

Область техники

Изобретение относится к пищевой промышленности, медицине и сельскому хозяйству, а именно к способам получения витаминных и водных витаминных готовых форм, позволяющих получать витаминные препараты, содержащие в их числе витамины жирорастворимой и водорастворимой групп совместно в хорошо усваиваемом организмом состоянии.

В группу жирорастворимых витаминов входят, в частности, витамины А, Д, Е, К, про-витамин А (бета-каротин), в группу водорастворимых - витамины В, С и т.п.

Предшествующий уровень техники

Известен способ получения бета-каротина жидкого водорастворимого, в состав которого может быть введен альфа-токоферола ацетат, аскорбиновая кислота и другие биологически активные компоненты в различных соотношениях (препарат Веторон) [1].

Веторон - водная микроэмульсия, в которой бета-каротин стабилизирован в водной среде за счет эффекта молекулярного капсулирования в присутствии эмульгатора Твин-80.

Этот известный способ "горячего" эмульгирования с применением элементов технологии молекулярного капсулирования включает нагревание неионогенного ПАВ (эспол или смесь эспола с Твином-80 или с Твином-20 и эфир пентаэритрита) при температуре 170-185°C, введение антиоксиданта - альфа-токоферола, внесение в полученный раствор бета-каротина и дополнительно антиокислителя (аскорбиновая кислота или бутилоксианизол или бутилгидрокситолуол).

Существенным недостатком известного способа является то, что способ для предотвращения кристаллизации требует создания композиции сложного состава (содержит 3 и более компонента неионогенных ПАВ), которая чувствительна к степени очистки компонентов. Потребительские качества препаратов, основным компонентом которых (до 98%) являются неионогенные жидкие ПАВ, не высоки и получение концентрированных по бета-каротину водных растворов из них невозможно.

Обычно диапазон достижимых концентраций водных систем менее 0,51%.

Известен также способ, по которому водорастворимый витаминный препарат - препарат бета-каротина изготавливают в две стадии [2]. В горячий эмульгатор - неионогенный ПАВ - в присутствии антиоксиданта добавляют порошок жирорастворимых компонентов: бета-каротина и альфа-токоферола ацетата, а затем однородный раствор переводят в водную фазу, поддерживая температуру образующейся водной эмульсии ниже температуры коагуляции на 5-10°C при значении конечного разбавления 1: (2,5-50), причем температуру коагуляции определяют в модельном опыте с использованием указанных операций по данному способу.

В процессе эмульгирования горячего истинного раствора гидрофобные молекулы образуют полимолекулярные ассоциаты с молекулами твина-80 (эффект капсулирования), образующие в свою очередь квазистабильные системы в водной фазе.

В качестве водной фазы использовали как чистую воду, так и водные растворы вкусовых и ароматизирующих добавок, содержащие, в частности, сахар, лимонную кислоту, апельсиновую эмульсию, яблочную эссенцию. Этот известный способ позволил совместить в единый практически молекулярно однородной среде традиционно несовместимые гидрофильные и гидрофобные компоненты.

Известный способ имеет ряд недостатков. В первую очередь, необходимо отметить ограниченную стабильность получаемого препарата. При хранении происходит постепенное изменение размеров частиц микроэмульсии. Через 1,5-2 г. препарат из визуально однородного превращается в сильно рассеивающий, затем происходит его расслаивание. Расслаивание наблюдается и при термоциклировании раствора, включающем его многократное размораживание. При нагревании до температур 70-80°C происходит коагуляция и последующее расслаивание.

Наряду с нестабильностью препарат имеет органолептические недостатки (горечь, запах), присущие растворам твина высокой концентрации.

К недостаткам известного способа следует также отнести невозможность получения стабильных высоко концентрированных составов (более 2-2,5%). Водные микроэмульсии более высокой концентрации разлагаются до состояния подобного перегретому выше допустимого предела в процессе получения, а концентрат - горячий истинный раствор в эмульгаторе - при охлаждении не стабилен, в течение 1-3 суток из него выкристаллизовывается растворенная компонента.

Раскрытие изобретения

Задачей предлагаемого изобретения является получение витаминного препарата и водного витаминного препарата.

Технический результат, который может быть получен при использовании предлагаемых изобретений, заключается в повышении концентрации, стабильности получаемых препаратов, улучшении их органолептических свойств, а также в расширении диапазона использования препаратов, увеличении диапазона концентраций витаминов в препарате, возможность включения большего числа компонентов.

Сущность первого предлагаемого изобретения состоит в том, что в способе получения витаминного препарата, включающего гомогенизацию витаминизирующей компоненты в предварительно нагретом ПАВ, витаминизирующую компоненту и ПАВ берут в мольном

соотношении 1:0,9-2,5, гомогенизацию осуществляют путем введения витаминизирующей компоненты в ПАВ, предварительно нагретый до температуры, достаточной для образования целевого продукта в виде водорастворимого или жирорастворимого бинарного ассоциата исходных компонентов в зависимости от вида ПАВ. При этом в качестве ПАВ используют Кремофор РН-40 или его аналоги или производные альфа-токоферола из ряда альфа-токоферола ацетат, альфа-токоферола сукцинат или альфа-токоферола сукцинат оксиэтилированный.

Температура, достаточная для образования целевого продукта, лежит в интервале 140-170°C.

Таким образом, стадия получения готового раствора жирорастворимого соединения в известном способе заменяется стадией формирования гидрофобного ассоциата бинарного состава, близкого по свойствам к молекулярным соединениям с простыми мольными соотношениями 1:1, 1:2, а именно с мольным соотношением 1:0,9-2,5.

В качестве исходных компонентов для получения бинарных ассоциатов используют, в частности, пары соединений: бета-каротин и альфа-токоферола ацетат, бета-каротин и препарат Кремофор (Cremofor RH-40 -PEG glyceryl trihydroxystearate (полиэтиленгликоль глицерил тригидроксистеарат - [3]), альфа-токоферола ацетат и Кремофор.

То есть, для системы витаминизирующая компонента - ПАВ используют в качестве витаминизирующей компоненты как жирорастворимые витамины, в частности, витамины А, Д, Е (токоферол), К, провитамин А (бета-каротин), так и водорастворимые - витамины В, С, и т.п., а в качестве ПАВ - как различные неионогенные ПАВ (Кремофор РН-40 или его аналоги), так и витамины со свойствами ПАВ, например, производные альфа-токоферола из ряда следующих соединений: альфа-токоферола ацетат, альфа-токоферола сукцинат или альфа-токоферола сукцинат оксиэтилированный.

Полученный витаминный препарат, представляет собой бинарный ассоциат витаминизирующей компоненты и ПАВ, при этом мольное соотношение витаминизирующей компоненты и ПАВ составляет 1: 0,9-2,5.

В качестве ПАВ он содержит Кремофор РН-40 или его аналоги или производные альфа-токоферола из ряда альфа-токоферола ацетат, альфа-токоферола сукцинат или альфа-токоферола сукцинат оксиэтилированный.

Водный витаминный препарат может быть получен как из водорастворимого, так и из жирорастворимого бинарного ассоциата.

В предлагаемом способе получения водного витаминного препарата из бинарного ассоциата, полученного по первому предлагаемому способу, бинарный ассоциат, содержащий витаминизирующую компоненту и ПАВ, вносят в

водную фазу, при этом витаминизирующую компоненту и ПАВ берут в мольном соотношении 1:0,9-2,5, а гомогенизацию осуществляют путем введения витаминизирующей компоненты в ПАВ. Первый ПАВ предварительно нагревают до температуры, достаточной для образования продукта в виде водорастворимого или жирорастворимого бинарного ассоциата в зависимости от вида используемого ПАВ.

Водорастворимый бинарный ассоциат вносят в водную фазу нагретым до текучего состояния, а жирорастворимый бинарный ассоциат - в виде горячего раствора в неионогенном водорастворимом втором ПАВ. ПАВ предварительно нагрет до температуры, достаточной для растворения бинарного ассоциата. При этом жирорастворимый бинарный ассоциат и неионогенный водорастворимый второй ПАВ берут в мольном соотношении 1:0,9-2,5 в пересчете на содержание витаминизирующей компоненты в бинарном ассоциате.

Водную фазу предварительно нагревают до температуры 50-90°C.

В качестве водной фазы при получении водных препаратов используют чистую воду или воду, содержащую биологически активные компоненты, преимущественно витамины групп С, В и/или микроэлементы и любые иные технологически или функционально необходимые составляющие.

В качестве ПАВ берут Кремофор РН-40 или его аналоги или обладающие свойствами ПАВ производные альфа-токоферола из ряда альфа-токоферола ацетат, альфа-токоферола сукцинат или альфа-токоферола сукцинат оксиэтилированный.

Водная фаза может дополнительно содержать консерванты, в частности, соединение типа аскорбиновой кислоты.

Таким образом, перевод в водную фазу выполняют аналогично процессу, описанному в известном способе: горячий раствор вводят в водную фазу, но поддержание температуры на определенном уровне исключается, так как не является критичным. Лучшие результаты получаются при подогреве до температуры 50-90°C, преимущественно 80-90°C.

Водный витаминный препарат представляет собой раствор в водной фазе водорастворимого бинарного ассоциата, содержащего витаминизирующую компоненту и ПАВ в мольном соотношении 1:0,9-2,5.

Так же может быть получен водный витаминный препарат, который представляет собой раствор жирорастворимого бинарного ассоциата в водной фазе. Он дополнительно (по сравнению с водным препаратом, получаемым из водорастворимого бинарного ассоциата) содержит неионогенный водорастворимый второй ПАВ. При этом мольное соотношение содержащего витаминную компоненту и первого ПАВ в мольном соотношении 1:0,9-2,5 бинарного ас-

социата и второго ПАВ составляет 1:0,9-2,5 в пересчете на содержание витаминизирующей компоненты.

Водный витаминный препарат содержит в качестве ПАВ Кремофор РН-40 или его аналоги или производные альфа-токоферола из ряда альфа-токоферола ацетат, альфа-токоферола сукцинат или альфа.

Полученные витаминные препараты стабильны и пригодны к использованию, по крайней мере в течение года: сохраняются длительное время без разложения - и могут быть использованы самостоятельно для приготовления жирорастворимых витаминных добавок и рецептур как исходный концентрат или переведены в водорастворимое состояние.

При переводе бинарного ассоциата в водную фазу получают водную микроэмульсионную форму препарата, которая стабильна до концентрации бета-каротина 6-7%. Выше этой концентрации начинает значительно сказываться вязкость раствора, и готовая форма начинает частично медленно расслаиваться с выделением коллоидного бета-каротина.

Из ассоциатов с Кремофором могут быть получены относительно прозрачные растворы с концентрацией по альфа-токоферола ацетату до 7-8%. Для растворов более высокой концентрации наблюдается возрастающее светорассеяние вследствие роста размеров частиц микроэмульсии.

Водный препарат не имеет запаха, вкуса, характерных для препаратов, содержащих Твин-80.

При термоциклировании препарат выдерживает как многократное замораживание, так и нагревание до температуры кипения. Воздействия такого типа не приводят к коагуляции и расслоению.

При необходимости дополнительной стабилизации от окисления в состав исходной композиции вводят антиоксидант, например, ионол.

Препарат, изготовленный на основе бета-каротина, сохраняет антиоксидант в водорастворимой форме.

Получаемые по предложенному способу препараты могут служить витаминизированной пищевой добавкой к различным пищевым продуктам, в частности, в качестве улучшителя хлеба. Таким же способом могут быть получены поливитаминные формы, формы, обогащенные микроэлементами, и специальные формы, в том числе улучшители для хлебопекарной промышленности, модифицированные введением различных поверхностно-активных веществ, органических и неорганических добавок, эффективных в процессе приготовления хлеба, и ряд иных пищевых добавок.

Варианты осуществления способов

Осуществление способов подтверждается следующими примерами, но не ограничивается ими.

В примерах 1-2 описаны способы получения жирорастворимого витаминного препарата в виде бинарного ассоциата.

В примерах 3-9 описаны способы получения водных витаминных препаратов.

Пример 1. Получение гидрофобного не растворимого в воде бинарного ассоциата бета-каротина и альфа-токоферола ацетата с мольным соотношением компонентов 1:1.

Мольному соотношению 1:1 для бета-каротина и альфа-токоферола ацетата соответствует весовое соотношение 1,14:1. Навеску 10 г альфа-токоферола ацетата нагревают до 140-170°C и при перемешивании прибавляют 11,4 г бета-каротина. Доводят температуру смеси вновь до 140-170°C, выдерживают до полного растворения введенного бета-каротина и охлаждают.

Гомогенность раствора проверяют, как описано в [2].

Таким образом, получают 21,4 г гидрофобного ассоциата. Содержание бета-каротина - 53,27%, альфа-токоферола ацетата - 46,73%. За время хранения кристаллизации бета-каротина не происходит.

Пример 2. Получение гидрофобного не растворимого в воде бинарного ассоциата с мольным соотношением 1:2.

Мольному соотношению бета-каротин и альфа-токоферола ацетат 1:2 соответствует весовое соотношение 1,14:2. Ассоциат готовят, как описано в примере 1, используя для нагревания 20 г альфа-токоферола ацетата и 11,4 г бета-каротина.

Получают 31,4 г гидрофобного ассоциата со свойствами, аналогичными свойствам препарата, полученного по примеру 1.

Содержание бета-каротина - 36,31%, альфа-токоферола ацетата - 63,69%.

Пример 3. Получение водорастворимого бинарного ассоциата на основе бета-каротина и препарата Кремофор.

Мольному соотношению бета-каротин: препарат Кремофор 1:1 соответствует весовое соотношение 1:5.

10 г бета-каротина растворяют в 50 г предварительно разогретого препарата Кремофор. Аналогично описанному в примере 1 при температурах 155-165°C получают бинарный ассоциат (60 г), который стабилизирован гидрофобным взаимодействием углеводородных хвостов.

Для перевода концентрата в состояние водной микроэмульсии предварительно разогревают измеренный объем воды до температуры выше 55-60°C и выливают в эту воду еще не успевший загустеть концентрат при энергичном перемешивании.

Для получения 2%-ной водной эмульсии бета-каротина 60 г концентрата вводят в 440 мл воды. Концентрация готового раствора по Кремофору равна соответственно 10%.

Пример 4. Мольному соотношению бета-каротин: препарат Кремофор 1:2 соответствует весовое соотношение 1:10.

Для получения концентрата с мольным соотношением 1:2 берут навеску бета-каротина 10 г и Кремофора 100 г. При прекращении нагрева такой ассоциат медленно загустевает, при комнатной температуре он представляет собой вязкую массу, в которой через 7-10 суток наблюдается кристаллизация бета-каротина. Однако свойства исходного раствора восстанавливаются после повторного прогрева системы до температур 150-160°C. Перевод концентрата в состояние водной микроэмульсии проводят, как описано в примере 3; при этом 110 г концентрата вводят в 390 мл воды. Содержание бета-каротина - 2,0%, Кремофора - 20,0%.

Пример 5. Получение водного витаминного препарата из водорастворимого бинарного ассоциата на основе альфа-токоферола ацетата и препарата Кремофор.

Мольному соотношению альфа-токоферола ацетата: препарат Кремофор 1:1 соответствует весовое соотношение 1:5,7.

Получение ассоциата проводят в соответствии с примером 3, но в 57 г расплавленного Кремофора вводят 10 г альфа-токоферола ацетата при температуре 50-90°C. Жидкий низко вязкий расплав переводят в 436 мл воды, нагретой до температуры выше 55-60°C при энергичном перемешивании.

Полученный относительно прозрачный раствор имеет концентрацию по альфа-токоферола ацетату 2%, по Кремофору - 11%.

Пример 6. Получение водорастворимого бинарного ассоциата на основе альфа-токоферола ацетата и препарата Кремофор.

Мольному соотношению альфа-токоферола ацетата : препарат Кремофор 1:2 соответствует весовое соотношение 1: 11,4.

Из указанных компонентов получают бинарный ассоциат, как описано в примере 5. Содержание альфа-токоферола ацетата - 1,8% и Кремофора - 19%.

Пример 7. Приготовление водного витаминного препарата Веторон - 2% бета-каротина на основе концентрата из бинарного сплава бета-каротин - Кремофор.

Получение препарата Веторон проводят, как описано в примере 3, но на стадии приготовления концентрата в исходный расплав Кремофора вводят 0,8 % альфа-токоферола ацетата в расчете на суммарное количество конечного продукта, а на стадии подготовки воды используют воду, разогретую до температуры не выше 70-80°C, в которую предварительно вводят 0,8% аскорбиновой кислоты в расчете на суммарное количество конечного продукта.

Пример 8. Получение водного витаминного препарата Веторон - 2% бета-каротина на основе концентрата из бинарного сплава бета-каротин-альфа-токоферола ацетат.

114 г Кремофора расплавляют и нагревают до температуры 100-130°C. В расплав при перемешивании вводят 18,8 г ассоциата, приготовленного из бета-каротина и альфа-токоферола ацетата, как описано в примере 1. Смесь при нагревании доводят до полного растворения концентрата и переносят при энергичном перемешивании в 367,2 мл предварительно разогретой до температуры 70-80°C воды с добавкой 0,8% аскорбиновой кислоты в расчете на суммарное количество конечного продукта.

Получают готовый препарат с содержанием бета-каротина - 2%, альфа-токоферола ацетата - 1,76%.

Пример 9. Получение водного витаминного препарата Веторон - из бинарного ассоциата бета-каротина и альфа-токоферола ацетата состава 1:2. Способ осуществляют, как описано в примере 8, но используют 171 г Кремофора и вводят 27,5 г концентрата, приготовленного, как описано в примере 2. Полученный расплав выливают в 301,5 г воды. В результате получают препарат с содержанием бета-каротина 2% и альфа-токоферола ацетата - 3,5 %.

Все препараты, приготовленные по предложенным способам, стабильны, допускают длительное хранение (до 3-х лет), много кратное замораживание и нагрев до температур кипения.

Промышленная применимость

Получаемые предлагаемыми способами препараты, в том числе содержащие совместно витамины жирорастворимой и водорастворимой групп в хорошо усваиваемом организмом состоянии, могут быть использованы

- в пищевой промышленности для витаминизации различных продуктов,
- в медицине при лечении различных заболеваний,
- в сельском хозяйстве для обогащения кормов и лечения животных.

Литература

1. Патент РФ 2043339, БИ № 25, 1995.
2. Патент РФ 2070529, БИ № 11, 1997.
3. Cremophor RH-40 - polyethylene glycol 40 glyceryl trihydroxystearate Volker Buhler "Vademecum for Vitamin Formulations", Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1988.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения витаминного препарата, включающий гомогенизацию витаминизирующей компоненты в предварительно нагретом ПАВ, отличающийся тем, что витаминизирующую компоненту и ПАВ берут в мольном соотношении 1:0,9-2,5, гомогенизацию осуществляют путем введения витаминизирующей компоненты в ПАВ, предварительно нагретый до температуры, достаточной для образования целевого продукта в виде водорастворимого или

жирорастворимого бинарного ассоциата исходных компонентов в зависимости от вида ПАВ.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве ПАВ используют Кремофор РН-40 или его аналоги или производные альфа-токоферола из ряда альфа-токоферола ацетат, альфа-токоферола сукцинат или альфа-токоферола сукцинат оксиэтилированный.

3. Способ получения водного витаминного препарата, включающий гомогенизацию витаминизирующей компоненты в предварительно нагретом ПАВ с последующим внесением полученного продукта в водную фазу, отличающийся тем, что витаминизирующую компоненту и ПАВ берут в мольном соотношении 1:0,9-2,5, а гомогенизацию осуществляют путем введения витаминизирующей компоненты в ПАВ, предварительно нагретый до температуры, достаточной для образования продукта в виде водорастворимого или жирорастворимого бинарного ассоциата в зависимости от вида ПАВ.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что вносят в водную фазу водорастворимый бинарный ассоциат, нагретый до текучего состояния, или жирорастворимый бинарный ассоциат в виде горячего раствора в неионогенном водорастворимом втором ПАВ, предварительно нагретом до температуры, достаточной для растворения ассоциата, причем жирорастворимый бинарный ассоциат и неионогенный водорастворимый второй ПАВ берут в мольном соотношении 1:0,9-2,5 в пересчете на содержание витаминизирующей компоненты в бинарном ассоциате, при этом водную фазу предварительно нагревают до температуры 50-90°C.

5. Способ по пп.3 и 4, отличающийся тем, что в качестве водной фазы используют чистую воду или воду, содержащую биологически активные компоненты, преимущественно витамины групп С, В и/или микроэлементы и любые иные технологически или функционально необ-

ходимые составляющие, а в качестве ПАВ берут Кремофор РН-40 или его аналоги или производные альфа-токоферола из ряда альфа-токоферола ацетат, альфа-токоферола сукцинат или альфа-токоферола сукцинат оксиэтилированный.

6. Витаминный препарат, представляющий собой бинарный ассоциат витаминизирующей компоненты и ПАВ, при этом мольное соотношение витаминизирующей компоненты и ПАВ составляет 1:0,9-2,5.

7. Витаминный препарат по п.6, отличающийся тем, что в качестве ПАВ он содержит Кремофор РН-40 или его аналоги или производные альфа-токоферола из ряда альфа-токоферола ацетат, альфа-токоферола сукцинат или альфа-токоферола сукцинат оксиэтилированный.

8. Водный витаминный препарат, представляющий собой раствор в водной фазе водорастворимого бинарного ассоциата, содержащего витаминизирующую компоненту и ПАВ в мольном соотношении 1:0,9-2,5.

9. Водный витаминный препарат, представляющий собой раствор содержащего витаминную компоненту и ПАВ жирорастворимого бинарного ассоциата в водной фазе, при этом он содержит неионогенный водорастворимый второй ПАВ, а мольное соотношение содержащего витаминную компоненту и первый ПАВ в мольном соотношении 1:0,9-2,5 бинарного ассоциата и второго неионогенного водорастворимого ПАВ составляет 1:0,9-2,5 в пересчете на содержание витаминизирующей компоненты.

10. Водный витаминный препарат по п.8 или 9, отличающийся тем, что в качестве ПАВ используют Кремофор РН-40 или его аналоги или производные альфа-токоферола из ряда альфа-токоферола ацетат, альфа-токоферола сукцинат или альфа-токоферола сукцинат оксиэтилированный.

