

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(12) **PATENTSCHRIFT**
(11) **DD 223 355 B 5**

(51) Int. Cl.⁶: **A 23 J 3/00**

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD A 23 J / 262 644 3	03. 05. 84	12. 06. 85	22. 02. 96

(30) Unionspriorität:

-

(72) Erfinder: Mieth, Gerhard, Dipl.-Lebensmittelchem. Dr., 14467 Potsdam, DE; Schneider, Christoph,
Dipl.-Chem. Dr., 14532 Kleinmachnow, DE
(73) Patentinhaber: gleich Erfinder

(54) Verfahren zur Behandlung von Proteinen

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-AS 2 211 944 DE-AS 2 211 943

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Behandlung von Proteinen durch Gefrieren und Erhitzen der Dispersionen proteinangereicherter Produkte aus pflanzlichen, tierischen und/oder mikrobiellen Rohstoffen, vorzugsweise Proteinisolaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß wäßrige proteinhaltige Dispersionen nach vorausgegangener physiko-chemischer Modifizierung anschließend gegebenenfalls in Gegenwart eines Vernetzungsreagenzes und/oder Komplexbildnern bei pH-Werten zwischen 2,0 und 8,0, vorzugsweise im isoelektrischen Bereich der Hauptproteinfraktion von pH 3,0 bis 5,0, einer Gefrierstrukturierung und die Strukturate einer thermischen Verfestigung unterworfen werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die physiko-chemische Modifizierung durch 1- bis 10stündige Behandlung mit Säuren bei pH-Werten zwischen 2,0 und 3,0 oder Laugen bei pH-Werten zwischen 9,0 und 10,0 und Temperaturen von 15 bis 60 °C erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gefrieren bei Temperaturen von -5 bis -50 °C in Gegenwart anorganischer oder organischer Vernetzungsreagenzien wie mehrwertigen Metallsalzen, vorzugsweise Kalziumchlorid, Oxidationsmitteln und Aldehyden, vorzugsweise Dialdehydstärke, in Konzentrationen von 0,1 bis 1,0 % und/oder polyanionischen Komplexbildnern wie Polyphosphaten, Hexametaphosphaten, Alginaten, Pektinaten und Polycarbonsäuren in Konzentrationen von 1,0 bis 5,0 %, bezogen auf den Proteingehalt der wäßrigen Dispersion, erfolgt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Erhitzen auf Temperaturen ≥ 100 °C, vorzugsweise bei 1 atü, vorgenommen wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Proteindispersion vor oder nach dem Gefrieren zerkleinertes Fleisch oder zerkleinerter Fisch und Ingredienzien, wie Aromen, Gewürze, Fette und Salze, zugesetzt werden.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Proteingehalt der Proteindispersion 10 bis 40 %, vorzugsweise 20 bis 30 %, beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Proteinen aus pflanzlichen, tierischen und/oder mikrobiellen Rohstoffen, vorzugsweise von Proteinisolaten, zwecks Strukturierung.

Die strukturierten Proteine sind speziell zur Substitution von Fleisch- und Fischprodukten sowie zur Herstellung von Spezialerzeugnissen, wie küchenfertige Speisenzubereitung, einsetzbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren der Wahl zur Strukturierung von Proteinen stellen einmal die Druckverformung (Extrudierung), zum anderen die Faserbildung (Verspinnung) dar, wobei im erstgenannten Falle überwiegend **entfettete Mehle** und Konzentrate, im letztgenannten Falle hingegen ausschließlich Proteinisolate eingesetzt werden.

Daneben ist auch die Gewinnung von Strukturaten aus proteinangereicherten Präparaten durch Frostung mit einer nachfolgenden Verfestigung bekannt. Beispielsweise wird in DE-AS 2 211 944 die Herstellung eines muskelgewebeähnlichen Nahrungsmittels aus einer Proteinsuspension durch gelenktes Gefrieren mit nachfolgender Erhitzung beschrieben, und DE-AS 2 211 943 beinhaltet in entsprechender Weise die Herstellung eines Fleischsurrogates, wobei u. a. Fleisch- und Fischprodukte zugesetzt werden. Ähnliche Lösungen liegen weiteren Patentschriften zugrunde; diese unterscheiden sich vor allem voneinander durch die gewählten Gefrier- und Verfestigungsbedingungen (Erhitzung, Gefriertrocknung, Alkoholbehandlung) sowie die Art der eingesetzten Roh- und Zusatzstoffe.

Als besonderer Nachteil dieser in der Regel in der Nähe des Neutralpunktes, d. h. bei pH-Werten von 6,0 bis 8,0 durchgeführten Strukturierungsprozesse ist einerseits das geringe Adsorptions- und Emulgiervermögen der Endprodukte anzusehen, das sich in hohen Kochverlusten an Wasser und Fett während der thermischen Verfestigung widerspiegelt. Auch sind derartige Produkte von zäher bis harter Textur. Andererseits werden durch Frostung bei pH-Werten oberhalb und unterhalb des Neutralpunktes zwar Endprodukte mit einem hohen Wasser- und Fettbindungsvermögen erhalten, diese sind jedoch von mehr oder weniger amorpher Struktur und nicht formstabil, sondern ergeben puddingartige Endprodukte.

Ein weiterer Nachteil letztgenannter Verfahren ist, daß wasserlösliche Proteinfraktionen (Albumine) nicht strukturierbar sind, was gleichermaßen für bestimmte Globuline außerhalb des isoelektrischen Punktes zutrifft.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht demzufolge in der Entwicklung eines Verfahrens zur Behandlung von Proteinen aus proteinangereicherten, pflanzlichen, tierischen und/oder mikrobiellen Rohstoffen, das die Herstellung strukturierter, formstabiler Produkte mit variabler Struktur sowie hoher Wasser- und Fettbindung bei unterschiedlichen pH-Werten ermöglicht.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, spezifische Verfahrensbedingungen aufzuzeigen, unter denen proteinangereicherte Produkte in solche geordnete Strukturen transformierbar sind, daß die Endprodukte eine hohe Wasser- und Fettbindung bei gleichzeitig guter Strukturstabilität und Textur aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß werden wäßrige Dispersionen proteinangereicherter Produkte aus pflanzlichen, tierischen und/oder mikrobiellen Rohstoffen, vorzugsweise von Proteinisolaten, nach vorausgegangener physiko-chemischer Modifizierung, anschließend, gegebenenfalls in Gegenwart eines anorganischen oder organischen Vernetzungsreagenzes, wie einem mehrwertigen Metallsalz, vorzugsweise Kalziumchlorid oder Oxidationsmitteln und Aldehyden, vorzugsweise Dialdehydstärke, in Konzentrationen von 0,1 bis 1,0 % und/oder polyanionischen Komplexbildnern wie Polyphosphaten, Hexametaphosphaten, Alginaten, Pektinaten und Polycarbonsäuren in Konzentrationen von 1,0 bis 5,0 %, bezogen auf den Proteingehalt der wäßrigen Dispersionen, einer Gefrierstrukturierung bei pH-Werten zwischen 2,0 und 8,0, vorzugsweise im isoelektrischen Bereich der Hauptproteinfraktion von pH 3,0 bis 5,0 und Temperaturen von -5 bis -50 °C mit nachfolgender thermischer Verfestigung durch Erhitzen auf Temperaturen auf mindestens 100 °C, vorzugsweise bei 1 atü Überdruck, unterworfen.

Wie nämlich gefunden wurde, erweist sich eine Konformationsänderung von Proteinen durch eine physiko-chemische Modifizierung frischpräzipitierter oder getrockneter Proteinisolate in wäßriger Suspension, bei einem Proteingehalt der Protein dispersion von 10 bis 40 %, vorzugsweise 20 bis 30 %, durch 1 bis 10stündige Einwirkung von Säuren oder Laugen bei Raumtemperatur sowie pH-Werten unterhalb des isoelektrischen Punktes oder oberhalb des Neutralpunktes, vorzugsweise bei pH-Werten zwischen 2,0 und 3,0 oder 9,0 bis 10,0 als notwendige Voraussetzung im Hinblick auf die Gewinnung von Strukturaten mit einer hohen Wasser- und Fettbindung, guter Thermostabilität und variabler Textur. Weiterhin wurde gefunden, daß dabei durch den Zusatz von Vernetzungsreagenzien oder Komplexbildnern günstige Randbedingungen für die Erzielung auch in einem breiten pH-Bereich thermisch stabiler Produkte geschaffen werden. Auch wird durch derartige Zusatzstoffe die Ausbeute und biologische Wertigkeit der Strukturate wesentlich verbessert, da infolge intermolekularer Wechselwirkungen zwischen Proteinfraktionen mit unterschiedlichen Molmassen Proteinverluste während des Erhitzungsprozesses hintangehalten und essentielle Aminosäuren angereichert werden.

Die Struktur der Endprodukte hängt wesentlich sowohl vom Ausmaß der Proteindenaturierung während der physiko-chemischen Modifizierung, als auch den beim Gefrieren gewählten Milieubedingungen ab. Beispielsweise resultieren bei pH-Werten unterhalb des isoelektrischen Punktes der Hauptproteinfraktion körnige, bei pH-Werten des isoelektrischen Punktes schwammartige und bei pH-Werten oberhalb des isoelektrischen Punktes faserartige Strukturate. Die Struktur der Endprodukte wird daneben in bekannter Weise vom Zeit-Temperatur-Regime während des Gefrierens beeinflusst und läßt sich durch gefrierpunktniedrigende Zusatzstoffe, vorzugsweise 1 bis 10 % Kochsalz oder Glycerol, in gewissem Maße lenken. Das gilt in ähnlicher Weise für den Erhitzungsprozeß, bei dem sich vor allem eine Druckerhöhung positiv auf die Festigkeit der Endprodukte auswirkt.

Die erfindungsgemäß strukturierten Proteine sind prädestinierte Zusatzstoffe für die Substitution von Fleischwaren; sie stellen aber auch nach Einarbeiten von zerkleinertem Fleisch oder Fisch und weiteren Ingredienzien, wie Aromen, Gewürzen, Salzen und Fetten, vor oder nach dem Gefrieren eine eigenständige, zum direkten Verzehr geeignete Produktpalette dar, die beispielsweise in Assiettenform für die Gemeinschaftsverpflegung verwendbar ist.

Durch die erfindungsgemäßen Behandlungsoperationen werden somit günstige Voraussetzungen und Bedingungen für eine Gefrierstrukturierung und Thermoverfestigung von Proteinisolaten bei zugleich gezielter Einflußnahme auf gebrauchswertbestimmende anwendungstechnische Eigenschaften, wie die Textur, Saftigkeit und Zartheit, der Endprodukte geschaffen.

Die Erfindung wird anhand nachstehender Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine 15%ige Dispersion eines durch Extraktion mit verdünnter Natronlauge bei pH- 8,0 und Präzipitation bei pH 4,0 gewonnenen Proteinisolates von Sojabohnen wird nach 6stündiger Inkubation mit verdünnter Salzsäure bei pH 3,0 unter Zusatz von 0,1 % Kalziumchlorid sowie Rückstellung des pH-Wertes auf 4,5 bei -20 °C gefroren und durch 15 min Erhitzen bei 1 atü verfestigt.

Das anfallende Endprodukt weist eine feinfaserige Struktur auf.

Beispiel 2

Eine durch Extraktion mit 5%iger Kochsalzlösung erhaltene, mittels Ultrafiltration auf einen Proteingehalt von 10 % aufkonzentrierte Dispersion von Rapsproteinen wird nach 1stündiger Inkubation mit verdünnter Schwefelsäure bei pH 2,5 unter Zusatz von 2 % Natriumalginat sowie Rückstellung des pH-Wertes auf 3,5 bei -40 °C gefroren und 30 min auf 100 °C erhitzt.

Das anfallende Endprodukt weist eine schwammige Struktur auf.

Beispiel 3

Ein durch Extraktion mit 0,5%iger Natriumsulfatlösung bei pH 8,0 und Präzipitation bei pH 4,0 gewonnenes Proteinisolat aus entfetteten Sonnenblumensamen wird nach 10stündiger Inkubation mit Milchsäure bei pH 4,0 unter Zusatz von 0,5 % Dialdehydstärke sowie Rückstellung des pH-Wertes auf 5,0 bei -20 °C gefrosten und 20 min auf 1 atü erhitzt. Das anfallende Produkt weist eine grobfaserige Struktur auf.

Beispiel 4

Eine 25 Masseteile säuregefälltes Kasein enthaltende Proteindispersion wird 2 h mit verdünnter Natronlauge bei einem pH-Wert von 9,0 inkubiert sowie nach Rückstellung des pH-Wertes auf 5,5 unter Zusatz von 75 Masseteilen zerkleinertem Rindfleisch, 10 Masseteilen Schmalz sowie 0,5 Masseteilen Hexametaphosphat bei -50 °C gefrosten und danach 40 min auf 100 °C erhitzt.

Das anfallende Endprodukt weist eine schuppig-feinfaserige Struktur auf.

Beispiel 5

Eine durch 2stündige wäßrige Extraktion von Samenmehl bei pH 9,5 gewonnene Ackerbohnenproteinlösung wird bei pH 4,2 isoelektrisch mittels verdünnter Natronlauge ausgefällt. Das abgetrennte Präzipitat wird mit wenig Wasser aufgeschlämmt, mit verdünnter Salzsäure auf pH 3,5 eingestellt, nach Zugabe von 0,5 % Kalziumchlorid bei -25 °C gefrosten und durch 30 min Erhitzen auf 100 °C verfestigt.

Das resultierende Produkt besitzt eine feinfaserige Struktur.

Beispiel 6

Eine durch 4stündige wäßrige Extraktion von Samenmehl bei pH 2,0 gewonnene Ackerbohnenproteinlösung wird einer Präzipitation mit Kalkmilch bei pH 5,0 unterworfen. Das abgetrennte Präzipitat wird bei -30 °C gefrosten und durch 20 min Erhitzen auf 100 °C verfestigt.

Das anfallende Endprodukt weist eine blättrige Struktur auf.

Beispiel 7

Eine 20 Masseteile Sojaproteinisolat enthaltene Proteindispersion wird 1 h mit verdünnter Salzsäure bei einem pH-Wert von 4,0 inkubiert, mit 80 Masseteilen zerkleinertem Fischfleisch sowie weiteren Ingredienzien unter pH-Einstellung auf 6,0 vermischt, bei -10 °C gefrosten und 20 min bei 1 atü erhitzt.

Das Endprodukt weist eine schuppig-grobfaserige Struktur auf.

Beispiel 8

Eine wäßrige Dispersion von 5 Masseteilen entfettetem Sojamehl wird 1 h mit verdünnter Natronlauge bei einem pH-Wert von 9,0 inkubiert, anschließend mittels Zitronensäure auf pH 6,0 zurückgestellt, mit 74 Masseteilen mechanisch entbeintem Putenfleisch, 10 Masseteilen Gänsechmalz, 10 Masseteilen Wasser, 0,8 Masseteilen Kochsalz und 1 Masseanteil Zitronensäure vermischt, bei -35 °C gefrosten und durch 30 min Erhitzen bei 1 atü verfestigt.

Das resultierende Produkt weist eine schwammige Struktur auf.

Beispiel 9

Eine wäßrige Dispersion von 12 Masseteilen Vollmehl aus geschälten Sojabohnen wird mit verdünnter Salzsäure 1 h bei pH 3,0 inkubiert und nach Rückstellung auf pH 6,0 mit 72 Masseteilen mechanisch entbeintem Fischfleisch (gewonnen aus Karpfen und Kabeljau im Verhältnis 1:1), 10 Masseteilen Bauchlappen vom Lachs, 5 Masseteilen Wasser, 0,6 Masseteilen Kochsalz und Gewürzen sowie 0,5 Masseteilen Pektin (Veresterungsgrad 35 %) vermischt, bei -30 °C gefrosten und durch 60 min Erhitzen auf 100 °C verfestigt.

Das resultierende Produkt weist eine schuppig-feinfaserige Struktur auf.

Beispiel 10

Eine wäßrige Dispersion von 15 Masseteilen Laktalbuminkonzentrat wird mit verdünnter Salzsäure 1 h bei pH 3,0 inkubiert und nach Rückstellung auf pH 7,5 mit 36 Masseteilen mechanisch entgrätetem Fischfleisch aus Grenadierfisch, 25 Masseteilen proteolytisch aktivem, entschalttem Krillfleisch, 15 Masseteilen handelsüblichem Fischöl aus Makrelen, 8 Masseteilen Wasser, 0,5 Masseteilen Natriumalginat und 0,5 Masseteilen Kochsalz sowie Gewürzen vermischt, bei -15 °C gefrosten und danach 45 min auf 100 °C erhitzt.

Das Produkt besitzt eine schuppig-grobfaserige Struktur.