



URZĄD
PATENTOWY
RP

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 86 01 10 (P. 257458)

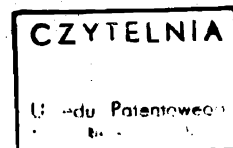
Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 12 02

Opis patentowy opublikowano: 1990 09 28

Int. Cl.⁴ C09B 61/00

Int. Cl.⁵ C06B 61/00



Twórcy wynalazku: Krzysztof Zając, Jadwiga Wilska - Jęszka, Janusz Bronisław Berdowski,
Uprawniony z patentu: Politechnika Łódzka,
Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania barwników antocyjanowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania barwników antocyjanowych, które jako barwniki naturalne znajdują zastosowanie w przemyśle spożywczym eliminując w ten sposób użycie barwników syntetycznych, a także w przemyśle farmakologicznym i kosmetycznym.

Dotychczas barwniki antocyjanowe otrzymywane są z owoców kolorowych, a zwłaszcza z ich wytlóków stanowiących produkt odpadowy przemysłu sokowniczego i winiarskiego, głównie z wytlóków winogron, na drodze ekstrakcji wodnymi lub alkoholowymi roztworami różnych kwasów.

Z czasopisma Journal Food Science, 45, 1099, 1980 jest znany sposób otrzymywania barwników antocyjanowych przez ekstrakcję wytlóków owocowych 10% roztworem kwasu solnego w metanolu, natomiast z innego nr tego czasopisma 43, 1693, 1978 jest znany sposób ekstrakcji wytlóków owocowych za pomocą 95% etanolu z dodatkiem 0,01% objętościowych kwasu cytrynowego, stosowanego w nadmiarze 3:1.

Z czasopisma Prace Instytutów i Laboratoriów Badawczych Przemysłu Spożywczego 19/3. 561, 1969 jest znany sposób otrzymywania barwników antocyjanowych na drodze ekstrakcji wytlóków owocowych wodą i 45% etanolem, stosowanymi w ilości 4 - 6 części objętościowych na 1 część wagową suchych wytlóków.

Opisane powyżej sposoby otrzymywania barwników antocyjanowych cechuje niska wydajność ekstrakcji i wysoki koszt stosowanych do ekstrakcji rozpuszczalników.

Znany jest także, z francuskiego opisu patentowego nr 8 012 513, sposób otrzymywania barwników antocyjanowych na drodze ekstrakcji wytlóków z winogron wodnym roztworem kwasu siarkawego zawierającym 1 - 3% SO₂, w temperaturze 85 - 95°C. Sposób ten cechuje wprawdzie wyższa wydajność w porównaniu ze sposobami opisanymi poprzednio, ale ze względu na drastyczne warunki prowadzenia ekstrakcji wymaga zastosowania specjalnego ekstraktora.

Sposób otrzymywania barwników antocyjanowych na drodze ekstrakcji z wytlóków owoców, według wynalazku polega na tym, że ekstrakcji poddaje się wytloki z czarnej i czerwonej porzeczki, czarnego bzu i aronii za pomocą 0,05 - 1,0% wodnych roztworów soli kwasu siarkawego takich, jak siarczyn sodowy, potasowy, wapniowy, kwaśny siarczyn sodowy, potasowy, wapniowy, pirosiarczyn sodowy i potasowy, o pH = 3,5 - 7, w temperaturze 10 - 40°C, stosując 5 - 25 części wagowych rozpuszczalnika ekstrahującego na 1 część wagową materiału roślinnego, po

czym odfiltruje się wytloki, a otrzymany ekstrakt zakwasza się do $\text{pH} \leq 3$ i poddaje desulfatacji oraz zagęszczeniu. Ekstrakcję prowadzi się okresowo przez zmieszanie kolejnych porcji materiału roślinnego z rozpuszczalnikiem ekstrahującym w ciągu 0,5 - 2 godzin w sposób ciągły w ekstraktorach przy ciągłym przeciwnym ruchu materiału ekstrahowanego i rozpuszczalnika.

Sposób według wynalazku cechuje wysoka wydajność rzędu 80 - 85%. W sposobie według wynalazku ekstrakcję prowadzi się w środowisku obojętnym lub słabokwaśnym w temperaturze pokojowej, co zmniejsza w znacznym stopniu ilość wydzielanego podczas ekstrakcji SO_2 , a co za tym idzie eliminuje konieczność stosowania specjalnych, zamkniętych ekstraktorów, czyni ekstrahowane barwniki bardziej dostępnymi w tkance wytlóków i hamuje ekstrakcję substancji balastowych takich, jak cukry i pektyny. Barwniki otrzymane sposobem według wynalazku wykazują znacznie większą czystość oraz trwałość w trakcie przechowywania w porównaniu z barwnikami otrzymywanymi znanymi sposobami. Nadto sposób według wynalazku jest prosty i tani w realizacji, gdyż nie wymaga żadnych nakładów inwestycyjnych i może być realizowany przy użyciu urządzeń stosowanych powszechnie w przemyśle owocowo - warzywnym i chemicznym. Sposób według wynalazku ilustrują bliżej niżej podane przykłady.

Przykład I. Wyszuszone wytloki z owoców czarnej porzeczki rozdrobniono do uzyskania cząstek o średnicy mniejszej niż 2 mm. Zawartość barwników w tych wytlókach wynosiła 3,4 g/kg. 1 Kg tak przygotowanych wytlóków zalano 20 dm³ 0,2% wodnego roztworu NaHSO_3 i poddano ciągłemu mieszaniu przez okres 1,5 godziny w temperaturze 20°C, przy czym początkowe pH ekstrakcji wynosiło 4,1. Po zakończeniu mieszania otrzymany ekstrakt zakwaszono do $\text{pH} = 2,5$, filtrowano i zatężono na rotacyjnej wyparce próżniowej w temperaturze 50°C do chwili uzyskania stężenia antocyjanów w koncentracji 3 - 3,5% wagowych. Stwierdzono, iż wydajność ekstrakcji wynosiła 80% wydajności teoretycznej. Otrzymany koncentrat można stosować zarówno w postaci ciekłej, jak i po wysuszeniu metodą rozpyłową.

Przykład II. 1 Kg wytlóków z owoców czarnego bzu przygotowanych jak w przykładzie I, zawierających 8,2 g barwników w 1 kg zalano 15 dm³ 0,6% wodnego roztworu Na_2SO_3 i następnie poddano ciągłemu mieszaniu w ciągu 1 godziny w temperaturze 40°C, przy czym wyjściowe pH wynosiło 6,8. Dalej postępowano jak w przykładzie I. Wydajność ekstrakcji wynosiła 85% wydajności teoretycznej.

W tabeli porównano wydajność ekstrakcji wytlóków czarnej porzeczki prowadzonej sposobem według wynalazku z wydajnościami ekstrakcji tych wytlóków prowadzonych innymi, znanymi sposobami, a także porównano trwałość barwników otrzymanych sposobem według wynalazku z trwałością barwników otrzymanych znanymi sposobami.

Tabela

Rodzaj rozpuszczalnika ekstrahującego	Wydajność [%]	Straty barwnika po 6 m-cach przechowywania w temperaturze pokojowej [%]
Woda/etanol/kwas solny w stosunku objętościowym 49,5:50:0,5	75 - 85	80
Woda/kwas solny w stosunku objętościowym 99,5:0,5	40 - 60	75
Woda/kwas siarkawy o zawartości SO_2 0,2%	70 - 80	60
Woda/ NaHSO_3 o zawartości SO_2 0,2%	75 - 80	50

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania barwników antocyjanowych na drodze ekstrakcji z wytlóków owoców, **znamienny tym**, że ekstrakcji poddaje się wytloki z czarnej i czerwonej porzeczki, czarnego bzu i aronii za pomocą 0,05 - 1,0% wodnych roztworów soli kwasu siarkawego takich, jak siarczyn

sodowy, potasowy, wapniowy, kwaśny siarczyn sodowy, potasowy, wapniowy, pirosiarczyn sodowy i potasowy, o $\text{pH} = 3,5 - 7$, w temperaturze $10 - 40^{\circ}\text{C}$, stosując 5 - 25 części wagowych czynnika ekstrahującego na 1 część wagową wytlóków, po czym odfiltrowuje się wytloki, a otrzymany ekstrakt zakwasza się do $\text{pH} \leq 3$ i poddaje desulfitacji oraz zagęszczeniu.

2.Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ekstrakcję prowadzi się okresowo przez zmieszanie kolejnych porcji wytlóków z czynnikiem ekstrahującym w ciągu 0,5 - 2 godzin.

3.Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prowadzi się ciągłą ekstrakcję wytlóków w ekstraktorach umożliwiających przeciwnyprądowy ruch materiału ekstrahowanego i czynnika ekstrahującego.