

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

85985

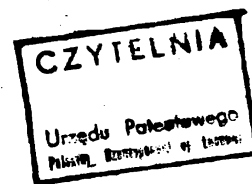
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.11.73 (P. 166977)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.75

Opis patentowy opublikowano: **30.12.1978**



MKP A23b 1/04

Int. Cl.² A23L 1/232

Twórcy wynalazku: Janusz Kulesza, Jerzy Podlejski, Józef Góra, Jadwiga Kolska,
Jolanta Anna Stołowska, Zbigniew Kozłowski, Kazimierz Miler,
Teresa Czajkowska, Zygmunt Rutkowski

Uprawniony z patentu : Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Instytut Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania preparatu wędzonnego

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania preparatu wędzonnego o własnościach aromatyzujących i konserwujących, który zastosowany do produktów spożywczych białkowo-tłuszczowych polepsza ich właściwości smakowo-zapachowe nadając im cechy produktów wędzonych, zwiększa ich trwałość i przeciwdziała utlenianiu.

Znane jest od dawna i powszechnie stosowane nadawanie produktom białkowo-tłuszczowym cech wędzonnkowych przez bezpośrednie poddawanie tych produktów działaniu strumienia dymu wędzarniczego otrzymywanego w wyniku niepełnego spalania materiału celulozowo-ligninowego. Metoda owiewowa nadaje wprawdzie produktom oczekiwany smak i zapach wędzonnkowy, ale również zanieczyszcza je składnikami zbędnymi i szkodliwymi, do których należą przede wszystkim zasady azotowe i niektóre lotne kwasy nadające obrabianym produktom obcą nutę zapachową oraz węglowodory rakotwórcze pochodne benzopirenu i benzofenantrenu. Poza tym wędzenie dymem w skali wielkoprzemysłowej jest procesem uciążliwym technologicznie, trudnym do standaryzacji i automatyzacji ciągłych linii produkcyjnych, wymagających kosztownych urządzeń i dużych zapasów określonych gatunków surowca drzewnego niezbędnego do wytworzenia dymu.

Powyższe wady i niedogodności są przyczyną coraz powszechniejszego odchodzenia od wędzenia metodą owiewową i zastępowania jej przez tak zwane wędzenie bezdymne za pomocą preparatów wędzonnkowych, które bezpośrednio dodawane do produktów spożywczych nadają im własności smakowo-zapachowe mniej lub bardziej zbliżone do własności produktów wędzonych metodą klasyczną, a przy tym nie zawierają substancji rakotwórczych i balastowych.

Preparaty wędzonne otrzymywane są z produktów destylacji rozkładowej drewna lub surowców pokrewnych prowadzonej bez dostępu powietrza lub przy nadmiarze powietrza. Początkowo jako surowce wyjściowe wykorzystywano głównie wodę podestylacyjną wydzielającą się podczas suchej destylacji drewna, z czasem coraz szerzej zaczęto zużytkowywać smoły podestylacyjne oraz dym tworzący się podczas pirolizy drewna. Istnieje szereg metod otrzymywania preparatów wędzonnkowych z tych surowców drogą destylacji, ekstrakcji, frakcjonowania lub kombinacji tych operacji mających na celu usunięcie składników szkodliwych i niepożądanych, a pozostawienie tylko związków, czy grup związków posiadających odpowiednie własności

smakowo-zapachowe, przeciwutleniające oraz bakteriobójcze. Preparatom wędzonym stawiane są bardzo wysokie wymagania jakościowe, których spełnienie jest podstawowym warunkiem dopuszczenia ich do stosowania w produktach spożywczych przez ustawodawstwo państwowe w zakresie ochrony zdrowia. Poza tym, że winny one nadawać produktom spożywczym typowy pożądaný smak i zapach wędzonym, winny posiadać własności przeciwutleniające i bakteriobójcze, przy czym nie mogą one zawierać związków uznawanych za rakotwórcze w ilości wyższej niż 1 część wagowa na milion części wagowych produktu spożywczego oraz winny być stosowane w ilościach od kilkunastu do kilkuset części wagowych preparatu na milion części wagowych produktu.

Pośród znanych preparatów wędzonym tylko nieliczne spełniają wyżej wymienione warunki. Zaliczyć do nich można preparat dymu wędzarniczego otrzymywany według polskich patentów nr 49216 i 52159 oraz 80096. Preparat ten otrzymuje się przez ekstrakcję frakcjonowaną łatwopalnymi rozpuszczalnikami nie mieszającymi się z wodą korzystnie eterem etylowym kondensatu dymu wędzarniczego wytworzonego w procesie rozkładowej destylacji materiału celulozowego i/lub ligninowego prowadzonej w nadmiarze powietrza. Sposób ten jednak ze względu na konieczność stosowania dużych ilości łatwopalnych rozpuszczalników jest mało bezpieczny i nastręcza znaczne trudności w skali przemysłowej związane z magazynowaniem i użytkowaniem tych rozpuszczalników, jak również jest dość trudny technologicznie i pracochłonny oraz wymaga skomplikowanej i kosztownej aparatury.

Sposób otrzymywania preparatu wędzonym według wynalazku o własnościach aromatyzujących i konserwujących przedstawia się następująco. W pierwszym etapie technologicznym z surowca wyjściowego, który stanowi smoła z destylacji rozkładowej materiału celulozowego i/lub ligninowego prowadzonej w atmosferze beztlenowej lub tlenowej usuwa się część związków balastowych, w szczególności organiczne zasady azotowe. Związki te usuwane są bądź na drodze ekstrakcji rozcieńczonymi kwasami mineralnymi, korzystnie kwasem siarkowym, bądź przez związanie ich kwasem ortofosforowym i wtedy pozostają do końca procesu w pogonie stanowiącym odpad. Do ekstrakcji stosuje się wodny roztwór kwasu mineralnego o stężeniu 5–20% w ilości 5 do 15% wagowych w stosunku do wagi smoły. Ekstrakcję prowadzi się jednokrotnie lub kilkakrotnie porcjami kwasu w temperaturze pokojowej, po czym oddziela górną warstwę zawierającą organiczne zasady azotowe i stanowiącą odpad, natomiast warstwę dolną smolistą doprowadza się do pH 5–7 przez kilkakrotne przemycie wodą lub nasyconym wodnym roztworem chlorku sodu, po czym poddaje się dalszej operacji. Natomiast związanie organiczne zasad azotowych kwasem ortofosforowym przeprowadza się przez zmieszanie smoły z 0,5 do 3% wagowych 85–90% kwasu.

Tak oczyszczoną wstępnie smołę poddaje się dwustopniowej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze gazu obojętnego, na przykład azotu, argonu lub dwutlenku węgla, korzystnie przy dodaniu 1–10% wagowych, optymalnie 5% pyłu cynkowego, żelazowego lub glinowego. Zastosowanie pyłu cynkowego, glinowego lub żelaznego pozwala otrzymać preparat wędzonym o jasnej, bursztynowej barwie, ponieważ zapobiegają one jego utlenianiu. Pył ten może być dodany od razu w pierwszej lub dopiero w drugiej fazie destylacji. W pierwszej fazie destylacji prowadzonej przy ciśnieniu 30–20 mm Hg odbiera się jako przedgon stanowiący odpad, frakcję zawierającą substancje o temperaturze wrzenia poniżej 90–80°C. Są to przede wszystkim niskocząsteczkowe kwasy organiczne i fenole, woda, węglowodory i inne substancje balastowe. W drugiej fazie procesu destylacji obniża się ciśnienie do nie wyższego jak 10 mm Hg i odbiera frakcję zawierającą związki o temperaturze wrzenia 100–180°C przy ciśnieniu 10 mm Hg. Przy stosowaniu ciśnienia niższego od 10 mm Hg destyluje się związki o odpowiednio niższej temperaturze wrzenia. Frakcja ta stanowi gotowy preparat wędzonym.

Pogon z powyższej destylacji zawierający głównie pak oraz przy stosowaniu kwasu ortofosforowego również związany organiczne zasady azotowe stanowi odpad technologiczny. Stwierdzono, że uzyskuje się znacznie łatwiejsze usuwanie odpadowego pogonu z aparatu destylacyjnego, jeżeli zostanie on rozcieńczony alkoholem wielowodorotlenowym. W tym celu korzystnie jest przeprowadzać drugą fazę procesu destylacji przebiegającą przy ciśnieniu do 10 mm Hg jako destylację ekstrakcyjną z parami alkoholu wielowodorotlenowego, korzystnie glicerolu. Alkohol wielowodorotlenowy miesza się ze smołą pozbawioną frakcji o temperaturze wrzenia poniżej 80°C przy ciśnieniu 20 mm Hg oraz organicznych zasad azotowych lub powiadającą związane kwasem ortofosforowym zasady azotowe, w ilości 1–10 części wagowych alkoholu na 1 część wagową smoły, korzystnie 5 części alkoholu na 1 część smoły. Z procesu tego odbiera się frakcję o temperaturze wrzenia do 180°C przy 10 mm Hg, lub odpowiednio niższej temperaturze przy ciśnieniu niższym od 10 mm Hg. Frakcję tę stanowiącą mieszaninę alkoholu wielowodorotlenowego i związków będących preparatem wędzonym ogrzewa się następnie do temperatury 50–60°C w celu uzyskania rozdzielenia na dwie warstwy. Warstwę górną stanowi gotowy preparat wędzonym, a warstwę dolną alkohol wielowodorotlenowy, który może być ponownie użyty do destylacji kolejnej porcji smoły.

Przeprowadzone badania wykazały, że pozytywne rezultaty uzyskuje się również gdy zmienia się kolejność operacji w ten sposób, iż surową smołę poddaje się najpierw operacji dwustopniowej destylacji zgodnie z opisanym wyżej procesem i przy zachowaniu tych samych parametrów technologicznych, a dopiero w końcowym destylacie zawierającym preparat wędzonnkowy usuwa się organiczne zasady azotowe przez ekstrakcję wodnym roztworem kwasu mineralnego, korzystnie siarkowego.

Otrzymany sposobem według wynalazku preparat wędzonnkowy stanowi wieloskładnikową mieszaninę związków organicznych zawierającą minimum 50% składników o charakterze alkilo i alkoksyfenoli oraz wyższe kwasy tłuszczowe, związki terpenowe i inne, przy czym pozbawiony jest on substancji o działaniu rakotwórczym. Preparat ten charakteryzuje się typowym pożądanym aromatem wędzonnkowym i dodany do produktów białkowo-tłuszczowych nadaje im cechy produktów wędzonych metodą owiewową, oraz zwiększa ich trwałość i przeciwdziała utlenianiu. Wydajność preparatu wędzonnkowego według wynalazku w przeliczeniu na wyjściowy surowiec wynosi 15–40% wagowych.

Preparat wędzonnkowy otrzymywany sposobem według wynalazku jest koncentratem o bardzo wysokim stężeniu. Ze względu na fakt, że stosuje się go do produktów spożywczych w ilościach od kilku do kilkuset części wagowych na milion części wagowych produktu niezbędne jest rozcieńczenie tego koncentratu odpowiednimi substancjami o charakterze nośnikowym. Jako nośnik stosuje się znane substancje, jak na przykład: alkohol etylowy, glikol etylenowy, glicerynę, tłuszcze zwierzęce lub roślinne, sól kuchenną, skrobię, przyprawy, mieszanki pekujące, wodę itp. Rozcieńczenie to w zależności od rodzaju nośnika następuje albo przez rozpuszczenie preparatu w nośniku, albo przez nasycenie nośnika stałego preparatem, lub przez wytworzenie emulsji preparatu w nośniku. Preparat rozcieńcza się do stężenia kilkuprocentowego. Preparat rozcieńczony w nośniku miesza się z produktem spożywczym lub nanosi na jego powierzchnię znanymi sposobami. Na przykład kilkuprocentowy roztwór preparatu wędzonnkowego w nośniku o małej lepkości z dodatkiem barwnika lub bez jego dodatku rozpyla się na powierzchni produktu spożywczego, korzystnie stosując pole elektrostatyczne, po czym następuje samoczynne odparowanie nośnika.

Sposób otrzymywania preparatu wędzonnkowego według wynalazku umożliwia uniknięcie niedogodności i wad sposobów znanych pozwalając na wytworzenie preparatu wędzonnkowego metodą prostszą technologicznie i aparaturowo, łatwiejszą do automatyzacji oraz zabezpieczającą lepsze warunki bezpieczeństwa pracy przez eliminację ekstrakcji łatwopalnymi rozpuszczalnikami organicznymi, przy czym preparat ten posiada bardzo dobre własności smakowo-zapachowe w pełni imitujące aromat wędzonnkowy, jak również własności przeciwutleniające i bakteriobójcze, przez co jest bardzo dobrym środkiem konserwującym produkty białkowo-tłuszczowe oraz jest on wolny od związków balastowych i rakotwórczych.

Sposób otrzymywania preparatu wędzonnkowego według wynalazku ilustrują bliżej poniższe przykłady nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Smołę z suchej destylacji drewna z drzew liściastych poddaje się w temperaturze pokojowej ekstrakcji za pomocą 10% wodnego roztworu kwasu siarkowego użytego w ilości 10% wagowych w stosunku do wagi wyjściowej smoły. Oddzielną górną warstwę wodną zawierającą organiczne zasady azotowe niekorzystnie wpływające na aromat preparatu odrzuca się jako odpad, natomiast warstwę smolistą przemywa się 4-krotnie wodą lub nasyconym roztworem chlorku sodowego do odczynu obojętnego. Oczyszczoną wstępnie smołę poddaje się następnie destylacji frakcjonowanej w atmosferze azotu po uprzednim dodaniu 5% wagowych w przeliczeniu na smołę pyłu cynkowego. Destylację prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem dwustopniowo, najpierw odbierając frakcję związków o temperaturze wrzenia poniżej 80°C przy 20 mm Hg będącą mieszaniną niskocząsteczkowych kwasów tłuszczowych i fenoli oraz węglowodorów ujemnie wpływających na aromat preparatu i stanowiącą odpad. Następnie obniża się ciśnienie do 10 mm Hg i odbiera frakcję o temperaturze wrzenia poniżej 180°C przy 10 mm Hg, stanowiącą preparat wędzonnkowy. Wydajność w ten sposób wyodrębnionego preparatu wynosi 30% w stosunku do smoły wyjściowej.

Przykład II. Smołę będącą kondensatem dymu wędzarniczego otrzymanego drogą destylacji rozkładowej drewna przeprowadzonej w nadmiarze powietrza, pozbawioną zasad azotowych i związków o temperaturze wrzenia poniżej 100°C przy ciśnieniu 20 mm Hg jak w przykładzie I miesza się z 4-krotną ilością glicerolu i poddaje destylacji ekstrakcyjnej w atmosferze azotu pod zmniejszonym ciśnieniem nie wyższym niż 10 mm Hg odbierając frakcję o temperaturze wrzenia do 180°C przy 10 mm Hg. Oddestylowaną mieszaninę glicerolu i związków stanowiących preparat wędzonnkowy ogrzewa się do 60°C w celu rozdzielenia na dwie warstwy. Warstwę dolną stanowi glicerol, a warstwę górną czysty preparat wędzonnkowy. Wydajność preparatu wynosi 20% w stosunku do ilości surowca wyjściowego.

Przykład III. Do smoły pochodzącej z suchej destylacji drewna dodaje się 2% wagowe 85% kwasu ortofosforowego i poddaje dwustopniowej destylacji w atmosferze dwutlenku węgla pod zmniejszonym ciśnie-

niem odbierając przedgon zawierający związki o temperaturze wrzenia poniżej 85°C przy ciśnieniu 25 mm Hg. Przedgon ten stanowi mieszaninę, niskocząsteczkowych kwasów tłuszczowych i fenoli oraz węglowodorów i odrzucany jest jako odpad. Po oddestylowaniu przedgonu do pozostałości dodaje się 5% wagowych pyłu glinowego i w atmosferze dwutlenku węgla oddestylowuje preparat wędzonnkowy o temperaturze wrzenia do 180°C przy 10 mm Hg. Wydajność preparatu jest analogiczna jak w przykładzie I.

Przykład IV. Smołę będącą kondensatem dymu wędzarniczego otrzymanego drogą destylacji rozkładowej drewna przeprowadzanej w nadmiarze powietrza poddaje się dwustopniowej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, jak w przykładzie I i II. Otrzymany w drugiej fazie destylat po oddzieleniu warstwy glicerolowej poddaje się w temperaturze pokojowej ekstrakcji za pomocą 10% wodnego roztworu kwasu siarkowego użytego w ilości 7% wagowych, odrzucając jako odpad górną frakcję wodną zawierającą organiczne zasady azotowe. Frakcja dolna stanowi po przepłukaniu wodą do odczynu obojętnego czysty preparat wędzonnkowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania preparatu wędzonnkowego o własnościach aromatyzujących i konserwujących ze smoły pochodzącej z pirolizy materiału celulozowego i/lub ligninowego przeprowadzonej w atmosferze beztlenowej lub tlenowej drogą destylacji i ekstrakcji, z n a m i e n n y t y m, że smołę poddaje się ekstrakcji wodnym roztworem kwasu mineralnego, korzystnie siarkowego w celu usunięcia organicznych zasad azotowych, lub zmieszaniu z kwasem ortofosforowym w celu związania tych zasad, a następnie przeprowadza się dwustopniową destylację pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze gazu obojętnego, korzystnie z dodatkiem pyłu cynkowego, glinowego lub żelazowego, przy czym w pierwszej fazie destylacji prowadzonej pod ciśnieniem 30–20 mm Hg odbiera się jako przedgon stanowiący odpad technologiczny frakcję zawierającą substancje o temperaturze wrzenia poniżej 90–80°C, takie jak: woda, niskocząsteczkowe kwasy organiczne, fenole, węglowodory i pozostałe substancje balastowe, natomiast w drugiej fazie destylacji obniża się ciśnienie do nie wyższego jak 10 mm Hg dodając alkohol wielowodorotlenowy odbiera frakcję zawierającą związki o temperaturze wrzenia 100–180°C przy ciśnieniu 10 mm Hg, lub odpowiednio niższej temperaturze przy ciśnieniu niższym od 10 mm Hg, która to frakcja stanowi preparat wędzonnkowy lub ewentualnie mieszaninę preparatu wędzonnkowego i alkoholu wielowodorotlenowego rozdzieloną w etapie końcowym przez ogrzewanie do temperatury 50–60°C na warstwę alkoholową i czysty preparat wędzonnkowy.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że ekstrakcję przeprowadza się w temperaturze pokojowej stosując wodny roztwór kwasu mineralnego o stężeniu 5–20%, korzystnie 10%.

3. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że kwas mineralny wprowadza się w ilości 5–15% wagowych w stosunku do ilości smoły, korzystnie 10% wagowych.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że otrzymaną w wyniku ekstrakcji frakcję smolistą doprowadza się do pH 5–7 przez kilkakrotne przemywanie wodą lub nasyconym roztworem chlorku sodowego.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się kwas ortofosforowy w ilości 0,5–3%, korzystnie 1% dla kwasu 85–90%.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako gaz obojętny stosuje się azot, argon lub dwutlenek węgla.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że pył cynkowy, glinowy lub żelazny stosuje się w ilości 1–10% wagowych w stosunku do ilości frakcji smolistej, korzystnie 5% wagowych, przy czym dodaje się od razu w pierwszej lub dopiero w drugiej fazie destylacji.

8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako alkohol wielowodorotlenowy stosuje się korzystnie glicerol, przy czym stosuje się alkohol wielowodorotlenowy w ilości 1–10 części wagowych, korzystnie 5 części wagowych na 1 część wagową smoły.

9. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w drugiej fazie destylacji odbiera się frakcję zawierającą związki o temperaturze wrzenia 100 do 180°C przy ciśnieniu 10 mm Hg lub odpowiednio niższej temperaturze przy ciśnieniu niższym od 10 mm Hg, którą to frakcję poddaje się następnie ekstrakcji wodnym roztworem kwasu mineralnego, korzystnie siarkowego w celu usunięcia organicznych zasad azotowych, a pozostała frakcja smolista po przemyciu wodą do odczynu obojętnego pH = 5–7 stanowi czysty preparat wędzonnkowy.