

Sposób otrzymywania uniwersalnego dodatku do żywności do stabilizacji tekstury albo zagęszczania, zwłaszcza z wyłoków jabłkowych oraz dodatek otrzymany tym sposobem

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania dodatku do żywności oraz dodatek otrzymany tym sposobem, którego skład umożliwia zastosowanie zarówno do stabilizacji tekstury suchych produktów spożywczych, jak i zagęszczania produktów spożywczych uwodnionych. Dodatek pozyskiwany jest przede wszystkim z wyłoków jabłkowych, stanowiących odpadowy materiał uboczny w przetwórstwie owocowo-warzywnym.

W zgłoszeniu patentowym EP 0756828 A1 przedstawiona została kompozycja odżywcza, zawierająca 15-50% wag. włókien rozpuszczalnych polisacharydów nieskrobiowych, takich jak guma arabska i pektyny, 15-45% wag. nierozpuszczalnych polisacharydów nieskrobiowych, takich jak: celulozy, hemicelulozy i ligniny i 8-70% wag. oligosacharydów i/lub skrobi opornej. Kompozycja stanowi środek dietetyczny do stosowania jako dodatek albo suplement diety.

Zgłoszenie patentowe US2005272836 A1 ujawnia dyspergującą w wodzie celulozę i sposób jej wytwarzania. Materiał jest stosowany jako dodatek dla zapewnienia produktom spożywczym dostatecznej lepkości i stabilności (odporność na ciepło, stabilność zawiesiny). Sposób wytwarzania dyspergującej w wodzie celulozy obejmuje etapy: (1) wytworzenia wodnej dyspersji włókien celulozowych o długości cząstek 4 mm lub mniejszej z celulozowej substancji pochodzącej ze ścian komórkowych roślin, które mają średni stopień polimeryzacji 400 lub więcej i zawartość [alfa]-celulozy wynoszący 60-100% wagowo, z tym, że wykluczona jest substancja celulozowa o średnim stopniu polimeryzacji, mniejszym niż 1300 i zawartości [alfa]-celulozy większej niż 90% wagowo; (2) skracanie i mikronizację włókien celulozy w dyspersji wodnej (1) w taki sposób, że ich objętość sedymentacyjna wynosi 70% objętościowo lub

więcej, oraz (3) poddanie wodnej otrzymanej dyspersji zawierającej cząstki celulozy włóknistej obróbce za pomocą homogenizatora wysokociśnieniowego ciśnieniu 60-414 MPa.

W zgłoszeniu patentowym CN102146143 opisano sposób otrzymywania pektyn i celulozy poprzez ekstrakcję ich z pozostałości żeńszenia jako surowca oraz ich zastosowanie. Sposób obejmuje następujące etapy: suszenie i sterylizację wyekstrahowanych pozostałości żeńszenia, mielenie, ekstrakcję kwasem, odbarwienie i wytrącanie alkoholem, przemywanie alkoholem, suszenie i mielenie w celu otrzymania pektyny i przeprowadzenie ekstrakcji na uzyskanych po ekstrakcji pektyny pozostałościach, wybielanie, suszenie i mielenie w celu otrzymania produktu celulozowego.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania uniwersalnego dodatku do żywności do stabilizacji tekstury suchych produktów spożywczych, jak i zagęszczania produktów spożywczych uwodnionych, zwłaszcza z wyłoków jabłkowych. Celem jest także opracowanie dodatku otrzymanego tym sposobem. Dodatek, jako stabilizator tekstury takich suchych produktów spożywczych jak: ciastka, wafle, pieczywo cukiernicze, pieczywo chrupkie, powinien korzystnie wpływać na kruchość i chrupkość takich wyrobów. Jako zagęstnik, dodatek powinien być wystarczająco lepki i powinien odznaczać się odpowiednią zwilżalnością i łatwością rozprowadzenia w produkcji.

Istotny jest ponadto aspekt prozdrowotny otrzymanego produktu. Według aktualnych badań, w krajach wysoko uprzemysłowionych, spożycie błonnika jest zbyt małe w stosunku do potrzeb organizmu – wynosi 10-15g na dobę, a optymalnie powinno wynosić 30-40g na dobę. Wpływa to na powstawanie i rozwój różnych chorób cywilizacyjnych. Obecnie skrobia i jej pochodne należą do najpopularniejszych zagęstników i stabilizatorów tekstury. Jest to substancja bardzo dobrze przyswajalna, metabolizowana, będąca źródłem energii. Jednak w dobie coraz większych problemów związanych z chorobami cywilizacyjnymi, do których należy m.in. otyłość, cukrzyca, nadciśnienie tętnicze,

spożywanie wysokoenergetycznych posiłków nie jest dla wielu osób korzystne. Skrobia zawierająca duże ilości amylopektyny ma wysoki indeks glikemiczny, co oznacza, że powoduje szybki wzrost poziomu cukru we krwi uniemożliwiając kontrolę wydzielania insuliny przez organizm. Dlatego też istnieje potrzeba zastąpienia skrobi materiałem o dobrych właściwościach teksturotwórczych ale o korzystniejszym oddziaływaniu na organizm. Do takich składników należą inne polisacharydy, wchodzące w skład roślinnych ścian komórkowych – celuloza, hemicelulozy, ligniny, pektyny. Mimo, że celuloza i jej pochodne figurują w wykazie dozwolonych substancji dodatkowych do żywności, a stosowanie pektyn nie wymaga znakowania symbolem E, substancje te są wykorzystywane w dużo mniejszej skali niż pochodne skrobi.

Dodatkowo celem wynalazku jest zagospodarowanie wytlóków, materiału ubocznego w przetwórstwie owocowo-warzywnym, których głównym składnikiem są polisacharydy ścian komórkowych. Znaczna część wytlóków jest traktowana jako odpad i nie jest zagospodarowywana. Jest to problem dużej skali, w Polsce nie ma zintegrowanego z przetwórcami roślinnych surowców żywnościowych systemu przerobu produktów odpadowych. Większość kieruje się na wysypiska, do kompostowni, przeznacza na pasze lub cele energetyczne. Biorąc pod uwagę potencjał wytlóków owocowych i warzywnych pod względem właściwości technologicznych oraz zdrowotnych można wnioskować, że kompleksowo przygotowany preparat teksturotwórczy na bazie polisacharydów roślinnych mógłby być konkurencyjny dla popularnie stosowanych dodatków skrobiowych.

Istotą sposobu według wynalazku jest to, że prowadzi się go w następujących etapach:

- rozdrobnione wytloki jabłkowe poddaje się wstępnemu suszeniu, po czym są one rozdrabniane i poddawane dalszemu suszeniu aż do usunięcia wilgoci z suszu. Suszenie odbywa się korzystnie w warstwie fluidalnej suszarki fluidalno-rozpyłowej;

- uzyskany susz poddany zostaje mikronizacji w młynku kulowym po czym rozdziela się go na dwie frakcje: o granulacji 50 – 100  $\mu\text{m}$  oraz 100 – 500  $\mu\text{m}$ ;

- otrzymany susz o granulacji 50 –100  $\mu\text{m}$ , odcukrza się poprzez przepłukanie 95% alkoholem etylowym, poddaje się homogenizacji ultradźwiękowej i po odsączeniu z nadmiaru wody, zamraża, a następnie poddaje procesowi liofilizacji w celu uzyskania liofilizowanych wytlóków jabłkowych;

- z otrzymanego suszu, o granulacji 100 – 500  $\mu\text{m}$  uzyskuje się pektyny niskoestryfikowane NE poprzez rozpuszczenie wytlóków w kwasie. Korzystnie, wytloki jabłkowe rozpuszcza się w kwasie cytrynowym w stosunku 1:50. Roztwór miesza się w temperaturze 85 - 99°C, filtruje i zagęszcza w wyparce. Schłodzoną zawiesinę doprowadza się do pH = 4,0 – 4,4. Stosuje się w tym celu 25% wodę amoniakalną. Następnie dodaje się alkohol propylowy w ilości dwukrotnie większej od objętości roztworu pektyn. Po wymieszaniu zawiesiny i jej odstawieniu zbiera się pektyny znajdujące się na powierzchni, filtruje i przemywa 95% alkoholem etylowym. Następnie poddaje się je suszeniu rozpyłowemu przy temperaturze rzeczywistej w komorze wynoszącej 95 - 100 °C i wysuszone zbiera w postaci proszku;

- z części otrzymanych uprzednio pektyn niskoestryfikowanych NE otrzymuje się pektyny deestryfikowane, o stopniu estryfikacji 12 – 15%. W tym celu pektyny niskoestryfikowane NE rozpuszcza się w wodzie i doprowadza do pH=10,5 – 11, po czym pozostawia na 80 – 100 min w temperaturze 2 - 8°C. Następnie dodaje się 95% alkoholu etylowego w ilości równej objętości roztworu. Pektyny zbiera się, filtruje i przemywa 70% alkoholem etylowym a następnie suszy w temperaturze 35 – 45°C i miele w młynku kulowym.

W ostatnim etapie sporządza się mieszaninę z otrzymanych: wytlóków jabłkowych liofilizowanych, pektyny jabłkowej niskoestryfikowanej NE suszonej rozpyłowo oraz pektyny jabłkowej deestryfikowanej.

Istotą dodatku do żywności otrzymanego sposobem według wynalazku jest to, że jest mieszaniną składającą się z: 55 – 65% wytlóków jabłkowych

liofilizowanych, 25 - 30% pektyny jabłkowej suszonej rozpyłowo i przynajmniej 10 % pektyny jabłkowej deestryfikowanej. Dodatek dodawany jest do żywności w ilości 2 – 8 % wagowo.

Dodatek otrzymany sposobem według wynalazku posiada szczególnie korzystny dla zdrowia skład chemiczny. Zastosowana obróbka fizyczna i chemiczna umożliwia wprowadzenie znacznej ilości nierozpuszczalnego włókna pokarmowego (55 - 65% dodatku) oraz pektyn (35 - 45%).

Ponadto do produkcji dodatku nie stosuje się żadnych agresywnych substancji chemicznych, takich jak np. kwas solny, stosowany powszechnie w przemyśle do ekstrakcji pektyn. Modyfikacje składników dodatku polegają głównie na procesach fizycznych takich jak suszenie fluidyzacyjne, rozpyłowe, liofilizacja, mikronizacja i homogenizacja ultradźwiękowa.

Włókno pokarmowe produkowane w standardowy sposób ma słabą rozpuszczalność co ogranicza jego stosowanie w produktach spożywczych, ponieważ tworzy ono agregaty w uwodnionych produktach spożywczych, co jest niekorzystną cechą dla konsumentów. Zastosowana obróbka zawierająca mikronizację oraz liofilizację pozwala na osiągnięcie dobrej dyspersji i otrzymanie homogenicznego roztworu w produktach spożywczych takich jak np. przetwory mleczne, soki, zupy itp.

Ponadto, wysoka zawartość nierozpuszczalnego włókna pokarmowego, którego znaczną część stanowi celuloza, pozwala na zwiększenie chrupkości produktów spożywczych suchych, np. ciastek.

Pektyny o bardzo niskim stopniu estryfikacji, będące składnikiem dodatku, umożliwiają tworzenie żelowej struktury poprzez sieciowanie jonami wapnia. Powoduje to znaczny wzrost lepkości produktów uwodnionych.

Dodatek pektyn suszonych rozpyłowo pozwala na uzyskanie bardzo dobrej zwilżalności i szybkiego rozprowadzenia w uwodnionych produktach spożywczych. Zapobiega to tworzeniu się agregatów i grudkowatej tekstury. Sam materiał jest niewyczuwalny dla konsumenta.

Właściwości reologiczne uwodnionych produktów spożywczych z zastosowaniem dodatku według wynalazku różnią się istotnie w porównaniu z dodatkiem niemodyfikowanych błonników z marchwi i jabłka. Znaczny wzrost lepkości w przypadku produktów z zastosowaniem dodatku według wynalazku świadczy o dużej zdolności do ich zagęszczania.

Korzystny wpływ dodatku według wynalazku na chrupkość pieczywa cukierniczego potwierdzają uzyskane najwyższe wartości zliczeń i zdarzeń emisji akustycznej (co ma związek z chrupkością i kruchością produktów) oraz sztywności bez jednoczesnego podwyższenia twardości ciastek w teście przebiecia. Pieczywo cukiernicze wypiekane z zastosowaniem dodatku według wynalazku odznacza się najwyższą kruchością spośród ciastek z dodatkiem innych polisacharydów (błonnika z jabłek i marchwi, pektyny jabłkowej oraz suszonej rozpyłowo pektyny jabłkowej).

Z przeprowadzonych badań wynika ponadto, że dodatek według wynalazku charakteryzuje się kątem zwilżania porównywalnym do pektyn, pomimo znacznej zawartości nierozpuszczalnego w wodzie błonnika. Wartość kąta zwilżania jest mniejsza niż  $90^{\circ}$ , co świadczy o hydrofilowości materiału. Oznacza to, że skład dodatku umożliwia łatwe wprowadzenie nierozpuszczalnego błonnika do produktów spożywczych uwodnionych.

Dodatek ma także korzystne parametry nanostrukturalne i nanomechaniczne. Wysokie wartości modułu Young'a są charakterystyczne dla nieelastycznych materiałów. Na podstawie niskich wartości modułu Young'a można wnioskować, że dodatek według wynalazku charakteryzuje się lepszą przydatnością do przetwórstwa. Jednocześnie dodatek ma niską wartość adhezji. Wysoka adhezja jest niekorzystna ze względu na kleistość materiału w urządzeniach i przewodach transportowych. Z technologicznego punktu widzenia zarówno moduł Young'a jak i adhezja powinny posiadać niskie wartości co jest spełnione w przypadku dodatku według wynalazku.

Dodatek otrzymany sposobem według wynalazku jest dodatkiem uniwersalnym, może być stosowany jako zagęstnik w produktach uwodnionych (np. soki, przeciera, zupy, sosy, przetwory mleczne itp.) oraz jako substancja poprawiająca kruchość i chrupkość produktów o niskiej zawartości wody (np. pieczywo cukiernicze, wafle, pieczywo chrupkie). W każdym z tych zastosowań, oprócz funkcji technologicznej pełni także funkcję prozdrowotną ponieważ wprowadza do pokarmu błonnik pokarmowy, który jest deficytowym składnikiem diety i wymaga suplementacji w diecie szczególnie osób spożywających głównie wysoko przetworzoną żywność. Ponadto dodatek zagospodarowuje materiał uboczny w przetwórstwie owocowo-warzywnym w postaci wyłoków z jabłek.

Korzystne cechy dodatku według wynalazku zostały ponadto pokazane na rysunkach, gdzie:

Fig.1 przedstawia wzrost lepkości i poprawę właściwości reologicznych maślanki z zastosowaniem dodatku według wynalazku;

Fig.2 przedstawia wzrost lepkości i poprawę właściwości reologicznych soku pomidorowego z zastosowaniem dodatku według wynalazku;

Fig.3 przedstawia wzrost lepkości i poprawę właściwości reologicznych barszczu białego z zastosowaniem dodatku według wynalazku;

Fig.4 przedstawia wzrost lepkości i poprawę właściwości reologicznych dresingu z dodatkiem modyfikowanych polisacharydów, z zastosowaniem dodatku według wynalazku;

Fig.5 przedstawia wpływ dodatku według wynalazku na chrupkość pieczywa cukierniczego na podstawie uzyskanych parametrów mechanicznych i akustycznych ciastek wypiekanych z dodatkiem modyfikowanych polisacharydów w teście przebicia;

Fig.6 przedstawia zwilżalność w porównaniu z innymi polisacharydami na podstawie uzyskanych wartości kątów zwilżania modyfikowanych polisacharydów;

Fig. 7 przedstawia właściwości nanostrukturalne i nanomechaniczne na podstawie uzyskanych wartości modułu Younga i adhezji dla modyfikowanych polisacharydów roślinnych.

Przykład wykonania sposobu i przykład otrzymania dodatku według sposobu.

Sposób otrzymywania uniwersalnego dodatku do żywności do stabilizacji tekstury albo zagęszczania, zwłaszcza z wyłoków jabłkowych, przeprowadzono w następujących etapach:

W etapie 1 przygotowano wyłoki jabłkowe. Twarde jabłka przechowywano w warunkach chłodniczych przez okres minimum 1 doby. Następnie jabłka rozdrobniono w sokowirówce zaopatrzonej w podwójny rozdrabniacz ślimakowy (Twin Gear Juice Extractor, Green Star Elite GSE-5000). Uzyskane w ten sposób wyłoki poddano wstępnemu suszeniu w warstwie fluidalnej w suszarce fluidyzacyjno-rozpyłowej (Eureka. Inżynieria Spożywcza, Doradztwo i Projektowanie). Wstępnie podsuszone wyłoki rozdrobniono w rozdrabniaczu laboratoryjnym zaopatrzonym w trzy pary obracających się ostrzy. Rozdrobnione wyłoki poddano dalszemu suszeniu w suszarce rozpyłowo-fluidyzacyjnej, aż do uzyskania pozbawionego wilgoci suszu.

W etapie 2, uzyskany w etapie 1 susz rozdrobniono w młynku kulkowym (Retsch MM400). Rozdrabnianie przeprowadzono przy częstotliwości 30 uderzeń/minutę w czasie 20 minut. Następnie przesiano na standaryzowanych sitach otrzymując dwie frakcje: S1, o granulacji 50 – 100  $\mu\text{m}$  oraz S2, o granulacji 100 – 500  $\mu\text{m}$ .

W etapie 3 otrzymany w etapie 2 susz S1, o granulacji 100 – 50  $\mu\text{m}$ , odcukrzono mieszając w 95% alkoholu etylowym (ok. 1h), a następnie homogenizowano ultradźwiękowo przy użyciu procesora ultradźwiękowego (procesor ultradźwiękowy z automatycznym strojeniem VCX-130FSJ, Sonics), przyjmując następujące parametry – czas 2 x 30 min, amplituda 50%. Po odsączeniu z nadmiaru wody, S2 o granulacji 50-100  $\mu\text{m}$  umieszczono na plastikowych szalkach Petriego i zamrożono, po czym poddano procesowi liofilizacji w liofilizatorze laboratoryjnym.

W etapie 4, z otrzymanego w etapie 2 suszu S2 o granulacji 100 – 500  $\mu\text{m}$  uzyskano pektyny niskoestryfikowane NE suszone rozpyłowo. W tym celu przygotowano roztwór kwasu cytrynowego o  $\text{pH}=2,5$ , po czym rozpuszczono zmielone wytloki w kwasie w ilości 1: 50, zawiesinę mieszano przez 30 min. w temperaturze  $97^{\circ}\text{C}$ , przefiltrowano i zagęszczono w wyparce. Schłodzoną zawiesinę doprowadzono do  $\text{pH}=4,2$  za pomocą 25% wody amoniakalnej, po czym dodano alkoholu propylowego w ilości dwukrotnie większej od objętości roztworu pektyn. Zawiesinę mieszano przez 10 min. przy użyciu mieszadła laboratoryjnego i pozostawiono na 1 h, po czym zebrano pektyny znajdujące się na powierzchni, przefiltrowano i przemyto je 95% etanolem. Pektyny poddano suszeniu rozpyłowemu w suszarce fluidyzacyjno-rozpyłowej (Eureka. Inżynieria Spożywcza, Doradztwo i Projektowanie), przy następujących parametrach – temperatura rzeczywista w komorze wynosiła  $100^{\circ}\text{C}$ , temperatura powietrza na wlocie:  $90^{\circ}\text{C}$ , temperatura powietrza wylotowego:  $60^{\circ}\text{C}$ . Wysuszony materiał zebrano w postaci proszku.

W etapie 5, z części otrzymanych w etapie 4 pektyn niskoestryfikowanych NE otrzymano pektyny deestryfikowane. W tym celu uzyskane w etapie 4 pektyny rozpuszczano w wodzie przez 8 h. Dodano 10% roztwór  $\text{K}_2\text{CO}_3$  do uzyskania  $\text{pH}=11$ , po czym pozostawiono na 90 min. w temperaturze  $5^{\circ}\text{C}$ . Po tym czasie dodano 95% etanolu w ilości równej objętości roztworu. Pektyny zebrano, przefiltrowano i przemyto 70% etanolem, po czym wysuszono w temperaturze  $40^{\circ}\text{C}$ . Po wysuszeniu pektyny zmielono w młynku kulowym (30 min., 30 obr./s).

W etapie 6 sporządzono mieszaninę z frakcji otrzymanych w etapach 3, 4 i 5.

Dodatek uzyskano poprzez sporządzanie mieszaniny składającej się z: 60% wytlóków jabłkowych liofilizowanych, 30% pektyny jabłkowej suszonej rozpyłowo i 10 % pektyny jabłkowej deestryfikowanej. Tak przygotowany dodatek dodawany jest do żywności w ilości 5% wagowo. Uzyskany sposobem według wynalazku dodatek ma następujące parametry fizyko-chemiczne:

1. Kwasowość – 1.17 g/100g
2. pH – 3.31
3. Gęstość usypna – 0.392 g/cm<sup>3</sup>
4. Gęstość utrżciona – 0.705 g/cm<sup>3</sup>
5. Wilgotność – 8.05%
6. Granulacja – 50-100 µm
7. Lepkość roztworu 5% - 0.076 Pas
8. Zawartość kwasu galakturonowego – 204.3 µg/mg
9. Zawartość wapnia – 7.234 µg/mg

PEŁNOMOCNIK  
Magdalena Tarała  
Rzecznik patentowy