



УКРАЇНА

(19) UA (11) 70742 (13) C2
(51) МПК (2006)
C08B 37/06 (2006.01)
A61P 17/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АМІДОВАНОГО ПЕКТИНУ КОСМЕТИЧНОГО

1

(21) 20031212474
(22) 25.12.2003
(24) 15.12.2006
(46) 15.12.2006, Бюл. № 12, 2006 р.
(72) Худайкулова Ольга Олексіївна, Гудзь Ольга Вікторівна, Крапивницька Ірина Олексіївна, Степанець Наталія Миколаївна, Роїк Олена Миколаївна, Чеменьова Олеся Василівна, Кабан Олексій Петрович, Бандуренко Галина Михайлівна, Свінцицька Анна Іванівна
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ
(56) RU 98116882, А, 20.05.2000
US 4136209, А, 23.01.1978
US 3835111, А, 10.09.1974
SU 921500, 23.04.1982

2

(57) Спосіб одержання амідованого пектину косметичного з жому овочевих культур, що включає: гідроліз-екстрагування рослинної сировини, розділення твердої і рідкої фаз, охолодження, оброблення пектинового екстракту трилоном Б, перемішування і відстоювання, омилення, нейтралізацію, осадження пектину, центрифугування, оброблення коагуляту органічним розчинником, пресування, подрібнення, висушування, який **відрізняється** тим, що гідроліз-екстрагування проводять при температурі 85-90°C протягом 80-100 хв, а після відстоювання проводять амідкування пектинового екстракту аміачним розчином при рН 8,5-8,8, після нейтралізації додають неіонні ПАР у кількості 1%, осадження пектину здійснюють розчином солі кальцію, а після центрифугування коагулянт обробляють кислотним розчином при рН 3,4-4,0.

Винахід відноситься до косметичної промисловості, а саме до виробництва сировини косметичної для приготування косметичних засобів дерматологічних захисних з детоксуючою та дезактивуючою дією.

Відомий спосіб отримання пектину з бурякового жому [АС СССР №1570052, кл. А231/04, С08В37/06]. Суть способу полягає в тому, що буряковий жом замочують водою при температурі 60-65°C і гідромодулі суміші 1:(6-7). Тривалість процесу набухання жому становить 30-35хв. Після набухання жом відділяють від води і направляють спочатку на подрібнення до розмірів 2-6мм, а потім на гідроліз протопектину, який проводять при температурі 72-74°C протягом 70-80хв. Гідромодуль жомо-кислотної суміші 1:1 за набухлим жомом. Концентрація соляної кислоти 1-2,3%.

Прогідролізований жом направляють на екстрагування лужною водою при 60-65°C протягом 45-50хв до значення рН пектинового екстракту 1,4-1,8. Співвідношення жому і води становить 1:(1,2-2). Пектиновому екстракту дають відстоятись протягом 5-8год і фільтрують. Тверду фазу направляють на повторне екстрагування, а екстракт подають на осадження пектинових речовин спиртом.

Потім проводять центрифугування з відділенням спиртового розчину, висушування і розфасовку пектину.

Цей спосіб має такі недоліки: оскільки пектин має велику комплексоутворювальну здатність, то в процесі виробництва він концентрує в собі значну кількість іонів металів, в тому числі важких і радіоактивних металів. Такі іони надходять до складу пектину з самої сировини та води технологічних розчинів. В результаті отримують пектин, частково забруднений металами, що має низьку комплексотвірну здатність і слабо виражені іонообмінні властивості. Такий пектин внаслідок своєї забрудненості не може бути використаний в якості сировини косметичної для приготування косметичних засобів дерматологічних захисних з детоксуючою та дезактивуючою дією.

Як прототип винаходу був прийнятий спосіб отримання високоочищеного пектину з бурякового жому [Патент України від 16.04.01р. за №36486А]. Згідно способу виробництва високоочищеного пектину з бурякового жому здійснюється шляхом кислотного гідролізу протопектину при температурі 80-85°C протягом 100-120хв., отриманий екстракт охолоджують до 18-22°C, додають динатрієву сіль

(19) UA (11) 70742 (13) C2

етилендіамінтетраоцтової кислоти (трилон Б), перемішують і витримують розчин протягом 30-40 хвилин, омилують екстракт лугом при рН 8,0-8,6, нейтралізують до рН 6,0-7,0, осаджують диметилформамідом у співвідношенні пектиновий екстракт: диметилформамід 1:(2,5-3,0), а отриманий пектиновий коагулят обробляють підкисленим водно-ацетоновим розчином при рН 3,4-4,0.

Цей спосіб має такі недоліки: в технології використовується диметилформамід, відокремлення якого від водно-ацетонової фази потребує великих енерговитрат.

В основу винаходу було покладено задачу отримання амідованого пектину косметичного з жому овочевих культур шляхом введення нової технологічної стадії - омилення-амідування омилення пектинового екстракту аміачним розчином, та підбору технологічних режимів, що дозволило б отримувати амідовані пектинові косметичні не тільки з високим вмістом вільних амідованих груп та карбоксильних груп, а також зі ступінню етерифікації близькою до нуля; введення нейонних ПАР після процесу нейтралізації дозволяє уникнути процесу слоутворення на стадії сушіння, введення процесу розпилення пектинового екстракту над розчином солі кальцію замість процесу осадження пектину диметилформамідом виключає енерговитрати, які мали місце при відгонці диметилформаміду від водно-ацетонової фази; введення процесу обробки кальційпектатного комплексу розчином соляної кислоти дає можливість очистити пектат кальцію від надлишку іонів кальцію.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі отримання високоочищеного амідованого пектину з жому овочевих культур, який включає гідроліз-екстрагування, розділення твердої і рідкої фаз, охолодження, оброблення пектинового екстракту трилоном Б, перемішування і відстоювання, омилення розчином лугу, нейтралізацію, осадження пектину диметилформамідом, оброблення коагуляту водно-ацетоновим розчином, гідроліз-екстрагування проводять при температурі 85-90°C протягом 80-100хв., після відстоювання проводять омилення - амідування пектинового екстракту аміачним розчином при рН 8,5-8,8, після нейтралізації додають нейонні ПАР у кількості 1%, розпилюють пектиновий екстракт над розчином солі кальцію, відділяють пектиновий коагулят центрифугуванням, отриманий коагулят заливають кислотним розчином з рН 3,4-4,0 у співвідношенні 1:1.

Причинно-наслідковий зв'язок між запропонованими ознаками і очікуваним технічним результатом полягає в наступному.

Для виробництва амідованого пектину косметичного з жому овочевих культур використовують таку рослинну пектиновмісну сировину: жом цукрових буряків, столових буряків, кормових буряків, моркви, чорної та білої редьки, капусти, гарбуза.

Амідовані пектини косметичні широко застосовуються в косметичній промисловості в якості сировини косметичної при виробництві косметичних засобів дерматологічних захисних з детоксуючою та дезактивуючою дією таких як: шампунів, гелів, масок, зубних паст, кремів. Такі амідовані

пектини у яких частина карбоксильних груп зв'язана з іонами кальцію проявляють властивості комплексоутворювача-іонообмінника, тобто при використанні в умовах атомних електростанцій та інших шкідливих виробництв при нанесенні на шкіру та її придатки пектиновмісних косметичних засобів відбувається процес іонного обміну: іони токсичних металів витісняють кальцій з кальційпектатних комплексів.

Кислотний гідроліз-екстрагування протопектину проводять при температурі 85-90°C протягом 80-100хв. При температурі нижче 85°C та тривалості гідролізу-екстрагування протопектину менше 80хв, даний технологічний процес проходить не повністю, що впливає на вихід кінцевого продукту. При температурі вище 90°C та тривалості гідролізу-екстрагування протопектину більше 100хв. починається деструкція пектинової молекули. Омилення-амідування екстракту проводять аміачним розчином при рН 8,5-8,8. При рН < 8,5 і температурі омилення-амідування 18-20°C процес деетирифікації проходить недостатньо, а при рН > 8,8 пектинові речовини екстракту омилуються до водонерозчинної пектової кислоти з наступною деградацією до моносахаридів. Після процесу нейтралізування до пектинового екстракту вводять нейонні ПАР у кількості 1%. При масовій частці нейонних ПАР < 1 % при сушці амідованого пектину косметичного відбувається процес скловання пектину, що веде до нерозчинності отриманого продукту. При масовій частці нейонних ПАР > 1% в готовий продукт можуть потрапити нейонні ПАР вміст яких у деяких групах косметичних виробів > 1% небажаний. Розпилення пектинового екстракту над розчином солі кальцію обумовлено необхідністю отримання малих за розміром глобул пектату кальцію, що важливо при подальшому відмиванні пектину від надлишку іонів кальцію та при подальшому сушінні. Сіль кальцію вибрана у якості осаджувача в наслідок своєї не токсичності. Обробка пектату кальцію розчином соляної кислоти при рН 3,4-4,0 обумовлена тим, що при рН < 3,4 відбувається процес молекулярного розчинення пектину і в результаті отриманий амідований пектин не буде насичений іонами кальцію, що є небажаним оскільки тоді його не можна буде використовувати у якості сировини косметичної в рецептурах зубних паст - може мати місце пошкодження зубної емалі. При рН > 4,0 сорбція поверхні пектину по відношенню до кальцію збільшується, що перешкоджає відмиванню пектину від надлишку іонів кальцію.

Поєднання запропонованих ознак дозволяє забезпечити очікуваний технічний результат: отримання амідованого пектину косметичного з жому овочевих культур, який має одночасно властивості комплексоутворювача та іонообмінника.

Спосіб здійснюється таким чином.

Гідроліз-екстрагування протопектину з овочевої сировини проводять при температурі 85-90°C протягом 80-100хв при постійному перемішуванні, потім відділяють тверду фазу прогідролізованого жому, отриманий екстракт охолоджують до 18-20°C, додають династрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (трилон Б), перемішують і витримують розчин протягом 30-40

хвилин. Потім проводять омилення-амідування пектинового екстракту NH_4OH при $\text{pH} 8,5-8,8$, екстракт нейтралізують до $\text{pH} 6-7$, після нейтралізації додають нейонні ПАР у кількості 1%, розпилюють пектиновий екстракт над розчином солі кальцію, відділяють пектиновий коагулят центрифугуванням, відділяють пектиновий коагулят центрифугуванням та заливають коагулят кислотним розчином з $\text{pH} 3,4-4,0$ у співвідношенні 1:1, отриману пектинову масу двічі дегідратують ацетоном в розрахунку 1:1 по відношенню до об'єму коагуляту.

Приклади здійснення способу

Приклад 1. Жом цукрових буряків у кількості 600г піддають гідролізу-екстрагуванню при температурі 90°C протягом 100хв при постійному перемішуванні, потім відділяють тверду фазу прогрілого жому, отриманий екстракт охолоджують до 18°C , додають динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (трилон Б), перемішують і витримують розчин протягом 40 хвилин, омилують аміачним розчином при $\text{pH} 8,8$. Потім екстракт нейтралізують до $\text{pH} 6-7$, після нейтралізації екстракту додають нейонні ПАР у кількості 1%, розпилюють пектиновий екстракт над розчином солі кальцію, відділяють пектиновий коагулят центрифугуванням та заливають коагулят розчином соляної кислоти з $\text{pH} 3,5$ у співвідношенні 1:1, отриману пектинову масу двічі дегідратують ацетоном в розрахунку 1:1 по відношенню до об'єму коагуляту. Після стадії розділення рідкої та твердої фаз пектинову речовину пресують, подрібнюють та висушують.

Вихід пектинових речовин становив 99г. Вміст зв'язаного пектином кальцію становив 5,02ммоль мет/г пектину. Кількість кальцію зв'язана пектином контролювалась методом полуменевої фотометрії на приладі ФПЛ-1. Вміст амідованих груп визначався біамперометричним методом.

Інші приклади здійснення способу наведено у таблиці 2 для слідуєчої сировини: жому цукрових буряків, столових буряків, моркви.

Властивості отриманого пектину як комплексоутворювача - іонообмінника надані в таблиці 1.

Таблиця 1

Результати досліджень витіснення іонами Pb^{2+} іонів Ca^{2+} з кальцій пектатних комплексів

№ прикладу	Об'єкт дослідження	Ca^{2+}	Pb^{2+}
		Вміст металу у розчині після процесу іонного обміну, ммоль мет/дм ³	Вміст металу у пектаті, ммоль мет/г пектину
1	Пектин цукрового буряку	0,99	1,00
2	Пектин цукрового буряку	1,06	1,02
3	Пектин цукрового буряку	1,22	1,21
4	Пектин цукрового буряку	1,34	1,38
5	Пектин цукрового буряку	0,02	0,00
6	Пектин морквяний	1,12	1,10
7	Пектин цукрового буряку	1,22	1,24

Іони свинцю витісняють іони кальцію з кальційпектатних комплексів в еквімолярних концентраціях.

Висновок: як видно з вищенаведених таблиці 1 та таблиці 2 розроблений спосіб отримання амідованого високоочищеного пектину дозволяє отримувати пектин з жому овочевих культур, який має одночасно властивості комплексоутворювача та іонообмінника.

Таблиця 2

Спосіб отримання амідованого пектину косметичного

№ прикладу	Сировина	Гідроліз-екстрагування		Температура охолодження, °С	Омилення амідування NH ₄ OH, рН	рН відмивання від надлишку солі кальцію	Показники пектину			Висновки
		Температура, °С	Тривалість, хв.				Вихід, %	Вміст іонів кальцію, зв'язаних з пектином за рахунок комплексоутворення, ммоль мет/г пектину	Амідування, %	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Жом цукрових буряків	90	100	18	8,2	3,5	15,8	1,02	70	Вихід основної речовини високий, але внаслідок низького вмісту амідованих груп та малої кількості зв'язаного у комплекс з пектином кальцію при використанні такого пектину у рецептурах косметичних виробів спеціального призначення детоксикуюча дія слаба і як наслідок виникає потреба у внесенні до рецептур додаткової кількості даного пектину, що є не економічно.
2	Жом цукрових буряків	90	100	18	8,5	3,5	15,6	4,2	82	Вихід основної речовини високий. Ступінь амідування та кількість звязаного у комплекс кальцію дозволяє використовувати даний пектин у рецептурах косметичних виробів з детоксикуючим ефектом у якості комплексоутворювача - іонообмінника
3	Жом цукрових буряків	90	100	18	8,7	3,5	15,7	4,8	95	Вихід основної речовини високий. Ступінь амідування та кількість звязаного у комплекс кальцію дозволяє використовувати даний пектин у рецептурах косметичних виробів з детоксикуючим ефектом у якості комплексоутворювача - іонообмінника
4	Жом цукрових буряків	90	100	18	8,8	3,5	16,5	5,02	98	Вихід основної речовини високий. Ступінь амідування та кількість звязаного у комплекс кальцію дозволяє використовувати даний пектин у рецептурах косметичних виробів з детоксикуючим ефектом у якості комплексоутворювача - іонообмінника

Продовження табл.

5	Жом цукрових буряків	90	100	18	9,0	3,5	15,0	0,6	100,0	Отриманий продукт повністю амідований. Проте має місце наявність великої кількості моносахаридів, що не дозволяє використовувати даний пектин у рецептурах косметичних виробів з детоксикуючим ефектом у якості комплексоутворювача - іонообмінника
6	Жом моркви	85	80	20	8,5	3,5	11,0	3,07	93,4	Вихід основної речовини високий. Ступінь амідвання та кількість зв'язаного у комплекс кальцію дозволяє використовувати даний пектин у рецептурах косметичних виробів з детоксикуючим ефектом у якості комплексоутворювача - іонообмінника
7	Жом столових буряків	86	80	18	8,8	3,5	15,9	4,2	92,6	Вихід основної речовини високий. Ступінь амідвання та кількість зв'язаного у комплекс кальцію дозволяє використовувати даний пектин у рецептурах косметичних виробів з детоксикуючим ефектом у якості комплексоутворювача - іонообмінника