



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

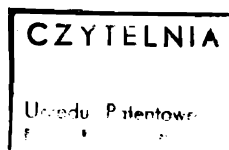
Int. Cl.³ A23J 1/04

Zgłoszono: 22.04.78 (P. 206338)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 12.03.79

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982



Twórcy wynalazku: Marian Naczka, Zdzisław E. Sikorski

**Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Gdańska,
Gdańsk-Wrzeszcz (Polska)**

Sposób wytwarzania bezwonnych preparatów białkowych z ryb tłustych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezwonnych preparatów białkowych z ryb tłustych. Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 84995 sposób wyodrębniania białka z świeżej ryby, mączki i odpadów z ryby polega na traktowaniu ryb alkaliami w roztworze wodnym w temperaturze 90–120° w ciągu nie więcej niż pięć minut, przy czym stężenie alkaliów zawiera się pomiędzy 0,02–0,5 N, podczas którego znaczna część białka ryby ulega rozpuszczeniu. Po doprowadzeniu środowiska do pH 7–10 kwasami nieorganicznymi usuwa się z roztworu nierozpuszczalny osad korzystnie przy pomocy wirowania a następnie usuwa lipidy za pomocą ekstrakcji ciecz-ciecz rozpuszczalnikami rozpuszczającymi lipidy i odzyskuje białko z roztworu przy pH 4,5–5,5.

Według wyżej wymienionego sposobu przed ekstrakcją lipidów rozpuszczone białko można poddać łagodnej hydrolizie za pomocą enzymu proteolitycznego korzystnie przy pH 7–10. Jako enzym zastosowano papainę, przy pomocy której można dokonać hydrolizy w temperaturze 60–80°C w ciągu 5–30 minut.

Jeżeli materiałem początkowym jest mączka rybna zawiesza się ją w wodzie do około 5–15% wagowych suchej masy.

Niedogodnością sposobu według wynalazku polskiego opisu patentowego nr 84995 jest to, iż traktowanie ryb alkaliami w temperaturze 90–120°C, wywołuje uszkodzenie białek to znaczy obniżenie wartości biologicznej, wywołanej spadkiem ilości niezbędnych aminokwasów wskutek powstawania takich związków jak lizynoalaniny, ornitynoalaniny, β -alaniny itd. Inną niedogodnością jest stosowanie ekstrakcji lipidów rozpuszczalnikami organicznymi po operacji hydrolizy alkalicznej surowca rybnego, co powoduje denaturację białek. Rozpuszczalniki organiczne obniżając polarność układu w masie ułatwiają agregację polipeptydów, wskutek czego korzystne działanie hydrolizy alkalicznej wyraźnie obniża się to znaczy następuje spadek funkcjonalnych właściwości białka jak rozpuszczalność białek, zdolność do emulgowania lipidów i stabilizowanie emulsji.

Sposób wytwarzania bezwonnych preparatów białkowych z ryb tłustych polegający na hydrolizie enzymatycznej i alkalicznej przy pH = 10–12 surowca rybnego, prowadzonej w temperaturze podwyższonej, bieleniu osadu białkowego nadtlenkiem wodoru, ekstrakcji lipidów i substancji zapachowych etanolem, odzyskiwaniu białka rybnego z roztworu przy pH = 4–5, według wynalazku charakteryzuje się tym, że enzymatyczną hydrolizę prowadzi się przy pomocy enzymów proteolitycznych zawartych w świeżej rybie, w środowisku pH = 4÷8, w temperaturze 30÷65°C, korzystnie 60°C i w czasie 30÷240 minut, w zależności od

przyrostu azotu aminowego w pulpie oznaczonego metodą Sørensen'a, korzystnie 400–600 mgN₂/100 g białka.

Hydrolizę alkaliczną prowadzi się w temperaturze 50–70°C w czasie 60 minut oraz przy stężeniu białka od 1 do 5%. Bielenie osadu białkowego oraz ekstrakcję lipidów i substancji zapachowych prowadzi się między procesami autolizy i alkalicznej hydrolizy.

Wydzielony osad białka rybnego z roztworu neutralizuje się najpierw do pH = 5–6 wodą amoniakalną a następnie do pH 7 wodorotlenkiem sodowym i suszy rozpyłowo znanymi sposobami.

Nieodgłównione i niepatroszone ryby tłuste rozdrabnia się i miesza w temperaturze pokojowej z wodą korzystnie w stosunku 2:1.

Otrzymany preparat białkowy charakteryzuje się całkowitą rozpuszczalnością w wodzie i roztworach soli; przejawia zdolność emulgowania lipidów zbliżoną do białek naturalnych; jest bezwonny, barwy od białej do lekko żółtej; ilość popiołu w preparacie do 1%; 90–95% białka ogólnego (N × 6,25) oraz do 5% wody.

W czasie badań stwierdzono, że przez zastosowanie temperatury autolizy do 60°C unika się inaktywacji układu enzymatycznego ryb. Zastosowanie autolizy przed obróbką alkaliczną preparatu daje nie tylko możliwość efektywnego oddzielenia od mięsa kości i ości ale również efekt obniżenia temperatury alkalicznej obróbki preparatu, dzięki czemu istnieje znaczne zmniejszenie spadku ilości niezbędnych aminokwasów wskutek powstawania związków: lizynoalaniny, ornitynoalaniny, β-aminoalaniny, lantioniny, których obecność w produkcie budzi pewne zastrzeżenia zdrowotne. Ponadto obniżenie temperatury hydrolizy zmniejsza zjawisko racemizacji aminokwasów, która rzutuje na spadek wartości biologicznej preparatu białkowego.

Oddzielenie od mięsa kości i ości w naszym rozwiązaniu odbywa się na sitach. Z pulpy o przyroście azotu amonowego rzędu 400 mgN₂/100 g białka stosuje się sita o średnicy oczek 4–8 mm. Takie oddzielenie od mięsa kości i ości ma szczególne znaczenie przy drobnych rybach, bowiem wykorzystanie mechanicznego rozdziału składników jest w tym wypadku mało skuteczne a czasami wręcz niemożliwe.

Prowadzenie hydrolizy alkalicznej po procesie usuwania lipidów powoduje rozpad agregatów białkowych powstałych pod wpływem działania rozpuszczalników organicznych używanych do usuwania lipidów.

Zachowanie takiej kolejności w/w procesów wpływa na podwyższenie funkcjonalnych właściwości białek tj. zwiększenia rozpuszczalności białka, zdolność do emulgowania lipidów i stabilizowanie emulsji.

Wynalazek może być zastosowany do wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie lub teksturowanych białczanów ze świeżych i mrożonych szprotów, śledzi i innych tłustych ryb. Odwodniony i odtłuszczony preparat może znaleźć zastosowanie jako dodatek białka zwierzęcego do wyrobów mącznych oraz jako środek zastępujący białko zwierzęce w ilości do 15% w produkcji wędlin.

Poza tym, zastosowanie sposobu według wynalazku umożliwia przerób cennego surowca rybnego na produkty żywnościowe w okresach szczytowych połowów, przez co zapobiega się przekazaniu nadwyżek do produkcji mączki rybnej lub na nawóz.

Sposób wytwarzania bezwonných preparatów białkowych ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. Pełnego szprota bałtyckiego rozdrabnia się na wilku z siatką o średnicy 4 mm, dodaje wody w stosunku 0,5 części wody na jedną część wagową ryby i szybko podgrzewa do temperatury 60°C. Po upływie 60 minut usuwa się na sicie kości i ości i oddziela częściowo zhydrolizowaną miazgę. Następnie, osad białkowy wybiela się nadtlaniem wodoru w ilości 0,6% w stosunku do masy miazgi. Uwolniony tłuszcz i nieprzereagowany nadtlenek wodoru wypłukuje się 3-stopniową wodą o temperaturze 90°C i w ilości równoważnej 3-krotnej masie osadu. Pozostałość lipidów oraz związków zapachowo-smakowych usuwa się z miazgi przez 30 minutową ekstrakcję etanolem w temperaturze pokojowej, a następnie przeciwprądową, dwukrotną ekstrakcję wrzącym etanolem i benzyną. Czas ekstrakcji wynosi 20 minut. Odtłuszczoną masę białkową płucze się wodą 2-stopniowo w stosunku: 3 części wagowe wody na 1 część wagową osadu.

Po wypłukaniu rozpuszczalnika miazgę hydrolizuje się przy pH = 11,5, w temperaturze 70°C, w czasie 20 minut, zachowując 5% stężenia białka w układzie. Rozpuszczone białko wytrąca się następnie kwasem solnym przy pH = 4,4. Wydzielony osad przemywa się wodą w stosunku 1:1, a następnie dodaje wody w ilości 0,5 części wagowych osadu i neutralizuje początkowo wodą amoniakalną do pH = 5,5 a potem wodorotlenkiem sodowym. Tak otrzymany roztwór białek rybnych suszy się rozpyłowo, uzyskując bezwonny preparat białkowy. W formie preparat otrzymuje się około 43% całkowitej ilości azotu ogólnego surowca.

Przykład II. Pełnego, świeżego śledzia rozdrabnia się na wilku z siatką o Ø = 4 mm, miesza 0,4 części wagowe wody z 1,0 częścią wagową ryby, podwyższa pH układu do wartości około 8, a następnie dodaje 6% etanolu jako antyseptyka i szybko podgrzewa do temperatury 40°C. Po upływie około 60 minut usuwa się kości i ości na sicie i oddziela częściowo zhydrolizowaną miazgę. Osad białkowy wybiela się nadtlaniem wodoru w ilości 1% w stosunku do masy miazgi, w temperaturze 80°C. Nieprzereagowany nadtlenek wodoru oraz uwolniony tłuszcz wypłukuje się 2-stopniowo wodą o temperaturze 90°C, w ilości równoważnej 4-krotnej masy osadu. Pozostałe lipidy początkowo ekstrahuje się w temperaturze pokojowej etanolem, a następnie stosuje się 3-krotną, przeciwprądową ekstrakcję wrzącym etanolem w stosunku 1:4. Czas ekstrak-

cji na każdym stopniu wynosi 20 minut. Z odtłuszczonej miazgi odpędza się etanol powietrzem o temperaturze 40°C, nasyconym parą wodną.

Następnie miazgę hydrolizuje się przy pH = 11,8, w temperaturze 75°C, w czasie 15 minut, zachowując 5% stężenie białka w układzie. Wysokocząsteczkowe lipidy wytrąca się 6 n kwasem solnym przy pH = 4,4. Wydzielony osad neutralizuje się wodą amoniakalną i suszy rozpyłowo, uzyskując bezwonny preparat białkowy. W postaci preparatu odzyskuje się około 32% całkowitej ilości azotu ogólnego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezwonnych preparatów białkowych z ryb tłustych polegający na hydrolizie enzymatycznej i alkalicznej przy pH = 10–12 surowca rybnego, prowadzonej w temperaturze podwyższonej, bieleniu osadu białkowego nadtlaniem wodoru, ekstrakcji lipidów i substancji zapachowych, odzyskiwaniu białka rybnego z roztworu przy pH = 4–5, **znamienny tym**, że enzymatyczną hydrolizę prowadzi się przy pomocy enzymów proteolitycznych zawartych w świeżej rybie, w środowisku pH = 4 ÷ 8 w temperaturze 30 ÷ 65°C w czasie 30 ÷ 240 minut w zależności od przyrostu azotu aminowego w pulpie oznaczonego metodą Sørensen, a hydrolizą alkaliczną prowadzi się w temperaturze 50–70°C w czasie 60 minut oraz przy stężeniu białka od 1 do 5%, przy czym bielenie osadu białkowego oraz ekstrakcję lipidów i substancji zapachowych prowadzi się między procesami autolizy i alkalicznej hydrolizy, zaś wydzielony osad białka rybnego z roztworu neutralizuje się najpierw do pH = 5–6 wodą amoniakalną a następnie do pH 7 wodorotlenkiem sodowym i suszy rozpyłowo znanymi sposobami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nieodgłowione i niepatroszone ryby tłuste rozdrabnia się i miesza w temperaturze pokojowej z wodą w stosunku 2 : 1.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że enzymatyczną hydrolizę prowadzi się do przyrostu azotu aminowego w pulpie od 400–600 mg N₂/100 g białka.