



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.09.69 (P. 135839)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.05.75

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1978

MKP A23I 1/26

Int. Cl.² A23L 1/222

Twórcy wynalazku: Krystyna Karwowska, Konstanty Ziętkiewicz, Jan
Załęski, Maria Borkowska

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Fermentacyjnego, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania naturalnych esencji spożywczych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania naturalnych esencji spożywczych drogą ekstrakcji środowisk płynnych zwłaszcza roztworów wodnych aromatów owocowych uzyskanych metodą mechanicznego wydzielania soków i/lub metodą destylacji lub destylacji z parą wodną.

Znane i stosowane technologie przetwarzania soków spożywczych polegające na destylacji lub destylacji z parą wodną pozwalają na uzyskiwanie aromatów spożywczych w postaci kondensatów zagęszczonych 80 do 300-krotnie i zawierających od 60 do 95% wody.

Zasadniczą wadą kondensatów aromatów spożywczych otrzymanych tym sposobem jest przede wszystkim duża zawartość wody, co z jednej strony wpływa na zmniejszenie ich stabilności wskutek niekorzystnych zmian chemicznych, z drugiej zaś strony jest przyczyną ich niewielkiej siły aromatyzowania wynikającą z małej ilości substancji aromatycznych zawartych w jednostce kondensatu. Poza tym duża zawartość wody ogranicza zakres stosowania aromatów, nie mogą być one używane jako składniki produktów o charakterze bezwonnym jak na przykład: proszki owocowe, galanteria cukiernicza i inne. Drugą wadą kondensatów uzyskanych z soków lub innych części owoców jest występowanie niekorzystnych domieszek jak alkohol etylowy, alkohol metylowy, acetoina i dwuacetyl, powstających w wyniku procesów fermentacyjnych w owocu lub soku.

2

W celu usunięcia powyższych wad z kondensatów aromatów spożywczych i uzyskiwania naturalnych esencji spożywczych o stężeniu substancji aromatyczno-smakowych rzędu 30 000 do 100 000 razy większym od ich stężenia w soku surowym, jak podaje literatura światowa przeprowadzano liczne próby poddawania zarówno soków naturalnych jak i kondensatów aromatów otrzymanych metodą destylacji procesowi ekstrakcji przy użyciu jako medium ekstrakcyjnego izopentanu, eteru etylowego, ciekłego dwutlenku węgla oraz 1,2-dwuchloro-1,1,2,2,-czterofluoroetanu.

Według danych literaturowych próby ekstrakcji izopentanem prowadzono w temperaturze pokojowej pod normalnym ciśnieniem, natomiast odparowanie rozpuszczalnika prowadzono pod zmniejszonym ciśnieniem lub w temperaturze powyżej 27°C. Stwierdzono, że ekstrakcja izopentanem posiada dwie zasadnicze wady, pierwsza to duża selektywność izopentanu w stosunku do składników aromatu powodująca ekstrakowanie głównie estrów, co daje straty około 50% składników aromatu, druga to trudność jego całkowitego odparowania od esencji, w której pozostałość tego rozpuszczalnika ze względu na jego wysoką toksyczność nawet przy wdychaniu wykluczają wykorzystanie jej do spożycia. Straty łączne przekraczają 60%. Ekstrakcję eterem etylowym przeprowadzano w temperaturze pokojowej pod normalnym ciśnieniem, natomiast odpędzanie rozpuszczalnika pro-

wczych według wynalazku składający się z dwóch zasadniczych etapów, pierwszego etapu — wytwarzania środowiska płynnego metodą mechanicznego wydzielenia soków i/lub metodą destylacji, bądź destylacji z parą wodną, oraz drugiego etapu — ekstrakcji tego środowiska, przeprowadzany jest w typowych urządzeniach mechanicznych, lub aparatach do destylacji, oraz w urządzeniu do ekstrakcji o specjalnej konstrukcji. Urządzenie do ekstrakcji sposobem według wynalazku składa się z ekstraktora ciśnieniowego mającego postać zamkniętego zbiornika zaopatrzonego w mieszkadło obrotowe, z odparowacza wyposażonego w płaszcz chłodzący, skraplacza, filtru odwadniającego, filtru absorbcyjnego, oraz zbiornika płynu wyekstrahowanego, przy czym wszystkie te elementy połączone są przy pomocy odpowiednich przewodów i zaworów zamkniętym obiegiem rozpuszczalnika ekstrakcyjnego.

Sposób wytwarzania naturalnych esencji spożywczych według wynalazku jest następujący: surowiec wyjściowy jakim mogą być na przykład owoce, warzywa, zioła, używki poddaje się rozdrobnieniu do wielkości od 1 do 5 mm średnicy cząstki w takich znanych urządzeniach jak rozdrabniacze młotkowe, szarpakowe czy piłkowe, a następnie zależnie od jego konsystencji podaje się procesowi mechanicznego wydzielenia fazy płynnej i/lub w stanie naturalnym, bądź po wymieszaniu z wodą poddaje się procesowi destylacji, lub destylacji z parą wodną w celu wydzielenia substancji aromatyczno-smakowych. Otrzymaną substancję w stanie płynnym, będącą zależnie od poprzedniego etapu, albo sokiem spożywczym, albo skondensowanym destylatem aromatu wprowadza się do wnętrza ekstraktora napełniając go od 50 do około 70% jego pojemności, po czym do ekstraktora wprowadza się ze skraplacza dwuchloro-dwufluorometan pod ciśnieniem powyżej 3 atmosfer, korzystnie około 5 atmosfer. Z kolei włącza się mieszkadło i przeprowadza ekstrakcję zawartych w płynie substancji aromatyczno-smakowych w czasie od 0,5 do 2 godzin, zależnie od surowca wyjściowego.

Następnie po wyłączeniu mieszkadła i odstaniu mieszaniny następuje oddzielenie spływającego na dno roztworu substancji aromatyczno-smakowych w dwuchloro-dwufluorometanie od fazy wodnej, w której zawarte są również niższe alkohole, oraz niektóre produkty fermentacji, jak na przykład acetoina i dwuacetyl. Po odstaniu roztwór substancji aromatycznych w dwuchloro-dwufluorometanie wprowadza się do odparowacza, natomiast pozostała w ekstraktorze faza wodną usuwa się z urządzenia jako odpad. Z odparowacza chłodzonego skroplonym dwuchloro-dwufluorometanem odparowuje się w temperaturze od -10 do -30°C . rozpuszczalnik, który kolejno przez filtr odwadniający i filtr absorbcyjny jest wprowadzany w fazie gazowej do skraplacza oziębionego do temperatury poniżej -35°C . Dzięki obniżeniu temperatury odparowania uzyskuje się zmniejszenie intensywności parowania, wskutek czego cząsteczki parującego dwuchloro-dwufluorometanu nie porywają ze sobą cząsteczek substancji aromatyczno-

-smakowych zbierających się w postaci ciekłej na dnie odparowacza. Po zakończonym procesie odparowania substancję aromatyczno-smakową odprowadza się do naczynia zbiorczego.

Sposób otrzymywania naturalnych esencji spożywczych według wynalazku jest metodą pozwalającą na uzyskanie naturalnych esencji spożywczych o wysokim stopniu kondensacji substancji czynnych od 30 000 do 100 000 razy większym od stężenia w płynie podstawowym, wolnych od produktów fermentacji i pozostałości rozpuszczalnika, oraz charakteryzujących się zawartością wody poniżej 3%. Poza tym, co jest również bardzo istotne metoda ta nadaje się do szerokiego przemysłowego stosowania, przy czym jest wysoce ekonomiczna, gdyż straty substancji aromatycznych w tym sposobie wytwarzania wynoszą poniżej 3,5%.

Sposób według wynalazku objaśniony jest poniższymi przykładami.

Przykład I. Jabłka poddaje się rozdrobnieniu w młynku młotkowym, porcję uzyskanej miazgi pakuje się w płótno i układa w prasie warstwowej, przekładając kratownicami. Po ułożeniu stosu pakiety poddaje się prasowaniu, zbierając mętny sok w zbiorniku pod prasą. Wytloki odrzuca się jako odpad. Uzyskany sok jabłkowy poddaje się procesowi filtracji lub wirowania na zwykłych urządzeniach i wprowadza się do znanego urządzenia zwanego dearomatyzatorem, w którym przez podgrzanie oddestylowuje się 15% soku. Destylat zawierający około 50% substancji aromatycznych zawartych w jabłkach, a około 90% substancji aromatycznych zawartych w soku poddaje się procesowi rektyfikacji, zbierając kondensat aromatu w ilości około 1 litra z każdego 100 litrów soku jabłkowego. Kondensat ten oprócz substancji aromatycznych jabłek zawiera około 85% wody oraz domieszki produktów fermentacji spontanicznej jaka zachodzi w czasie pozyskiwania i obróbki soku. 60 litrów kondensatu aromatu jabłkowego wprowadza się do ekstraktora, a następnie zamyka się układ urządzeń i wprowadza się do ekstraktora z sokiem ze skraplacza 40 litrów ciekłego dwuchlorodwufluorometanu pod ciśnieniem 5 atmosfer, po czym mieszaninę poddaje się intensywnemu mieszanemu mechanicznemu w czasie 50 minut. W czasie ekstrakcji substancje aromatyczne przechodzą z kondensatu do rozpuszczalnika. Po zakończeniu mieszania płyny pozostawia się przez 10 minut w spokoju do odstania po czym warstwę dwuchlorodwufluorometanu zawierającą substancje aromatyczne wprowadza się do odparowacza i poddaje odparowaniu w temperaturze -15°C , aż do całkowitego oddzielenia rozpuszczalnika. W procesie tym rozpuszczalnik zbierany jest w skraplaczu do ponownego użycia, a schładzanie odparowacza uzyskuje się przez doprowadzenie dwuchlorodwufluorometanu do płaszcza. Uzyskana w odparowaczu naturalna esencja jabłkowa przeprowadzana jest do odbieralnika. Zawiera ona substancje aromatyczne soku jabłkowego o stężeniu około 100 000 razy większym od ich stężenia w kondensacie aromatu. Esencja zawiera tylko 1—2% wody i około 10% etanolu, wolna jest od innych produktów fer-

wadzone pod zmniejszonym ciśnieniem, lub w temperaturze powyżej 36°C. Jak podano, wadami eteru etylowego jako medium ekstrakcyjnego są: palność, wybuchowość w wyniku tworzenia się nadtlenu, trudność wydzielania z esencji oraz mieszanie się z alkoholami niższymi, co uniemożliwia ich wydzielenie. Straty w tym sposobie ekstrakcji wynoszą około 18%. Ekstrakcję ciekłym dwutlenkiem węgla prowadzono w temperaturze nieco powyżej 0°C pod ciśnieniem. Najistotniejszą wadą ciekłego dwutlenku węgla jest bardzo niska temperatura wrzenia, co wymaga stosowania bardzo wysokich ciśnień rzędu 60 atmosfer, poza tym podobnie jak eter etylowy ekstrahuje on razem z esencją alkohole niższe. Przy ekstrakcji 1,2-dwuchloro-1,1,2,2-czterofluoroetanem przeprowadzano pod normalnym ciśnieniem w temperaturze nie wyższej niż +3°C. Stwierdzono, że najpoważniejszymi wadami 1,2-dwuchloro-1,1,2,2-czterofluoroetanu są stosunkowo wysoka temperatura wrzenia wynosząca 6,3°C, co utrudnia wydzielanie go z esencji, jak również uleganie w środowisku wodnym powolnej hydrolizie z wydzielaniem kwasu solnego, co uniemożliwia jego wielokrotne użycie. Straty w tym sposobie ekstrakcji wynoszą około 15%.

Żaden z wyżej przedstawionych sposobów ekstrakcji wskutek opisanych wad i niedogodności jak niedostateczny stopień ekstrakcji składników aromatycznych, skomplikowane i trudne do realizacji na skalę przemysłową warunki technologiczne procesu, toksyczność stosowanego medium ekstrakcyjnego i inne nie znalazł zastosowania do przemysłowego wytwarzania naturalnych esencji spożywczych.

Celem wynalazku było opracowanie takiego sposobu wytwarzania naturalnych esencji spożywczych, który by nie posiadał wyżej opisanych wad, a jednocześnie zapewniał otrzymywanie esencji całkowicie nietoksycznych, o stężeniu co najmniej 30.000-krotnie większym od stężenia w płynie podstawowym i nadających się do stosowania we wszelkiego rodzaju artykułach spożywczych.

Cel ten został osiągnięty przez opracowanie sposobu według wynalazku polegającym na przeprowadzeniu surowca wyjściowego w fazę ciekłą, a następnie poddawanie jej procesowi ekstrakcji przy zastosowaniu jako medium ekstrakcyjnego dwuchlorodwufluorometanu.

Dwuchlorodwufluorometan znany jest jako rozpuszczalnik stosowany w procesie ekstrakcji substancji aromatycznych z rozdrobnionej kawy palonej w stanie stałym z patentu USA 3155523. Ekstrakcję tę prowadzi się w temperaturze pokojowej lub bliskiej zera, po czym rozpuszczalnik odparowuje się w temperaturze pokojowej. W wyniku ekstrakcji otrzymuje się mieszaninę związków aromatycznych z grupy merkaptanów i wyższych alkoholi oraz substancji balastowych takich jak na przykład tłuszcze, przy czym stopień kondensacji aromatów w stosunku do surowca wyjściowego wynosi 40–100 razy.

Znane jest również z patentu USA 3113031 stosowanie fluorowanych węglowodorów, między innymi dwuchlorodwufluorometanu jako rozpusz-

czalnika w procesie ekstrakcji substancji aromatycznych z soków owocowych i warzywnych. Ekstrakcję prowadzi się metodą przepływu rozpuszczalnika przez sok w przeciwnym kierunku w temperaturach -7°C $+24^{\circ}\text{C}$, przy czym rozpuszczalnik odparowuje się w temperaturze pokojowej. W wyniku tego procesu otrzymuje się aromaty zubożone o bardziej lotne związki aromatyczne, które są porywane mechanicznie przez odparowywane medium ekstrakcyjne. Podczas procesu nie jest stosowane żadne mieszanie mechaniczne roztworów. Tak prowadzona ekstrakcja bez mechanicznego mieszania ze względu na stosunkowo małą powierzchnię kontaktową reagentów nie pozwala na całkowite wymycie pożądaných składników aromatycznych soku. Powyższe przyczyny w sposób zasadniczy wpływają na obniżenie ilości i jakości uzyskiwanego produktu finalnego.

Zastosowując w sposobie według wynalazku dwuchlorodwufluorometan do ekstrakcji roztworów wodnych soków owocowych i warzywnych stwierdzono, że posiada on znacznie większe zdolności sorbcyjne w stosunku do aromatów zwłaszcza owocowych niż woda, co pozwala na ich wysoselektywne wydzielenie ze środowisk wodnych z zachowaniem pełnego składu jakościowego oraz wysokiej czystości i to przy jednoczesnym uzyskiwaniu bardzo wysokiego stopnia kondensacji rzędu 30.000 do 100.000 razy w stosunku do substancji wyjściowej. Ponieważ skład tych aromatów jest w znacznej mierze oparty na związkach karbonylowych, estrach i kwasach monokarboksylowych o stosunkowo niskich temperaturach wrzenia od 20°C zastosowano operację chłodzenia odparowacza tym samym dwuchlorodwufluorometanem spełniającym w tym przypadku dodatkową rolę czynnika oziębiającego celem zapewnienia niskich temperatur odparowania od -10 do -30°C , co wpłynęło w sposób istotny na efekty techniczne i ekonomiczne procesu.

Podczas ekstrakcji prowadzonej sposobem według wynalazku przy mechanicznym mieszananiu następuje przejście wszystkich charakterystycznych składników do medium ekstrakcyjnego, przy czym w fazie wodnej pozostają niższe alkohole oraz acetoina i dwuacetyl, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie aromatów o typowym zapachu i smaku, charakterystycznych dla danej substancji spożywczej. Po odstaniu i mechanicznym oddzieleniu fazy wodnej od roztworu substancji aromatycznych w dwuchlorodwufluorometanie wydzielenie substancji aromatycznych można łatwo uzyskać przez odparowanie rozpuszczalnika pod normalnym ciśnieniem atmosferycznym przy obniżeniu temperatury poniżej temperatury otoczenia, aby uniknąć porywania cząsteczek substancji aromatycznych przez parujący dwuchlorodwufluorometan. Skroplony dwuchlorodwufluorometan jest jednocześnie stosowany w procesie jako czynnik oziębiający w operacji odparowania rozpuszczalnika z fazy poekstrakcyjnej zawierającej rozpuszczone substancje aromatyczno-smakowe przy czym może on stanowić wspólny obieg z obiegiem technologicznym lub obieg oddzielny.

Proces wytwarzania naturalnych esencji spoży-

mentacji, a ponadto jest całkowicie wolna od pozostałości rozpuszczalnika.

Przykład II. Obraną cebulę rozdrabnia się na rozdrabniaczu piłkowym i wydziela się sok metodą wirowania lub tłoczenia. Tak otrzymany mętny sok cebulowy w ilości 50—70 litrów wprowadza się do ekstraktora i po dokładnym zamknięciu urządzenia wprowadza się doń pod ciśnieniem 5 atmosfer od 50 do 30 litrów dwuchlorodwufluorometanu. Następnie zawartość ekstraktora poddaje się intensywnemu mieszaniu w czasie od 1 do 2 godzin. Podczas mieszania substancje aromatyczno-smakowe wprowadza się do odparowacza i poddaje odparowaniu w temperaturze -15°C aż do całkowitego wydzielenia rozpuszczalnika. Uzyskaną w odparowaczu naturalną esencję cebulową spuszcza się do odbieralnika.

Przykład III. Rozdrobniony w młynku kulowym pieprz w ilości 15 kg zalewa się 75 litrami wody. Tak otrzymaną mieszaninę poddaje się destylacji z parą wodną w urządzeniu destylacyjnym zaopatrzonym w mieszkadło i barboter. Otrzymany w czasie procesu destylat w ilości 50—70 litrów schłodzony w chłodnicy przepłonowej wprowadza się do ekstraktora, zamyka urządzenie i wprowadza pod ciśnieniem około 3 atmosfer 30—50 litrów dwuchlorodwufluorometanu. Następnie zawartość ekstraktora poddaje się intensywnemu mieszaniu w czasie od 1 do 2 godzin. Podczas mieszania wszystkie substancje smakowo-zapachowe zawarte w destylacie przechodzą do rozpuszczalnika. Po zakończeniu procesu ekstrakcji i po 15 minutowym odstaniu warstwę dwuchlorodwufluorometanu przeprowadza się z destylatu do odparowacza w temperaturze -15°C aż do zupełnego wydzielenia się rozpuszczalnika. Uzyskaną w odparowaczu naturalną esencję pieprzową spuszcza się do odbieralnika.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania naturalnych esencji spożywczych, zwłaszcza owocowych metodą ekstrakcji przy użyciu dwuchlorodwufluorometanu, **znamienny tym**, że surowiec wyjściowy w stanie stałym rozdrabnia się a następnie przeprowadza w fazę płynną, po czym uzyskaną ciecz wprowadza się do ekstraktora ciśnieniowego w ilości od 50 do 70% objętości komory ekstraktora, następnie dopełnia się ekstraktor dwuchlorodwufluorometanem w fazie płynnej spełniającym rolę medium ekstrakcyjnego, przy czym proces ekstrakcji prowadzi się pod ciśnieniem powyżej 3 atmosfer, korzystnie około 5 atmosfer i przy ciągłym mieszaniu mechanicznym, a następnie po odstaniu mieszaniny rozdziela się fazę dwuchlorodwufluorometanową z rozpuszczonymi w niej substancjami aromatyczno-smakowymi od fazy wodnej zawierającej niższe alkohole oraz niektóre produkty fermentacji, po czym fazę dwuchlorodwufluorometanową poddaje się operacji odparowania rozpuszczalnika w temperaturze od -10°C do -30°C pod ciśnieniem atmosferycznym, a następnie uzyskaną substancję aromatyczno-smakową w postaci ciekłej wprowadza się do pojemnika zbiorczego, a odparowany dwuchlorodwufluorometan po przejściu przez filtr odwadniający i ewentualnie przez filtr absorbcyjny jest poddawany skropleniu w temperaturze poniżej -35°C , po czym w stanie płynnym jest zawracany do procesu ekstrakcji jako medium ekstrakcyjne, przy czym skroplony dwuchlorodwufluorometan jest jednocześnie stosowany w procesie jako czynnik oziębiający w operacji odparowania rozpuszczalnika z fazy poekstrakcyjnej zawierającej rozpuszczone substancje aromatyczno-smakowe.