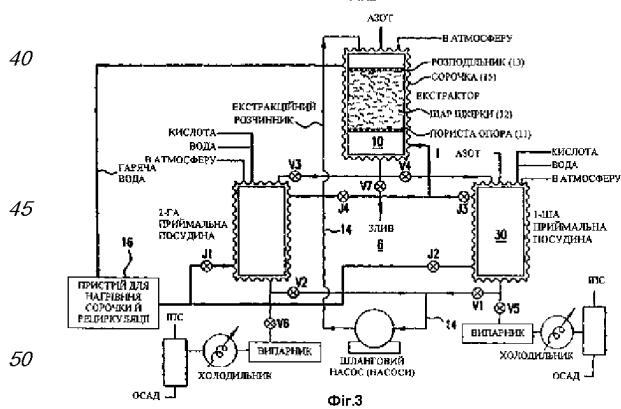
Таблиця 1						
Результати експериментів із фракційної екстракції для прикладів 1 (4-11А) і 2 (4В і 44)						
Умови й результати	№4А	№5А	№8А	№1А	№4В	№44
СТАДІЯ 1						
Розведення/рН/час	20/3,3/3год.	17/2,9/2год.	20/2,5/3год.	14/2,5/1год.	20/3,3/3год.	20/3,3/3год.
Додатковий кальцій	0	22,5мМ	45мМ	0	0	0
Вихід НЧКП, г	23,18	16,31	30,00	32,58	21,92	36,28
Молекулярна маса	122000	124000	158000	184000		
КР-, сПз	13,5	15	14,5	18	18	16
КР+, сПз	16,5	20,5	17	218	24,5	16,5
Дельта-КР, сПз	3	5,5	2,5	200	6,5	0,5
ГК	76,6	75,4	78,9	77,6	74,5	77,5
СЕ	74,6	76,9	76,2	74,7	77,9	78,5
Уміст кальцію, част./млн	586	1500	4650	730		
СТАДІЯ 2						
Розведення/рН/час	17,5/2,0/0,75год.	17,5/1,75/1,5год.	17,5/1,5/0,75год.	17,5/1,5/0,75год.	17,5/2,0/0,75год.	17,5/2,0/0,75год.
Вихід ЧКП, г	47,85	56,93	49,68	43,44	56,07	56,63
Молекулярна маса	149000	174000	177000	195000		
КР-, сПз	16,5	15,5	13,5	15,5	12	И
Умови й результати	№4А	№5А	№8А	№11А	№4В	№44
КР+, сПз	888	650	556	472	568	366
Дельта-КР, сПз	871,5	634,5	542,5	456,5	556	355
ГК	70,7	80,7	76,9	72,7	72,0	68,9
СЕ	64,8	67,4	66,3	65,9	69,7	68,1
Уміст кальцію, част./млн	195	229	401	222		
ЙОГ	215	202	172	169		
Відносний уміст компонентів НЧКП/ЧКП, %	33/67	22/78	38/62	43/57	22/78	39/61



Фиг.1



Фиг.2



Фиг.3

Формула винаходу

1. Спосіб одержання пектину з рослинного вихідного матеріалу, що передбачає
 - а) взаємодію рослинного вихідного матеріалу на першій стадії екстракції з слабкокислим водним розчином, що має значення рН в межах від 4,0 до 2,5, при температурі і протягом періоду часу, достатніх для видалення нечутливої до кальцію пектинової водної екстракційної фракції,
 - б) відокремлення водної екстракційної фракції від рослинного вихідного матеріалу та
 - в) взаємодію виділеного рослинного вихідного матеріалу з сильнокислим водним розчином, що має значення рН в межах від 2,2 до 1,5, при температурі і протягом періоду часу, достатніх для видалення чутливої до кальцію пектинової фракції.
2. Спосіб за п.1, в якому чутливу до кальцію пектинову фракцію відокремлюють від рослинного вихідного матеріалу.

3. Спосіб за п.1 або 2, в якому максимальний достатній період часу становить 5,0 год.
4. Спосіб за будь-яким із пп.1-3, у якому здійснюють процес протитечійної екстракції.
5. Спосіб за п.4, у якому здійснюють протитечійний процес із рухомим фіксованим шаром.
6. Спосіб за п.5, у якому здійснюють процес багатостадійної протитечійної екстракції.
7. Спосіб за п.6, у якому здійснюють роторний процес багатостадійної протитечійної екстракції.
8. Спосіб за будь-яким із пп.1-7, у якому максимальне значення рН слабкокислого розчину дорівнює 3,3.
9. Спосіб за п.8, у якому мінімальне значення рН слабкокислого розчину становить 2,7.
10. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому мінімальне значення рН слабкокислого розчину дорівнює 3,0.
11. Спосіб за п.10, у якому мінімальне значення рН слабкокислого розчину становить 2,8.
12. Спосіб за пп.1-11, у якому максимальне значення рН сильнокислого розчину дорівнює 2,1.
13. Спосіб за п.12, у якому мінімальне значення рН сильнокислого розчину становить 1,6.
14. Спосіб за п.13, у якому максимальне значення рН сильнокислого розчину дорівнює 2,0.
15. Спосіб за п.14, у якому мінімальне значення рН сильнокислого розчину становить 1,7.
16. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому максимальна температура становить 90 °С, а мінімальна 70 °С.
17. Спосіб за п.16, у якому максимальна температура становить 80 °С.
18. Спосіб за п.16 або 17, в якому мінімальна температура становить 71 °С.
19. Спосіб за п.18, в якому максимальна температура становить 75 °С.
20. Спосіб за п.19, в якому мінімальна температура становить 72 °С.
21. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому максимальний достатній період часу становить 5,0 год.
22. Спосіб за п.21, у якому максимальний достатній період часу становить 4,0 год.
23. Спосіб за будь-яким із пп.12-15, у якому максимальний достатній період часу становить 5,0 год., а мінімальний 0,5 год.
24. Спосіб за п.22, у якому максимальний достатній період часу становить 3,0 год.
25. Спосіб за будь-яким із пп. 22-24, у якому мінімальний достатній період часу становить 0,75 год.
26. Спосіб за п.25, у якому мінімальний достатній період часу становить 1,0 год.
27. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому вміст кальцію в розчині не досягає 1500 част./млн.
28. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому максимальний ступінь етерифікації нечутливої до кальцію пектинової фракції становить 80 %, а мінімальний 70 %.
29. Спосіб за будь-яким із пп.1-28, в якому максимальний ступінь етерифікації чутливої до кальцію пектинової фракції становить 70%, а мінімальний 60%.
30. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому рослинний вихідний матеріал належить до групи, що включає плоди цитрусових, яблука, соняшник і цукровий буряк.
31. Спосіб за п.30, у якому рослинний вихідний матеріал являє собою шкірку цитрусових як побічний продукт одержання соку.
32. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому кислота являє собою неорганічну кислоту.
33. Спосіб за п.32, у якому кислота являє собою азотну кислоту.
34. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому слабкокислий розчин включає додаткові кількості полівалентного катіона солі цього катіона.
35. Спосіб за п.34, у якому полівалентний катіон належить до групи, що включає кальцій, магній, залізо, мідь і алюміній.
36. Спосіб за п.35, у якому полівалентний катіон являє собою кальцієвий іон.
37. Спосіб за п.36, у якому кальцієва сіль належить до групи, що включає нітрат кальцію, гідроксид кальцію, ацетат кальцію, пропіонат кальцію, оксид кальцію, карбонат кальцію, глюконат кальцію та лактат кальцію.
38. Спосіб за п.37, в якому кальцієва сіль являє собою карбонат кальцію.
39. Спосіб за будь-яким із пп.34-38, в якому концентрація додаткового полівалентного катіона у розчині становить 1-50 мМ.
40. Спосіб за п.39, в якому концентрація додаткового полівалентного катіона у розчині становить 5-25 мМ.
41. Спосіб за будь-яким із пп.1-40, у якому значення кальцієвої чутливості нечутливого до кальцію пектину не досягає 20 сПз.
42. Спосіб за п.41, у якому значення кальцієвої чутливості нечутливого до кальцію пектину не досягає 10 сПз.
43. Спосіб за будь-яким із пп. 1-42, у якому ЙОГ-значення чутливого до кальцію пектину перевищує 150.
44. Спосіб за будь-яким із пп. 1-43, у якому значення кальцієвої чутливості чутливого до кальцію пектину перевищує 100 сПз.
45. Спосіб одержання пектину з рослинного вихідного матеріалу, що передбачає
- а) на першій стадії екстракції взаємодію рослинного вихідного матеріалу з слабкокислим розчином, що має значення рН в межах від 4,0 до 2,5, при температурі і протягом періоду часу, достатніх для видалення нечутливої до кальцію пектинової фракції, та
- б) відокремлення екстракційної рідини від рослинного вихідного матеріалу, причому рослинний матеріал, одержаний на цій стадії, далі використовують як вихідний матеріал у способі за п. 78 або на стадії (в) способу за п.1.
46. Спосіб за п.45, у якому максимальне значення рН слабкокислого розчину дорівнює 3,3.

47. Спосіб за п.46, у якому мінімальне значення рН слабкокислого розчину становить 2,7.
48. Спосіб за будь-яким із пп.45-47, у якому мінімальне значення рН слабкокислого розчину дорівнює 3,0.
49. Спосіб за п.48, у якому мінімальне значення рН слабкокислого розчину становить 2,8.
50. Спосіб за будь-яким із пп.45-49, у якому максимальна температура становить 90 °С, а мінімальна 70 °С.
51. Спосіб за п.50, у якому максимальна температура становить 80 °С.
52. Спосіб за п.50 або 51, в якому мінімальна температура становить 71 °С.
53. Спосіб за п.52, в якому максимальна температура становить 75 °С.
54. Спосіб за п.53, в якому мінімальна температура становить 72 °С.
55. Спосіб за будь-яким із пп.45-54, у якому максимальний достатній період часу становить 5,0 год.
56. Спосіб за п.55, у якому максимальний достатній період часу становить 4,0 год.
57. Спосіб за п.56, у якому максимальний достатній період часу становить 3,0 год.
58. Спосіб за п.56 або 57, у якому мінімальний достатній період часу становить 0,75 год.
59. Спосіб за п.58, у якому мінімальний достатній період часу становить 1,0 год.
60. Спосіб за будь-яким із пп.45-59, у якому вміст кальцію в розчині не досягає 1500 част./млн. у перерахунку на суху масу.
61. Спосіб за будь-яким із пп.45-60, у якому максимальний ступінь етерифікації нечутливої до кальцію пектинової фракції становить 80 %, а мінімальний 70 %.
62. Спосіб за будь-яким із пп.46-61, в якому максимальний ступінь етерифікації чутливої до кальцію пектинової фракції становить 70 %, а мінімальний 60 %.
63. Спосіб за будь-яким із пп.45-62, у якому рослинний вихідний матеріал належить до групи, що включає плоди цитрусових, яблука, соняшник і цукровий буряк.
64. Спосіб за п.63, у якому рослинний вихідний матеріал являє собою шкірку цитрусових як побічний продукт одержання соку.
65. Спосіб за будь-яким із пп.45-64, у якому кислота являє собою неорганічну кислоту.
66. Спосіб за п.65, у якому кислота являє собою азотну кислоту.
67. Спосіб за будь-яким із пп.45-66, у якому слабкокислий розчин включає додаткові кількості полівалентного катіона солі цього катіона.
68. Спосіб за п.67, у якому полівалентний катіон належить до групи, що включає кальцій, магній, залізо, мідь і алюміній.
69. Спосіб за п.68, у якому полівалентний катіон являє собою кальцієвий іон.
70. Спосіб за п.69, у якому кальцієва сіль належить до групи, що включає нітрат кальцію, гідроксид кальцію, ацетат кальцію, пропіонат кальцію, оксид кальцію, карбонат кальцію, глюконат кальцію та лактат кальцію.
71. Спосіб за п.70, в якому кальцієва сіль являє собою карбонат кальцію.
72. Спосіб за будь-яким із пп.67-71, в якому концентрація додаткового полівалентного катіона у розчині становить 1-50 мМ.
73. Спосіб за п.72, в якому концентрація додаткового полівалентного катіона у розчині становить 5-25 мМ.
74. Спосіб за пп.45-73, у якому значення кальцієвої чутливості нечутливого до кальцію пектину не досягає 20 сПз.
75. Спосіб за п.74, у якому значення кальцієвої чутливості нечутливого до кальцію пектину не досягає 10 сПз.
76. Спосіб за будь-яким із пп.46-75, у якому ЙОГ-значення чутливого до кальцію пектину перевищує 150.
77. Спосіб за будь-яким із пп.46-76, у якому значення кальцієвої чутливості чутливого до кальцію пектину перевищує 100 сПз.
78. Спосіб одержання пектину з рослинного вихідного матеріалу, що передбачає
а) оброблення рослинного вихідного матеріалу, одержаного на стадії (б) способу за п.45 або на стадії (б) способу за п.1, сильноокислим розчином, що має значення рН в межах від 2,2 до 1,5, при температурі і протягом періоду часу, достатніх для утворення водної фази, збагаченої чутливою до кальцію пектиною фракцією, та
б) відокремлення екстракційної рідини від рослинного вихідного матеріалу.
79. Спосіб за п.78, у якому максимальне значення рН сильноокислого розчину дорівнює 2,1.
80. Спосіб за п.79, у якому мінімальне значення рН сильноокислого розчину становить 1,6.
81. Спосіб за п.80, у якому максимальне значення рН сильноокислого розчину дорівнює 2,0.
82. Спосіб за п.81, у якому мінімальне значення рН сильноокислого розчину становить 1,7.
83. Спосіб за будь-яким із пп.78-82, у якому максимальна температура становить 90 °С, а мінімальна 70 °С.
84. Спосіб за п.83, у якому максимальна температура становить 80 °С.
85. Спосіб за п.83 або 84, в якому мінімальна температура становить 71 °С.
86. Спосіб за п.85, в якому максимальна температура становить 75 °С.
87. Спосіб за п.86, в якому мінімальна температура становить 72 °С.
88. Спосіб за будь-яким із пп.78-87, у якому максимальний достатній період часу становить 5,0 год.
89. Спосіб за п.88, у якому максимальний достатній період часу становить 4,0 год.
90. Спосіб за будь-яким із пп.78-82, у якому максимальний достатній період часу становить 5,0 год., а мінімальний 0,5 год.
91. Спосіб за п.89, у якому максимальний достатній період часу становить 3,0 год.
92. Спосіб за будь-яким із пп 89-91, у якому мінімальний достатній період часу становить 0,75 год.
93. Спосіб за п.92, у якому мінімальний достатній період часу становить 1,0 год.

94. Спосіб за будь-яким із пп.78-93, у якому вміст кальцію в розчині не досягає 1500 част./млн. у перерахунку на суху масу.

95. Спосіб за будь-яким із пп.78-94, у якому максимальний ступінь етерифікації нечутливої до кальцію пектинової фракції становить 80 %, а мінімальний 70 %.

96. Спосіб за будь-яким із пп.78-95, в якому максимальний ступінь етерифікації чутливої до кальцію пектинової фракції становить 70 %, а мінімальний 60 %.

97. Спосіб за будь-яким із пп.78-96, у якому рослинний вихідний матеріал належить до групи, що включає плоди цитрусових, яблука, соняшник і цукровий буряк.

98. Спосіб за п.97, у якому рослинний вихідний матеріал являє собою шкірку цитрусових як побічний продукт одержання соку.

99. Спосіб за будь-яким із пп.78-98, у якому кислота являє собою неорганічну кислоту.

100. Спосіб за п.99, у якому кислота являє собою азотну кислоту.

101. Спосіб за будь-яким із пп.78-100, у якому слабкокислий розчин включає додаткові кількості полівалентного катіона солі цього катіона.

102. Спосіб за п.101, у якому полівалентний катіон належить до групи, що включає кальцій, магній, залізо, мідь і алюміній.

103. Спосіб за п.102, у якому полівалентний катіон являє собою кальцієвий іон.

104. Спосіб за п. 103, у якому кальцієва сіль належить до групи, що включає нітрат кальцію, гідроксид кальцію, ацетат кальцію, пропіонат кальцію, оксид кальцію, карбонат кальцію, глюконат кальцію та лактат кальцію.

105. Спосіб за п.104, в якому кальцієва сіль являє собою карбонат кальцію.

106. Спосіб за будь-яким із пп.101-105, в якому концентрація додаткового полівалентного катіона у розчині становить 1-50 мМ.

107. Спосіб за п.106, в якому концентрація додаткового полівалентного катіона у розчині становить 5-25 мМ.

108. Спосіб за будь-яким із пп.79-107, у якому значення кальцієвої чутливості нечутливого до кальцію пектину не досягає 20 сПз.

109. Спосіб за п.108, у якому значення кальцієвої чутливості нечутливого до кальцію пектину не досягає 10 сПз.

110. Спосіб за будь-яким із пп.78-109, у якому ЙОГ-значення чутливого до кальцію пектину перевищує 150.

111. Спосіб за будь-яким із пп.78-110, у якому значення кальцієвої чутливості чутливого до кальцію пектину перевищує 100 сПз.

112. Водна композиція, що включає нечутливий до кальцію пектин, який одержаний згідно з способом за п.45 або на стадії (а) способу за п.1, рН якого перевищує 2,5, з вмістом менше ніж 2 мас. % спирту.

113. Водна композиція за п.112, максимальне значення рН якої становить 4,0.

114. Водна композиція за п.112 або 113, максимальний ступінь етерифікації нечутливого до кальцію пектину якої становить 80 %.

115. Водна композиція за будь-яким із пп.112-114, мінімальний ступінь етерифікації нечутливого до кальцію пектину якої становить 70 %.

116. Водна композиція, що включає чутливий до кальцію пектин, який одержаний згідно способу за п.78 або на стадії (в) способу за п.1, рН якого не досягає 2,2, з вмістом менше ніж 2 мас. % спирту.

117. Водна композиція за п.116, мінімальне значення рН якої становить 1,5.

118. Водна композиція за п.116 або 117, максимальний ступінь етерифікації чутливого до кальцію пектину якої становить 70 %.

119. Водна композиція за будь-яким із пп.116-118, мінімальний ступінь етерифікації чутливого до кальцію пектину якої становить 60 %.

120. Композиція шкірки, що одержана як залишок при екстракції за п.45 або на стадії (а) способу за п.1, яка включає шкірку, що характеризується збільшеним співвідношенням між кількостями чутливого до кальцію пектину і сумою чутливого до кальцію пектину та нечутливого до кальцію пектину.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2005, N 8, 15.08.2005. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.