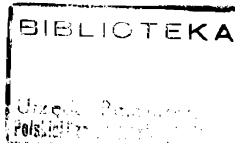


Warszawa, 29 listopada 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



A 232 1/04²

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25468.

Kl. 53 k, 1/02.

General Foods Corporation
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób wytwarzania preparatów pektynowych.

Zgłoszono 27 sierpnia 1935 r.

Udzielono 8 września 1937 r.

Pierwszeństwo: 28 sierpnia 1934 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Pektynę otrzymuje się przez wylugowanie materiałów roślinnych w temperaturze podwyższonej za pomocą kwasu. Pektyna posiada zdolność rozpuszczania się w wodzie i tworzy z odpowiednimi ilościami cukru i kwasu galaretkę. Jest to więc bardzo ogólna nazwa szeregu produktów o różnych właściwościach.

Wiadomo, że w roślinnych materiałach wyjściowych zawarte są nierozpuszczalne pektozy, które podczas gotowania z kwasem przechodzą w pektynę. Mogą przy tym powstawać produkty pektynowe strącalne solami wapniowcowymi. Sole wapniowcowe pektyny nazywa się pektynianami w przeciwieństwie do pektanów, które są solami kwasu pektynowego otrzymywa-

nego z pektyny przy jej rozkładzie chemicznym.

Według znanych sposobów wytwarzania pektyny z owoców i innych roślinnych materiałów wyjściowych materiał zawierający pektynę ogrzewa się z wodą, najkorzystniej z dodatkiem kwasu, przy czym pektyna przechodzi do roztworu, który odzienia się od nierozpuszczalnego osadu np. przez odciskanie. Aby uzyskać z otrzymanego wyciągu pektynę w postaci stałej, można wyciąg ten stężyć i potem wytrącić zeń pektynę alkoholem. Strącenie pektyny można również uskutecznić wysalaniem pektyny z roztworu lub też tworzeniem w roztworze koloidalnych wodorotlenków pektyny. Wreszcie można strącić pektynę

z jej roztworu w opisany tylko co sposób za pomocą jonów metali w postaci pektynianów.

Właściwości jakiegokolwiek określonej pektyny są zależne od jej właściwości galareczenia i od zdolności strącania się z roztworu, które znów są zależne od sposobu wytwarzania oraz od materiałów wyjściowych. Rodzaje pektyny posiadające niektóre właściwości wspólne, np. rozpuszczalność w wodzie i zdolność galareczenia z odpowiednimi ilościami cukru i kwasu, mogą posiadać inne właściwości niejednakowe, np. pod względem zachowania się przy strącaniu pektyny z roztworu w stosunku do określonych środków strącających.

Na przykład pektyna, wytworzona sposobem według patentu amerykańskiego nr 1 082 682, nie może być strącona za pomocą chlorku wapnia. Z drugiej znów strony nie wszystkie pektyny, dające się strącać za pomocą soli wapnia, posiadają własność galareczenia. Jeżeli np. pektynę, otrzymaną sposobem według patentu amerykańskiego nr 1 082 682, uwodni się na kwas pektynowy, to można z roztworu strącić pektan wapnia, natomiast kwas pektynowy nie posiada właściwości galareczenia. Pomiędzy pektyną nie strącalną za pomocą soli wapnia z jednej strony, a kwasem pektynowym z drugiej strony, istnieje zakres, w obrębie którego można otrzymywać pektynę o właściwości galareczenia, dającą się strącać za pomocą soli wapnia w postaci pektynianu wapnia.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania preparatów pektynowych i polega na tym, że mieszaninę materiału, zawierającego pektynę, z taką ilością kwasu mineralnego, aby mieszanina ta miała zasadniczo postać masy stałej o stężeniu jonów wodorowych p_H co najwyżej 1,0, ogrzewa się do temperatury nie przekraczającej 50°C tak długo, aż pektyna zostanie przeprowadzona w postać dającą się strącać z

roztworu za pomocą jonów metali, po czym pektynę wyługowuje się z tej mieszaniny za pomocą gorącej wody. Pod zasadniczo stałą masą należy rozumieć masę, która nie zawiera wolnej cieczy lub też zawiera ją w ilości bardzo małej. Sposób według wynalazku składa się z dwóch okresów przeróbki, a mianowicie, traktowania masy kwasem i wyługowywania masy gorącą wodą.

Dzięki traktowaniu według wynalazku kwasem można hydrolizę pektyny regulować tak, że ogranicza się tworzenie się kwasu pektynowego otrzymując produkt o bardzo dobrej właściwości galareczenia.

Sposób według wynalazku jest opisany na przykładzie z wytlóczynami z jabłek. Suszone wytlóczyny z jabłek znajdują się w sprzedaży zwykle w postaci wymagającej ich rozdrobnienia przed poddaniem traktowaniu kwasem. Stwierdzono, że na ogół wystarcza takie rozdrobnienie, aby cząstki przechodziły przez sito o 4 — 5 oczkach na 1 cm². Dalej posunięte rozdrobnienie nie ma w zasadzie wpływu na wydajność pektyny. Można oczywiście stosować wytlóczyny mniej rozdrobnione, wówczas jednak wydajność jest mniejsza.

Zmielone wytlóczyny suszone poddaje się obróbce kwasem w celu przeprowadzenia ciał pektynowych w pektynę dającą się wydzielać solami wapnia. Ta obróbka kwasem polega na tym, że wytlóczyny traktuje się odpowiednim kwasem mineralnym w cieple tak długo, aż nastąpi odpowiednia przemiana pektyny. Przy tej obróbce kwasem stosuje się taką ilość cieczy, aby została ona całkowicie lub w większej części wessana suchymi wytlóczynami. Obrabianą masę utrzymuje się w temperaturze poniżej 50°C. Czas trwania obróbki może wynosić około 48 godzin i jest znacznie dłuższy od zwykle stosowanego czasu gotowania przy znanym sposobie wytwarzania pektyny, przy tym i stężenie jonów wodorowych jest znacznie większe. W poda-

nych warunkach proces może być z łatwością regulowany tak, iż hydrolizę pektozy można zakończyć na żądanym jej stopniu. Temperatury powyżej 50°C nie są pożądane, gdyż regulowanie przebiegu procesu zostaje przez to utrudnione i bardzo łatwo może nastąpić zbyt daleko posunięta hydroliza. Między temperaturą i czasem traktowania kwasem istnieje pewna zależność; im wyższa jest temperatura, tym krótszy jest czas traktowania i odwrotnie. Tak np. osiąga się przy traktowaniu w ciągu 36 godzin w temperaturze 45°C te same wyniki, jak przy traktowaniu w ciągu 92 godzin w temperaturze 33°C. Jeśli przy stałym czasie traktowania znacznie podniesie się temperaturę lub też przy stałe jednakowej temperaturze przedłuży się czas traktowania, to działanie kwasu będzie zbyt silne, co łatwo poznać po tym, że wprowadzie pektynę łatwiej jest strącić solami wapnia, ale jej właściwości tworzenia żelu są znacznie gorsze, a mianowicie, ścina się ona zbyt szybko tworząc galaretę łamliwą zamiast elastycznej. Przy zbyt silnym traktowaniu kwasem powstaje kwas pektynowy, który może być strącony solami wapnia, ale przy tworzeniu galaret nie posiada żadnej wartości.

Traktowanie kwasem można przeprowadzać np. w ten sposób, że 1 część wytlóczyn z jabłek miesza się z 2 częściami ciepłego rozcieńczonego kwasu solnego o zawartości 1,6 g HCl w 100 cm^3 (około 0,45 n). Mieszaninę tą o temperaturze 40 — 41°C wypełnia się odporne na działanie kwasu zbiorniki zamykane od góry przechowując je w pomieszczeniu izolowanym, w którym utrzymuje się temperaturę około 40°C. Po 46 — 47 godzinach temperatura mieszaniny wytłoczn z kwasem spada do około 39°C. Wartość p_H tej mieszaniny trudno jest ustalić ściśle; w przybliżeniu zawiera ona 1,06% HCl i wartość p_H wynosi 0,6 — 0,7. Zużyty rozcieńczony kwas solny wykazuje wartość p_H około 0,5.

Traktowanie kwasem nie ogranicza się wyłącznie do użycia kwasu solnego; można np. stosować również kwas siarkowy, ale wówczas należy stosować większe jego ilości, aby osiągnąć niezbędną wartość p_H . Podane powyżej ilości kwasu oraz warunki pracy są bardzo korzystne, jednak sposób według wynalazku może być oczywiście wykonywany z innymi ilościami kwasu i w innych warunkach.

Można np. obniżyć stopień kwasowości, t. j. zwiększyć wartość p_H , ale wówczas należy albo zastosować wyższą temperaturę, co bardzo utrudnia regulowanie obróbki kwasem, albo też przedłużyć czas ogrzewania, co znowu ze względów na koszty jest niepożądane.

Działanie kwasu polega na tym, że uwalnia się pektynę z surowca roślinnego, z którym ona była związana, i przeprowadza ją w pektynę dającą się strącać solami wapnia po wylugowywaniu. W celu wylugowania pektyny z kwaśnej masy rozcieńcza się tę masę wodą, np. 15- lub 20-okrotnie (w stosunku do ilości suchych wytlóczyn) i mieszaninę tę ogrzewa się w celu rozpuszczenia pektyny w wodzie. Mieszanie ułatwia przejście pektyny do roztworu. Temperaturę 75°C należy uznać za najwyższą, jaka może być stosowana, gdyż w wyższych temperaturach przy wartości p_H w zbiorniku wynoszącej około 1,6 następuje bardzo szybko rozkład pektyny. Niższe temperatury, np. do 45°C, mogą być stosowane z dobrym wynikiem.

W celu ograniczenia dalszej hydrolizy pektyny podczas jej wylugowywania, można wylugowywaną masę, rozcieńczoną wodą, częściowo zobojętnić, np. węglanem sodu. Ponieważ najwyższa wartość p_H przy strącaniu pektyny za pomocą soli wapnia wynosi około 4,0, pektyna zaś winna być podczas lugowania, oczywiście, w stanie rozpuszczonym, stosuje się zobojętnianie (najkorzystniej) aż do osiągnięcia wartości p_H w granicach np. 2,7 — 3,0. Jon sodowy

działa peptyzująco na pektynę, więc gdy stosuje się do zobojętniania węglan sodu, to potem trzeba większej liczby jonów wapnia do strącenia pektyny. Ługowanie należy prowadzić mniej więcej w temperaturze 60°C w ciągu godziny, po czym roztwór pektyny oddziela się, np. przez odciskanie, od materiału nierozpuszczalnego. Roztwór pektyny ochładza się następnie i filtruje; z roztworu takiego można wydzielić pektynę w jakikolwiek znany sposób, najkorzystniej stosując sole wapińcowe, np. wapnia.

Jeżeli materiał wyjściowy podda się wylugowywaniu przy stężeniu jonów wodorowych według powyżej opisanego sposobu natychmiast, a więc bez uprzedniej obróbki kwasem, to nie otrzyma się pektyny strącalnej wapniem, gdyż hydroliza pektyny jest niedostateczna. Ogólnie biorąc, nie można w praktyce osiągnąć tylko drogą wylugowywania wyniku, jaki się osiąga obróbką kwasem. Chcąc to osiągnąć trzeba by w takim przypadku zużyć około dziesięć razy więcej kwasu, aby podczas wylugowywania osiągnąć pożądane działanie opisanej obróbki kwasem, a przy tym nastąpiłby w bardzo znacznym stopniu rozkład pektyny. Następnie byłoby rzeczą trudną, a może w ogóle niemożliwą, prawidłowe kontrolowanie przebiegu procesu, gdyż zmiany hydrolityczne pektyny, przebiegające przy stosowaniu opisanej obróbki kwasem stopniowo i stosunkowo wolno, następowałyby znacznie szybciej i w warunkach bardzo trudnych do regulowania, jeśli by się przeprowadzało obróbkę przy pomocy większych ilości wolnej cieczy w obecności kwasu i w cieple, jak to miałoby miejsce przy takiego rodzaju wylugowywaniu. Połączenie obróbki najpierw kwasem z następnym dopiero wylugowywaniem jest sposobem najbardziej skutecznym i ekonomicznym oraz łatwym do regulowania, przy którym stosuje się najmniejszą ilość kwasu w celu osiągnięcia

żądaney wartości p_H uzyskując najwyższą wydajność wysoko wartościowej pektyny strącalnej solami wapnia.

Z otrzymanego wyciągu strąca się pektynę za pomocą jonów metali, najkorzystniej solami wapnia.

Wartość p_H wynosząca około 4,0 jest najodpowiedniejsza do wytrącania pektyny, gdyż przy większych wartościach p_H otrzymuje się osad zbyt ciemny bez znacniejszego przy tym zwiększenia jego ilości; w celu zobojętnienia roztworu pektyny do wartości p_H wynoszącej około 4,0 stosuje się najkorzystniej węglan wapnia ($CaCO_3$). Jeżeli traktowanie kwasem nie było zbyt silne, to zwykle pektynian wapnia nie wytrąca się przy zobojętnianiu, aczkolwiek w niektórych przypadkach wykazuje on skłonność ku temu. Po zobojętnieniu dodaje się chlorku wapnia ($CaCl_2$) w ilości takiej, aby pektynian wapnia wydzielił się z roztworu. Aczkolwiek w celu strącenia pektyny można by stosować wyłącznie $CaCO_3$, to jednak korzystniej jest dodawać ponadto $CaCl_2$ w celu zapobieżenia dalszemu zobojętnieniu (poniżej $p_H = 4,0$). Im chłodniejsza jest mieszanina reakcyjna, tym łatwiej wydziela się pektynian wapnia; najkorzystniej jest stosować temperaturę 20 — 25°C, gdyż w wyższych temperaturach strącony pektynian jest w zasadzie bardziej żelatynujący i trudniejszy do przeróbki. Ilość $CaCl_2$, jaka ma być dodana, może być łatwo ustalona drogą prób wstępnych. Najczęściej nie jest ona większa od ilości użytego węglanu wapnia. Jeśli jednak zobojętnianie przy wylugowywaniu przeprowadza się np. dwuwęglanem, wówczas ilość chlorku wapnia musi być znacznie większa dla osiągnięcia żądanego stężenia jonów wapnia.

Po strąceniu pektynian wapnia wznosi się ku powierzchni roztworu; wówczas pozostała ciecz spuszcza się od dołu w celu jej oddzielenia. Osad zawiera w sobie dużo gazu, który można usunąć przez podda-

nie osadu działaniu ssania w próżni. Po odgazowaniu osadu łatwiej jest go odcisnąć. Tak wydzielony pektynian prasuje się i suszy.

Zamiast zobojętniać roztwór pektynianu za pomocą CaCO_3 można go strącić alkoholem, następnie znów rozpuścić i wydzielić za pomocą CaCl_2 nie stosując zatem CaCO_3 . Zobojętnienie do wartości p_H wynoszącej około 4,0 jest jednak w zasadzie wskazane.

Pektynian wapnia, wytworzony w powyższy sposób, jest bez dodatku kwasu nierozpuszczalny w zimnej i gorącej wodzie. Posiada on znaczną zawartość popiołu, a zawartość procentowa wapnia i popiołu może być różna w zależności od użytego surowca. Jeśli tego rodzaju pektynianu wapnia użyć do wytwarzania galaret, masa ma skłonność do zbyt szybkiego tężenia, a to z powodu zbyt dużej zawartości popiołu. Z tego też powodu wskazane jest przemylanie pektynianu wapnia zakwaszonym alkoholem (najkorzystniej za pomocą kwasu solnego) o takim stężeniu, aby składniki popiołu łatwo się w nim rozpuszczały. W ten sposób uzyskuje się pektynę rozpuszczalną bez dodatku kwasu w czystej wodzie. Stosunek ilościowy zakwaszonego alkoholu (np. 50%-owego) do pektynianu wapnia wynosi mniej więcej 3 do 1, a stężenie kwasu wynosi około 1,5% HCl ; w tych warunkach otrzymuje się pektynę rozpuszczalną w wodzie bez dodawania do niej kwasu. Przemylanie może być wykonywane w dowolny odpowiedni sposób, np. tak, że pektynian wapnia i alkohol miesza się ze sobą i pozostawia w ciągu godziny mieszając od czasu do czasu, po czym usuwa się ciecz najkorzystniej przez odsączanie próżniowe. Wreszcie przemylwa się pektynę raz 50%-owym, a następnie drugi raz 95%-owym alkoholem i suszy w suszarce próżniowej.

Pektyna przemylta w powyżej podany sposób zawiera pewne ilości wapnia

względnie popiołu. Nie jest bowiem rzeczą pożądaną zbyt daleko idące wymycie soli wapnia przez stosowanie większej ilości kwasu, gdyż pektyna wówczas staje się mniej trwałą przy przechowaniu.

Oczywiście stosowanie soli wapnia jako środka strącającego nie jest istotne, aczkolwiek soli wapnia stosuje się z korzyścią, gdy pektyna ma być przeznaczona do wyrobu środków spożywczych. Pektyna, otrzymywana przez traktowanie jej kwasem, może być z roztworu wytrącana również solami nie tylko innych wapniowców, ale i innych metali, np. miedzi, żelaza i t. d. W razie jednak stosowania tych metali do wytrącania pektyny z jej roztworu wskazane jest usunąć je z pektyny, jeśli ma być ona użyta do celów spożywczych.

Czas traktowania, temperaturę i stężenie jonów wodorowych przy obróbce kwasem można zmieniać dostosowując do rodzaju stosowanych surowców, np. strużyn buraczanych, buraków, owoców i t. d.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania preparatów pektynowych przez wyługowywanie roślinnych materiałów wyjściowych rozcieńczonym kwasem mineralnym, znamieny tym, że mieszaninę materiału, zawierającego pektynę, i takiej ilości kwasu mineralnego, aby masa pozostawała zasadniczo w postaci stałej, t. j. nie zawierała wcale cieczy wolnej lub też zawierała jej bardzo mało i posiadała stężenie jonów wodorowych o wartości najwyżej $p_H = 1,0$, ogrzewa się do temperatury nie przewyższającej 50°C , aż pektyna przejdzie w postać strącalną jonami metali, po czym pektynę wyługowuje się gorącą wodą z masy potraktowanej kwasem.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że czas trwania obróbki kwasem

wynosi 36 do 92 godzin w temperaturach między 33°C i 45°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że ługowanie pektyny przeprowadza się w temperaturach między 45°C i 75°C.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3 znamienny tym, że preparat pektynowy strąca się z wyciągu wodnistego za pomocą jonów metali.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że wyciąg pektynowy zobojętnia się częściowo do wartości p_H wynoszącej najwyżej 4,0.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że strącanie pektyny oraz ewentualne zobojętnianie jej wyciągu przeprowadza się za pomocą soli wapnia.

General Foods
Corporation.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

