

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236931**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428394**

(51) Int.Cl.
C09B 61/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **22.12.2018**

(54) **Barwnik naturalny na bazie węgla roślinnego w postaci pasty
oraz sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
29.06.2020 BUP 14/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
22.02.2021 WUP 04/21

(73) Uprawniony z patentu:

**BART SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ
SPÓŁKA KOMANDYTOWA, Słupno, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MAREK SZCZEPANIAK, Warszawa, PL
PRZEMYSŁAW ŻMUDA, Radzymin, PL
NATALIA SOBANIEC, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Magdalena Jezierska-Zięba

PL 236931 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest receptura oraz kompleksowa technologia wytwarzania pasty węglowej jako naturalnego barwnika na bazie węgla roślinnego do barwienia żywności.

Koncepcja wynalazku oparta jest na mikronizowanym węglu roślinnym z bambusa o średniej wielkości cząstek $< 1 \mu\text{m}$ (d_{10}), który jest składnikiem pasty węglowej na bazie: wysokocząsteczkowej modyfikowanej skrobi amfifilowej typu OSA (preparat skrobi kukurydzianej FLO -MAX™ 2110) z dodatkiem gumy ksantanowej (0,1%) w funkcji zagęstnika i środka zawieszającego oraz wody bez dodatku glicerolu. Mikronizacja węgla z bambusa gwarantuje skuteczne zawieszanie cząstek w matrycy past i/lub żywności oraz efektywne barwienie w funkcji barwnika o barwie czarnej. Właściwości fizyczne past, gęstość (na poziomie 1120 kg/m^3) i lepkość (na poziomie 750 cP) zapewniają łatwą aplikowalność i dozowność w praktyce przemysłowej.

Smak oraz pobudzająca apetyt barwa od zawsze były jednym z kluczowych czynników decydujących o wyborze danego produktu spożywczego (Spence, C. (2015). On the psychological impact of food colour. *Flavour*, 4 (1), 21). Barwa podkreśla smak. To pierwszy element, za pomocą którego konsument rozpoznaje produkt spożywczy. Proces smakowania produktu zaczyna się od jego wyboru na półce sklepowej, a ten w ogromnej mierze zależy od barwy. Produkty spożywcze bez kolorów byłyby monotonne. Żywność niekolorową konsumenci postrzegają inaczej i doświadczają innych emocji i wrażeń podczas jedzenia (Burrows, J. D. (2009). *Palette of our palates: a brief history of food coloring and its regulation*. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 8(4), 394–408).

W przemyśle spożywczym barwnik naturalny E 153 WĘGIEL ROŚLINNY (Czerń roślinna Numer wg Colour Index 77266 Numer wg EINECS 231-153-3) służy głównie do barwienia i cieniowania barw w cukrownictwie (Bechtold, T., & Mussak, R. (Eds.). (2009). *Handbook of natural colorants*. John Wiley & Sons., Lehto, S., Buchweitz, M., Klimm, A., Straßburger, R., Bechtold, C., & Ulberth, F. (2017). *Comparison of food colour regulations in the EU and the US: a review of current provisions*. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 34(3), 335–355.). Ostatnie zastosowania obejmują: – do produkcji czarnych lodów – do zabarwienia mas cukrowych, kremów i polew do ciast, babeczek, tortów – do wypieków – do produkcji słodczy. Aktywowany służy do klarowania win, soków, octu, odbarwiania preparatów i rozpuszczalników, usuwania substancji zapachowych i zanieczyszczeń.

Węgiel roślinny E 153 (Rozporządzenie Komisji (Ue) Nr 231/2012 z dnia 9 marca 2012 r. ustanawiające specyfikacje dla dodatków do żywności wymienionych w załącznikach II i III do rozporządzenia (WE) nr 1333/2008 Parlamentu Europejskiego i Rady) jest czarnym, bezwonny proszkiem, odpornym na działanie światła, ogrzewanie, kwasy i zasady, na działanie czynników fizycznych i chemicznych (Rutkowski, A., Gwiazda, S., & Dąbrowski, K. (2003). *Kompendium dodatków do żywności*. Hortimex.). Zawiera: nie mniej niż 95% węgla w przeliczeniu na bezwodną i wolną od popiołu masę, nie więcej niż 12% wilgotności (strata przy suszeniu 120°C , 4 godz.), nie więcej niż 4,0% popiołu, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne Benzo(a)piren mniej niż $50 \mu\text{g/kg}$ w ekstrakcie (1 g produktu i 10 g czystego cykloheksanu). Nierozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

Barwnik naturalny E 153 WĘGIEL ROŚLINNY występuje w handlu w postaci lepkich past o zawartości barwnika 4–10% (nie więcej niż 20%) zwykle na bazie syropu glukozowego, ale też innych nośników, bo sam w sobie jest pylistym proszkiem, o cząstkach zwykle mniejszych niż $5 \mu\text{m}$, i w tej postaci materiałem bardzo trudnym w obsłudze i stosowaniu (Wrolstad, R. E., & Culver, C. A. (2012). *Alternatives to those artificial FD&C food colorants*. *Annual review of food science and technology*, 3, 59–77., Houghton, J. D., & Hendry, G. A. F. (2012). *Natural food colorants*. Springer Science & Business Media). Dzięki ogromnemu potencjałowi w zakresie pozyskiwania i przerobu surowców na całym świecie, oferta komponentów barwiących węgla roślinnego w postaci preparatów proszkowych jest konsekwentnie rozwijana.

Bazowymi surowcami wyjściowymi do otrzymywania pasty według wynalazku w postaci stabilnej pasty węglowej o dużej sile barwienia, były modyfikowana skrobia OSA oraz guma ksantanowa – funkcjonalne nośniki posiadające specyficzne właściwości lepkości, stabilizowania i zawieszania cząstek.

Skrobia modyfikowana typu OSA, czyli sól sodowa kwasu oktenylobursztynianu skrobiowego (bursztynian okenylo-sodowy skrobi) w wykazie dodatków do żywności oznaczona jest symbolem E 1450. Pełni ona funkcję stabilizatora, zagęstnika, substancji wiążącej, nośnika, a także emulgatora. Zgodnie z Dyrektywą Komisji 2010/69/UE z dnia 22 października 2010 r. dla stabilizatora E 1450 Komitet Naukowy ds. Żywności ustalił dopuszczalne dzienne pobranie (ADI) jako „nieokreślone”, a zatem dodatek ten nie stanowi zagrożenia dla zdrowia konsumentów.

Skrobia jest polisacharydem, którego jednostkę budulcową stanowi cząsteczka α -D-glukozy. Skrobia natywna jest z natury hydrofilowa, nie wykazuje zatem właściwości powierzchniowych (Murúa-Pagola B., Beristain-Guevara C.I., Martínez-Bustos F. (2009). Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying. *J. Food Eng.* 91 (3), 380–386.). Istnieje jednak możliwość nadania jej tych właściwości na drodze modyfikacji chemicznej (Taggart, P., & Mitchell, J. R. (2009). Starch. In *Handbook of Hydrocolloids* (Second Edition) (pp. 108-141.)). W wyniku estryfikacji grup hydroksylowych skrobi hydrofobowym podstawnikiem zyskuje ona charakter amfifilowy. Jedną z najczęściej stosowanych tego typu modyfikacji jest estryfikowanie skrobi bezwodnikiem kwasu oktenylobursztynowego w środowisku alkaicznym (Magnusson E., Nilsson L. (2010). Interactions between hydrophobically modified starch and egg yolk proteins in solution and emulsions, *Food Hydrocoll.* 25(4), s. 764–772.; Nilsson L., Bergenståhl B. (2007). Adsorption of hydrophobically modified anionic starch at oppositely charged oil/water interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 308 (2), 508-513.). Otrzymana w ten sposób pochodna, nazywana jest oktenylobursztynianem skrobiowym (OSA). Podstawnik może zostać przyłączony do 2, 3 i 6 węgla w cząsteczce glukozy w ilości nieprzekraczającej 3% s.s. (stopień substytucji D.S. $\sim 0,02$). Taki stopień substytucji jest typowy dla preparatów handlowych, gdyż jego zwiększenie nie wywoływałoby polepszenia właściwości powierzchniowych skrobi (Magnusson E., Nilsson L. (2010). Interactions between hydrophobically modified starch and egg yolk proteins in solution and emulsions, *Food Hydrocoll.* 25(4), s. 764–772.; Nilsson L., Bergenståhl B. (2007). Adsorption of hydrophobically modified anionic starch at oppositely charged oil/water interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 308 (2), 508-513.; Shogren R.L., Viswanathan A., Felker F., Gross R.A. (2000). Distribution of octenyl succinate groups in octenyl succinic anhydride modified waxy maize starch, "*Starch/Stärke*", 52(6-7), s. 196-204.). Preparaty skrobi OSA w roztworach wodnych są prawie bezbarwne i bez smaku. Nie modyfikują one naturalnego smaku oraz barwy produktu (Tesch S., Gerhards Ch., Schubert H. (2002). Stabilization of emulsions by OSA starches. *J. Food Eng.* 54 (2), 167–174.). Ponadto skrobia jest polimerem, który charakteryzuje się temperaturą przejścia szklistego w zakresie od 151 do 243°C, dzięki czemu może być poddawana działaniu wysokich temperatur stosowanych w procesie suszenia i nie ulega przemianie szklistej.

Przyłączenie do łańcucha skrobiowego anionowej grupy oktenylobursztynianowej nadaje mu także charakter jonowy, dzięki czemu zyskuje on zdolność elektrostatycznego stabilizowania układów dyspersyjnych, głównie emulsji typu olej w wodzie (Nilsson L., Bergenståhl B. (2007). Adsorption of hydrophobically modified anionic starch at oppositely charged oil/water interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 308 (2), 508–513.). Amfifilowa skrobia OSA może adsorbować się na granicy faz i przestrzenie stabilizować układ dyspersyjny. Zawady przestrzenne utworzone przez rozgałęzienia polimeru uniemożliwiają zbliżanie się cząstek fazy zdyspergowanej i ich agregację (Tesch S., Gerhards Ch., Schubert H. (2002). Stabilization of emulsions by OSA starches. *J. Food Eng.* 54 (2), 167–174.). Modig i wsp. (2006) twierdzą, że znaczne zwiększenie stabilizacji przestrzennej emulsji następuje już przy niewielkim stężeniu skrobi. Ponadto polimer ten powoduje wzrost lepkości fazy ciągłej układu, co dodatkowo stabilizuje układ. Oktenylobursztynian skrobiowy działa jednocześnie jak surfaktant i stabilizator modyfikujący teksturę fazy ciągłej (Tesch S., Gerhards Ch., Schubert H. (2002). Stabilization of emulsions by OSA starches. *J. Food Eng.* 54 (2), 167–174.). Yusoff i Murray (Yusoff A., Murray B.S. (2011). Modified starch granules as particle-stabilizers of oil-in-water emulsions. *Food Hydrocoll.* 25 (1), 42–55.) udowodnili, że skrobia typu OSA może również efektywnie stabilizować emulsję o/w z wykorzystaniem mechanizmu Pickering, polegającego na adsorpcji na granicy faz cząstek stałych o średnicy mniejszej niż średnica kropli fazy wewnętrznej.

Wysokofunkcyjne preparaty skrobi modyfikowanych typu OSA są szczególnie efektywne w mikrokapsułkowaniu aromatów, lipidów i substancji liofilowych oraz stabilizowaniu napojów i dressingów (Shogren R.L., Viswanathan A., Felker F., Gross R.A. (2000). Distribution of octenyl succinate groups in octenyl succinic anhydride modified waxy maize starch, "*Starch/Stärke*", 52(6–7), s. 196–204.; Domian i wsp. 2013). Stanowią one alternatywę dla innych naturalnych hydrokoloidów jak guma arabska czy kazeinian sodu. Oktenylobursztynian skrobiowy spełnia wszystkie wymagania stawiane materiałom nośnikowym wykorzystywanym do mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego (Pegg i Shahid 2008, Krishnan i wsp. 2005, Murua-Pagola i wsp. 2009, Dłużewska i wsp. 2006, Drusch i wsp. 2006, Lokuwan 2007, Serfert i wsp. 2009, Domian i wsp. 2015a, 2018, Soottitnantawat i wsp. 2005). Oprócz właściwości emulgujących i stabilizujących ma on również zdolność tworzenia filmów. W wyniku modyfikacji staje się również stosunkowo dobrze rozpuszczalny w wodzie (Bai, Y.,

& Shi, Y. C. (2011). Structure and preparation of octenyl succinic esters of granular starch, microporous starch and soluble maltodextrin. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 520–527.).

Wodne roztwory długich polimerów skrobi OSA charakteryzują się większą lepkością w porównaniu z roztworami innych skrobi modyfikowanych. Thirathumthavorn i Charoenrein (Thirathumthavorn D., Charoenrein S. (2002). Thermal and pasting properties of native and acid-treated starches derivatized by 1-octenyl succinic anhydride, *Carbohydr. Polym.* 66(2), s. 258–265.) twierdzą, że jest to spowodowane efektem asocjacji hydrofobowych łańcuchów oraz tworzeniem kompleksów amylozy z hydrofobowymi podstawnikami OSA.

Na rynku dostępnych jest wiele preparatów skrobi OSA o różnych nazwach handlowych, które różnią się między sobą pochodzeniem botanicznym skrobi, masą cząsteczkową, stopniem polimeryzacji czy stopniem podstawienia grupami bezwodnika kwasu oktenylobursztynowego (Shogren R.L., Viswanathan A., Felker F., Gross R.A. (2000). Distribution of octenyl succinate groups in octenyl succinic anhydride modified waxy maize starch, *“Starch/Stärke”*, 52(6–7), s. 196–204., Walkowski i Lewandowicz 2004, Prochaska i wsp. 2007). Tym samym mogą one wykazywać zróżnicowane właściwości użytkowe w układach wielofazowych żywności (Górecka 2004, Shube i wsp. 2003, Taherian i wsp. 2006, Yan-Li i wsp. 2010). Założono, że wysokocząsteczkowe preparaty OSA na bazie skrobi dodatkowo modyfikowanych fizycznie, retrogradowanych czy dekstrynizowanych, mogą być szczególnie efektywne w stabilizowaniu układów zdyspergowanych o znacznym udziale cząstek stałych, takich jak pasty węglowe z zawieszonymi cząstkami.

Istotą wynalazku jest barwnik naturalny na bazie węgla roślinnego w postaci pasty charakteryzujący się tym, że zawiera mikronizowany węgiel roślinny z bambusa o średniej wielkości cząstek $< 1 \mu\text{m}$ (d_{10}) w ilości 10% – 20% wagowych, wysokocząsteczkową sól sodową oktenylobursztynianu skrobiowego w ilości 2% – 8% wagowych oraz dodatek mieszanki gumy ksantanowej i akacjowej w ilości 0.1% – 0.5% wagowych.

Korzystnie, gęstość pasty wynosi $1080 - 1,250 \text{ kg/m}^3$ (25°C) oraz lepkość $500 - 2000 \text{ cP}$ (25°C).

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób przemysłowego otrzymywania barwnika naturalnego na bazie węgla roślinnego w postaci pasty, znamienny tym, że obejmuje następujące etapy:

- a) przygotowania płynnej bazy poprzez zmieszanie wysokocząsteczkowej soli sodowej oktenylobursztynianu skrobiowego z wodą oraz mieszanką gumy ksantanowej i akacjowej,
- b) mikronizacja węgla do uzyskania średniej wielkości cząstek $< 1 \mu\text{m}$ (d_{10}) oraz
- c) łączenie półproduktów z punktu a) i b) do postaci pasty.

Niniejszy wynalazek przedstawiono szczegółowo w poniższych przykładach wykonania.

Przykład 1

Charakterystyka produktu:

PASTA WĘGLOWA E153 – Pasta przeznaczona do barwienia żywności

Skład: Woda, skrobia, węgiel roślinny, guma ksantanowa, guma akacjowa, benzoesan sodu, sorbinian potasu

Zastosowanie: Przemysł cukierniczy, piekarski, produkcja żelek, drażetek, lodów

Charakterystyka: Jednorodna, dyspergująca w wodzie zawiesina

Właściwości fizykochemiczne:

Wygląd: jednorodna, lekko gęsta ciecz

Zapach: brak obcych zapachów

Smak: brak

Gęstość: 1120 kg/m^3 (25°C)

Lepkość: 742 mPas (25°C)

Przykład 2

Skład barwnika roślinnego w postaci pasty:

mikronizowany węgiel roślinny z bambusa o średniej wielkości cząstek $< 1 \mu\text{m}$ (d_{10}) – 10%

wysokocząsteczkową sól sodową oktenylobursztynianu skrobiowego 5%

mieszanina gumy ksantanowej i akacjowej 0,2%

woda demineralizowana 84,8%

Przykład 3

Skład barwnika roślinnego w postaci pasty:

mikronizowany węgiel roślinny z bambusa o średniej wielkości cząstek $< 1 \mu\text{m}$ (d_{10}) – 12%

wysokocząsteczkową sól sodową oktenylobursztynianu skrobiowego 8%

mieszanina gumy ksantanowej i akacjowej 0,1% woda demineralizowana 79,9%

Przykład 4

Skład barwnika roślinnego w postaci pasty:

mikronizowany węgiel roślinny z bambusa o średniej wielkości cząstek $< 1 \mu\text{m}$ (d_{10}) – 12%

wysokocząsteczkową sól sodową oktenylobursztynianu skrobiowego 2%

mieszanina gumy ksantanowej i akacjowej 0,5%

woda demineralizowana 85,5%

Przykład 5

Skład barwnika roślinnego w postaci pasty:

mikronizowany węgiel roślinny z bambusa o średniej wielkości cząstek $< 1 \mu\text{m}$ (d_{10}) – 20%

wysokocząsteczkową sól sodową oktenylobursztynianu skrobiowego 3%

mieszanina gumy ksantanowej i akacjowej 0,3%

woda demineralizowana 76,7%

Przykład 6

Sposób produkcji wyselekcjonowanych postaci barwników węgla roślinnego

Technologia produkcji składa się z 3 etapów:

- przygotowania płynnej bazy,
- mikronizacji węgla oraz
- procesu łączenia półproduktów do postaci pasty.

Etap 1. Dokładnie odważoną porcję skrobi FLO-MAX™ 2110 (Ingredion, USA) należy uwodnić w wodzie o temperaturze w zakresie 18–25°C za pomocą mieszalnika BMX 15S (Biomix, Polska), dostosowując prędkość mieszania tak, aby próbka nie uległa zbytniemu napowietrzeniu (w zakresie 200–500 rpm). Po uwodnieniu skrobi, do klarownego, roztworu należy małymi porcjami dodawać mieszkankę gum Thixogum™ (Nexira, Francja), cały czas mieszając do pełnego uwodnienia cząstek stałych. Tak przygotowaną bazę należy odstawić na około 15 minut.

Etap 2. Przygotować węgiel do mikronizacji. Do mikronizatora np. MC-JETMILL MC2 (Dec, Chiny) należy podłączyć źródło sprężonego powietrza. Węgiel należy podawać przez podajnik utrzymując stałą szybkość dozowania surowca, tak, aby cząstki swobodnie migrowały do młyna strumieniowego. Do procesu należy zastosować ciśnienie robocze utrzymujące się na poziomie 12 bar. W celu otrzymania surowca o najmniejszych cząstkach należy, co około 5 min usuwać z powierzchni filtra surowiec.

Etap 3. W kolejnym etapie do przygotowanej bazy należy małymi porcjami dodawać mikronizowany węgiel, a następnie całość dokładnie wymieszać za pomocą mieszalnika BMX 15S (Biomix, Polska). Powietrze, które dostanie się w trakcie mieszania należy usunąć za pomocą pompy próżniowej ME1C.

Skrobia FLO -MAX™ 2110 (Ingredion, USA) – skrobia modyfikowana typu OSA (E1450 Sól sodowa oktenylobursztynianu skrobiowego) jest otrzymywana z ziaren kukurydzy, do stosowania w funkcji stabilizatora, emulgatora, nośnika, zagęstnika i środka wiążącego. Charakteryzuje się lepkością 2,0 – 3,5 [cP], suchą masą w ilości 90 [%] oraz pH od 2,5 – 4,5.

Węgiel Shanghai (Hainuo Coal Industry, Chiny) – węgiel pochodzenia roślinnego, otrzymywany z bambusa.

Thixogum™ – (Nexira, Francja) mieszanina naturalnych hydrokoloidów tj. gumy ksantanowej i gumy akacjowej w stosunku 45:55.

Barwnik według wynalazku znajduje zastosowanie do barwienia środków spożywczych do produkcji ciastek, lodów, babeczek i żelek. Barwnik według wynalazku w postaci pasty daje dobry efekt barwiący i stabilną czarną barwę produktu w różnych operacjach technologicznych takich jak mrożenie, pieczenie czy żelifikacja.

Zastrzeżenia patentowe

1. Barwnik naturalny na bazie węgla roślinnego w postaci pasty, **znamienny tym**, że zawiera mikronizowany węgiel roślinny z bambusa o średniej wielkości cząstek $< 1 \mu\text{m}$ (d_{10}) w ilości 10% – 20% wagowych, wysokocząsteczkową sól sodową oktenylobursztynianu skrobiowego w ilości 2% – 8% wagowych oraz dodatek mieszaniny gumy ksantanowej i akacjowej w ilości 0.1% – 0.5% wagowych.

2. Barwnik według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gęstość pasty wynosi 1080 – 1,250 kg/m³ (25°C) oraz lepkość 500 – 2000 cP (25°C).
3. Sposób przemysłowego otrzymywania barwnika naturalnego na bazie węgla roślinnego w postaci pasty, **znamienny tym**, że obejmuje następujące etapy:
 - a) przygotowania płynnej bazy poprzez zmieszanie wysokocząsteczkowej soli sodowej oktenylobursztynianu skrobiowego z wodą oraz mieszaną gumy ksantanowej i akacjowej,
 - b) mikronizacja węgla do uzyskania średniej wielkości cząstek < 1 μm (d₁₀) oraz
 - c) łączenie półproduktów z punktu a) i b) do postaci pasty.