

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 157616 B



(21) Patentansøgning nr.: 2407/86

(51) Int.Cl.⁵ C 08 B 37/06

A 23 G 3/00

(22) Indleveringsdag: 22 maj 1986

(41) Alm. tilgængelig: 23 nov 1987

(44) Fremlagt: 29 jan 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: A/S *KØBENHAVNS PEKTINFABRIK; 4623 Lille Skensved, DK

(72) Opfinder: Steen *Buhl; DK, Claus *Rolin; DK, Steen Højgaard *Christensen; DK

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) **Gummiagtigt stof, baseret på pektin, til brug i pastiller og lignende konfekturvarer og konfekturvarer indeholdende samme**

(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 4712/74

DE off. g. skrift nr. 2836140

(57) Sammendrag:

2407-86

Gummiagtigt stof til brug i konfekturvarer og omfattende amideret pektin med en amideringsgrad på 5-25%, en forestringsgrad på mindst 50% og en gennemsnitlig molekylvægt på 15.000-75.000, samt konfekturvarer indeholdende et sådant gummiagtigt stof.

Opløsninger af det gummiagtige stof har en så lav viskositet, at der heraf kan udstøbes pastiller uden "hale"-dannelse og med en ønsket tekstur.

DK 157616 B

Opfindelsen angår et gummiagtigt stof, baseret på pektin, til brug i pastiller og lignende konfekturvarer.

5 Gummi arabicum finder udstrakt anvendelse i en række konfekturvarer, såsom lakridspastiller, frugtpastiller, vingummi og tyggummi. Dette skyldes en række gunstige egenskaber, hvoraf de vigtigste er, at det er opløseligt i vand i en mængde på op til 40% af vandets vægt, at den dannede opløsning har en ringe viskositet, at opløsningen ikke gelerer ved lav pH, at en opløsning af gummi arabicum kan udstøbes uden tråd("hale")dannelse ved en temperatur på 10 ca. 65°C, og at konfekturvarer, såsom pastiller, indeholdende gummi arabicum har en behagelig, gummiagtig tekstur.

15 Gummi arabicum udvindes af saften fra akacietræet, og udbudet og prisen for gummi arabicum er stærkt afhængig af klimatiske forhold.

20 Kraftig tørke i de områder i Afrika (Sudan, Etiopien, Senegal og Nigeria), som er hovedproducenter af gummi arabicum, har i de senere år reduceret udbudet af og fremkaldt en væsentlig prisstigning for gummi arabicum.

25 Det er i takt hermed blevet forsøgt at udvikle gummiagtige stoffer til hel eller delvis erstatning af gummi arabicum. Et eksempel på et sådant gummiagtigt stof er modificeret stivelse, der dog ikke er i besiddelse af alle gummi arabicum's gode egenskaber. Således opnås med modificeret stivelse ikke en tilfredsstillende tekstur, og pastiller indeholdende stoffet har tendens til at klæbe fast til gane og tænder. Hertil kommer, at modificeret stivelse dæmper virkningen af de anvendte smagsstoffer og ikke kan anvendes i 30 sukkerfrie produkter.

35 Det er kendt, at der i visse konfekturvarer, såsom vingummi, kan opnås en fast, gummiagtig struktur ved at anvende gelatine indeholdende en mindre mængde pektin som gummibestanddel. Det er også kendt, at der ved iblanding af pektin i gelatine opnås en forbedring af produktets tekstur, og at der ved anvendelse af pektin alene fremkommer pastiller med en utilfredsstillende kort tekstur.

En væsentlig ulempe ved de kendte blandinger af gelatine og pektin

er, at heraf fremstillede vandige opløsninger har en for høj viskositet til, at de kan anvendes til traditionel udstøbning af pastiller, og at man ikke kan reducere viskositeten ved at anvende mindre mængder gelatine og pektin, idet der så ikke opnås den ønskede tekstur.

Det har nu overraskende vist sig, at disse ulemper ved de kendte blandinger af gelatine og pektin kan elimineres ved at anvende en særlig slags pektin, og at det gummiagtige stof ifølge opfindelsen har gummi arabicums gode egenskaber med hensyn til udstøbning og tekstur.

Opfindelsen er således ejendommelig ved, at det gummiagtige stof består af amideret pektin med en amideringsgrad på 5-25%, en forestringsgrad på mindst 50% og en gennemsnitlig molekylvægt på 15.000-75.000.

Den ved fremstilling af f.eks. pastiller anvendte blanding af bestanddele, d.v.s. gummiagtigt stof, vand, smagsstoffer, såsom lakridspulver og ammoniumchlorid, puffer, sukker og glucosesirup, skal således fortrinsvis have en maksimal viskositet på 3000 cP ved 65°C og 65° Brix refraktometertørstof.

Anvendelsen af ovennævnte amiderede pektin i stedet for den kendte blanding af pektin og gelatine resulterer i en væsentlig viskositetsnedsættelse, nemlig til under den ovenfor nævnte viskositet på 3000 cP og dermed i en nedsat tendens til tråd("hale")dannelse ved udstøbning af pastiller m.v.

Ved højere amideringsgrader vil pektinen i stigende grad reagere med Ca^{++} -ioner, hvorved der indtræder en viskositetsstigning. Såfremt amideringsgraden overstiger 25%, vil pektinen normalt gelere ved udstøbningstemperaturen, f.eks. 65°C.

Med stigende amideringsgrad opnås også en hårdere tekstur. Valget af amideringsgrad bliver derfor et kompromis mellem viskositet og tekstur. Et foretrukket område for amideringsgraden er 5-20%.

Pektinens forestringsgrad skal som nævnt være mindst 50%. For-

estringsgraden er det omfang, hvori galakturonsyregrupperne i pektinen er forestret med methylalkohol.

5 Pektiner med en forestringsgrad på under 50% er relativt stærkt reaktive, hvilket resulterer i, at de får tendens til at reagere med calciumioner, der f.eks. er til stede i lakridspulver, og derved fremkalde en uønsket viskositetsstigning. På den anden side set har en høj forestringsgrad, d.v.s. over ca. 75%, den uønskede virkning, at der opstår tendens til gelyring, der giver en grynet og dermed
10 forringet tekstur.

Valget af forestringsgrad er således et kompromis mellem viskositet og tekstur. Det foretrækkes at anvende pektin med en forestringsgrad på 55-75%.

15 En særlig fordel ved det gummiagtige stof ifølge opfindelsen er, at det fremkalder de ønskede egenskaber hos slutproduktet ved anvendelse af relativt små mængder, nemlig i mængder på 3-15 og navnlig 4-10 vægtprocent. Til sammenligning skal nævnes, at gummi arabicum normalt indgår i tilsvarende slutprodukter i en mængde på ca. 35
20 vægtprocent.

Opfindelsen angår også konfekturvarer indeholdende et gummiagtigt stof.

25 Konfekturvarerne ifølge opfindelsen er således ejendommelige ved, at konfekturvaren indeholder det gummiagtige stof ifølge krav 1.

Konfekturvarerne ifølge opfindelsen kan om ønsket indeholde en
30 blanding af det gummiagtige stof ifølge opfindelsen, gelatine, gummi arabicum eller blandinger af disse.

Fra beskrivelsen til DK patentansøgning nr. 4712/74 kendes en fremgangsmåde til fremstilling af et langsomt stivnende gelyrings-
35 middel ved omsætning af pektin med en ammoniakalsk alkoholopløsning til dannelse af en pektin med en methyleringsgrad på 60-70 og et CONH₂-gruppeindhold på 3-6 % i forhold til det samlede antal galakturonsyreenheder. Pektinen, der anvendes som udgangsmateriale, er ekstraheret fra normale pektinholdige kilder, såsom

citrusfugtskaller. Da normale pektiner har en molekylvægt på mellem 90.000 og 120.000, er der således tale om en markant forskel i molekylvægt, i forhold til den amiderede pektin i det gummiagtige stof ifølge opfindelsen. I DE-offentliggørelsesskrift nr. 2836140 er der beskrevet et geleringsmiddel bestående af en blanding af pektin og/eller et pektinderivat og carragenan, hvor et foretrukket pektinderivat er en lavtforestret pektin med en forestringsgrad på 40-50%, og hvor pektinderivatet angiveligt kan være amideret pektin indeholdende 10-20% amiderede grupper. Pektinen, som tænkes anvendt, er en pektin med normal molekylvægt, nemlig mellem 90.000 og 120.000.

Opfindelsen skal herefter beskrives nærmere under henvisning til efterfølgende eksempel, der illustrerer fremstillingen af pastiller indeholdende det gummiagtige stof ifølge opfindelsen, evt. i blanding med gummi arabicum, og beskriver forskellige egenskaber hos disse pastiller sammenlignet med pastiller med en kendt sammensætning.

20 EKSEMPEL

a) Fremstilling af pektin.

2,50 kg tørrede citronskaller ekstraheredes i 4 timer med 50 l demineraliseret vand med en temperatur på 90°C, idet blandingen ved ekstraktionens begyndelse syrnedes til en pH-værdi på 2,0 med salpetersyre. Uopløselige bestanddele fjernedes ved frafiltrering. Filtratets pH-værdi indstilledes på 1,7 med salpetersyre. Det således opnåede filtrat underkastedes derpå en ionbytning med en kationbytter (Amberlite® 120) til fjernelse af calciumioner. Pektinen udfældedes derpå i 80% isopropanol.

Den udfældede pektin opslæmmedes i 15 liter 80% isopropanol ved 0°C. 25%'s ammoniakvand tilsattes, indtil der var opnået en koncentration på 3,4 vægtprocent ammoniak. Efter henstand i 60 min. vaskedes pektinen i 60% isopropanol, og pH justeredes til 3,3-3,6 med syre. Derpå fraskiltes, pressedes og tørredes pektinen, og til slut foretoges en formaling og en sigtning. Den således opnåede pektin, A, havde følgende egenskaber:

Forestringsgrad (DE):	56,6%
Amideringsgrad (DA):	9,3%
Gennemsnitlig molekylvægt (MV):	52.000

5 På tilsvarende måde fremstilledes følgende pektiner B-E:

	B	C	D	E
DE, %	67,7	65,4	57,3	64,1
DA, %	8,0	10,9	14,5	12,6
10 Pektin, %	93,9	94,0	96,6	97,8
pH af 1% opløsning	4,60	4,60	4,60	3,93
MV	69.000	71.000	64.000	47.000

15 Den gennemsnitlige molekylvægt (MV) bestemtes ved måling af den relative viskositet af en 0,1 vægtprocents pektinopløsning i nærværelse af natriumhexametaphosphat (kompleksdanner). Målingen udførtes ved i et bægerglas med omrørmagnet at afveje ca. 90 g natriumhexametaphosphatopløsning dannet ved opløsning af 20 g natriumhexametaphosphat i 2000 ml ionbyttet udkogt vand og med en

20 pH-værdi på 4,5. Under omrøring tilsattes 100 mg syrevasket pektin, og omrøringen fortsattes, indtil pektinen var fuldstændig opløst, hvorefter der tilsattes yderligere natriumhexametaphosphatopløsning, indtil der var blevet tilsat en samlet mængde på 100,0 g. Den dannede opløsning filtreredes, og 5,00 ml indførtes i et Silber Brand

25 nr. 111 viskosimeter, der blev anbragt i et termostateret vandbad ved $25^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ i 15 min. Der foretoges derpå mindst 5 målinger af udløbstiden for hver opløsning, og middelværdien af målingerne udregnedes.

30 Den relative viskositet beregnedes på basis af formlen:

$$35 \quad \eta_r = \frac{(t_o - \frac{K}{t_o})}{(t_h - \frac{K}{t_h})}$$

hvor t_o og t_h er udløbstider for henholdsvis pektinopløsning og natriumhexametaphosphatopløsning, og hvor

6

$$K = \frac{Q \cdot t_v^2}{Q + (0,226 \cdot L \cdot t_v)}$$

5 hvor Q = volumenet af viskositetspæren i cm^3 , L = længden af kapillarrøret i cm og t_v = udløbstiden for vand i sek.

Molekylvægten beregnedes herefter ved hjælp af formlen

10
$$M = 1,277 \cdot 10^6 (\eta_r^{1/6} - 1) \text{ g/mol},$$

idet den udregnede værdi afrundes til nærmeste hele multiplum af 1000.

15 DE- og DA-værdierne bestemtes ved metoder beskrevet i "Food Chemicals Codex 3rd edition", pp. 215-217, National Academy Press, Washington D.C. 1981.

20 b) Fremstilling af pastilkog.

Der anvendtes følgende grundrecept:

		<u>I</u>	
25	Gummiagtigt stof	40	g
	Vand	450	-
	Lakridspulver	31	-
	Ammoniumchlorid	26,5	-
	Trinatriumcitrat, $2\text{H}_2\text{O}$	4,5	-
	Saccharose	246	-
30	Glucosesirup (84% tørstof), 40 DE	357	-
		<hr/>	
		1155	g

35 Ved at øge indholdet af gummiagtigt stof til 60, 80, 100, 120 og 150 g og ved at reducere indholdet af saccharose og glucosesirup tilsvarende fremkom fem yderligere recepter, der i det følgende er betegnet II, III, IV, V og VI.

Vandet opvarmedes til $80\text{-}85^\circ\text{C}$ og overførtes til en køkkenblender.

Det gummiagtige stof hældtes i blenderen, og blandingen omrørtes i 10 min., hvorved det gummiagtige stof gik i opløsning. Opløsningen opvarmedes derpå til 95°C, hvorpå der tilsattes en tør blanding af lakridspulveret, ammoniumchlorid, trinatriumcitrat, 2H₂O og sukker.

5 Efter ca. 5 minutters forløb var de tilsatte bestanddele gået i opløsning. Derpå tilsattes glucosesiruppen under omrøring. Til slut foretoges kontrol af tørstofindholdet (65%) og en pH-måling.

c) Fremstilling af pastiller.

10

En tørrebakke fyldtes med hvedemel, idet melet fordeltes jævnt over bakken. Med en skabelon udformedes fordybninger med en form svarende til den ønskede pastilform i mellaget.

15 Pastilkog med en temperatur på ca. 66°C indførtes i hver fordybning i en mængde på ca. 1 g tørstof. Efter endt udstøbning anbragtes tørrebakken i et tørreskab, og de udstøbte pastiller tørredes ved 72°C i 40-48 timer under tvungen luftcirkulation. De herved dannede pastiller havde en diameter på 16 mm og en tykkelse på 3-4 mm.

20

Et passende antal pastiller vejedes og opløstes derpå i vand ved en temperatur på 60-65°C, hvorpå refraktometertørstoffet bestemtes. På basis af vejeresultaterne og refraktometertørstoffet bestemtes pastillernes tørstofindhold.

25

d) Bedømmelse af udstøbningsforhold og pastillernes organoleptiske egenskaber.

Ved udstøbning af pastiller er det vigtigt, at tilførslen af pastilkog til de anvendte støbeforme (hulrum) kan afbrydes momentant uden tråd(hale)-dannelse. Forekomsten af "haler" ved afbrydelse af udstrømningen af pastilkogene under udstøbningen iagttoges og registreredes.

35 De fremstillede pastiller tørredes til et tørstofindhold på 94-96% og underkastedes en organoleptisk bedømmelse af et smagspanel, og der foretoges samtidig en sammenligning med referencepastiller fremstillet under anvendelse af gummi arabicum som eneste gummiagtige stof og med følgende recept:

	Gummi arabicum	350	g
	Vand	425	-
	Lakridspulver	31	-
	Ammoniumchlorid	26,5	-
5	Trinatriumcitrat, 2H ₂ O	4,2	-
	Sukker	107	-
	Glucosesirup (84% tørstof) 40 DE	156	-
		<hr/>	
		1100	g

10

Ved den organoleptiske vurdering bedømtes følgende egenskaber:

- 15
- 1) Pastillernes evne til at kunne knækkes med fingrene,
 - 2) pastillernes hårdhed/blødhed sammenlignet med referencepastillerne samt muligheden for at få dem til at brække ved at bide i dem,
 - 3) pastillernes elastiske egenskaber efter at have antaget mundens temperatur og nærmere bestemt, om (a)
- 20
- (b) om pastillerne kan bøjes mellem tænderne uden at revne,
 - (c) om pastillerne kan bides igennem med fortænderne,
 - (d) om pastillerne hænger fast i tænderne, når man tygger i dem, og (e), om pastillerne er glatte at sutte på,
- 25
- (4) pastillernes smagsfrigørelse og
 - (5) pastillernes evne til at gå i opløsning i munden, når man sutter på dem, sammenlignet med referencepastillernes.

30 (e) Resultater.

- a. Der fremstilledes fire pastilkoget på den ovenfor angivne måde og under anvendelse af recept I, d.v.s. med et indhold af gummiagtigt stof i pastilkoget på ca. 4 vægtprocent. Som gummiagtigt stof
- 35 anvendtes pektinerne B, C, D samt til sammenligning en ikke-amideret pektin, G, med en forestringsgrad på 70,3 og en gennemsnitlig molekylvægt på 60.000.

De opnåede viskositeter fremgår af følgende tabel:

	Pektin	Gummiagtigt stof, %	DA, %	Viskositet, cP	
	B	4	8,0	2582	
5	Kog nr. 2	C	4	10,9	2760
	Kog nr. 3	D	4	14,5	2950
	Kog nr. 4	G	4	0	7810

10 Som det fremgår af tabellen opnåedes et betydeligt fald i viskositet ved anvendelse af amideret pektin i stedet for ikke-amideret, men viskositeten stiger på den anden side set med stigende amideringsgrad. Årsagen hertil er formentlig, at Ca^{++} -reaktiviteten tiltager med stigende amidindhold, hvilket resulterer i en tiltagende gele-

15

Smagspanelet fandt, at pastillernes hårdhed tiltog med stigende amideringsgrad. Pastillerne var noget blødere end referencepastillerne men udviste stort set samme opløselighed i munden. Alle pastillerne kunne knækkes med fingrene.

20

b. Der fremstilledes et yderligere pastilkog på den ovenfor beskrevne måde under anvendelse af recept II og med pektin E i en højere koncentration, nemlig ca. 6 vægtprocent.

25 Det opnåede resultat fremgår af følgende tabel:

	Pektin	Gummiagtigt stof, vægt%	DA, %	Viskositet, cP	
30	Kog nr. 5	E	6	12,6	2380.

35 Ved sammenligning med viskositeten for ovennævnte kog 1-3 ses, at viskositeten kan holdes på et acceptabelt niveau ved anvendelse af en forholdsvis stor mængde gummiagtigt stof med en relativt stor amideringsgrad, når der bruges en pektin med en lavere gennemsnitlig molekylvægt.

Pastiller fra kog nr. 5 blev af smagspanelet vurderet som relativt hårde og havde stort set samme opløselighed i munden som reference-

pastillerne. Organoleptisk lå pastillerne fra kog nr. 5 tæt på referencepastillerne.

5 c. Der fremstilledes to pastilkog under anvendelse af recept II og V samt pektin E. Det ene, kog nr. 6, indeholdt 6 vægtprocent pektin E og 6 vægtprocent gelatine, og det andet, kog nr. 7, 6 vægtprocent pektin E.

De opnåede viskositeter fremgår af følgende tabel:

10

	Gummiagtigt stof	Viskositet, cP
Kog nr. 6	6 vægt% pektin E + 6 vægt% gelatine	2500
Kog nr. 7	6 vægt% pektin	2480

15

Det ses, at viskositeten ikke ændres væsentligt ved tilsætning af gelatine.

20

Smagspanelet fandt, at pastillerne fra kog nr. 6 var betydeligt blødere end pastiller fra kog nr. 7. Opløseligheden i munden var stort set den samme, og pastillerne fra begge kog kunne knækkes med fingrene.

25

Det er således muligt at nedsætte hårdheden af pastiller fremstillet under anvendelse af amidereet pektin ved tilsætning af gelatine.

30

d. Til brug ved fremstilling af frugtpastiller fremstilledes et kog, nr. 8, med følgende sammensætning:

35

11

	Pektin C	40,0 g
	Vand	383,0 ml
	Trinatriumcitrat, 2H ₂ O	1,0 g
	Sukker	274,0 g
5	Glucosesirup (84% tørstof)	397,0 g
	Citronsmagsstof	0,3 ml
	Tartrazinopløsning	0,5 ml
	Citronsyreopløsning, 50% vægt/volumen	4,2 ml
10		<hr/>
	Ialt	1.100 g
	pH = 3,75.	

Koget fremstilledes som beskrevet ovenfor.

15

Udstøbningen af frugtpastiller gennemførtes ved 65°C med et tørstofindhold på 65%. Viskositeten var 3161 cP, men der konstateredes ingen "hale"-dannelse, og udstøbningen forløb uden problemer.

20

Ved den organoleptiske undersøgelse konstateredes ikke væsentlige teksturmæssige forskelle mellem frugtpastillerne og pastillerne fremstillet ud fra kog nr. 2.

25

e. Til brug ved fremstilling af sukkerfri pastiller, d.v.s. pastiller, som i stedet for glucosesirup og sukker indeholder sorbitol, fremstilledes et kog, nr. 9, med følgende sammensætning:

	Pektin B	40,0 g
	Vand	450,0 ml
30	Lakridspulver	31,0 g
	Ammoniumchlorid	26,5 g
	Trinatriumcitrat, 2H ₂ O	4,5 g
	Sorbitol	546,0 g
	Natriumcarbonat	2,0 g
35		<hr/>
	Ialt	1.100,0 g
	pH = 5,98.	

Fremstillingen af koget gennemførtes som ovenfor beskrevet i for-

bindelse med sukkerholdige pastiller.

Koget havde en viskositet på 1229 cP. Udstøbningen fandt sted ved 65°C og med et tørstofindhold på 65%.

5

Til sammenligning med sukkerfri pastiller baseret på anvendelsen af gummi arabicum fremstilledes et kog, nr. 10, med følgende sammensætning:

10	Gummi arabicum	350,0 g
	Vand	450,0 ml
	Lakridspulver	31,0 g
	Ammoniumchlorid	26,5 g
	Trinatriumcitrat, 2H ₂ O	4,5 g
15	Sorbitol	236,0 g
	Natriumcarbonat	2,0 g
		<hr/>
	Ialt	1.100,0 g

pH = 5,71.

20

Det dannede kog havde en viskositet ved udstøbning på 1967 cP.

Ingen af kogene 9 og 10 udviste "hale"-dannelse.

25

Smagspanelet fandt, at pastillerne baseret på kog nr. 10 var en anelse hårdere end pastillerne baseret på pektin B. De to slags pastiller udviste samme opløselighed i munden. Smagspanelet kunne erkende en forskel i teksturen, men der var ingen preference for den ene type pastiller frem for den anden.

30

Af ovenstående fremgår, at der med et indhold af amidret pektin på ca. 4 vægtprocent opnås pastiller med i det væsentlige samme egenskaber som ved anvendelse af ca. 35 vægtprocent gummi arabicum.

35

P a t e n t k r a v

1. Gummiagtigt stof, baseret på pektin, til brug i pastiller og lignende konfekturvarer, k e n d e t e g n e t ved, at det består af amideret pektin med en amideringsgrad på 5-25%, en forestringsgrad på mindst 50% og en gennemsnitlig molekylvægt på 15.000-75.000.
2. Gummiagtigt stof ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at pektinen har en gennemsnitlig amideringsgrad på 5-20%.
3. Gummiagtigt stof ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at pektinen har en forestringsgrad på 55-70%.
4. Konfekturvare indeholdende et gummiagtigt stof baseret på pektin, k e n d e t e g n e t ved, at konfekturvaren indeholder det gummiagtige stof ifølge krav 1.
5. Konfekturvare ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det gummiagtige stof er til stede i en mængde på fra 3-15 vægtprocent.

20

25

30

35