

(12) **PATENTSKRIFT**

Patent- og
Varemærkestyrelsen

- (51) Int.Cl.[®]: **A 23 L 1/0524 (2006.01)** **C 08 B 37/06 (2006.01)**
(21) Patentansøgning nr: **PA 2004 01568**
(22) Indleveringsdag: **2004-10-13**
(24) Løbedag: **2004-10-13**
(41) Alm. tilgængelig: **2006-04-14**
(45) Patentets meddelelse bkg. den: **2008-09-22**
- (73) Patenthaver: **CP Kelco ApS, Ved Banen 16, 4623 Lille Skensved, Danmark**
(72) Opfinder: **Anders Boisen Thøgersen, Saksholmvej 8, 4683 Rønnede, Danmark**
Steen Højgaard Christensen, Nordre Strandvej 43, 3000 Helsingør, Danmark
- (74) Fuldmægtig: **Chas. Hude A/S, H.C. Andersens Boulevard 33, 1780 København V, Danmark**
-

(54) Benævnelse: **Geleringsmiddel for geler med lave kalorieindhold**

(56) Fremdragne publikationer:
WO A1 2001/016027

(57) Sammendrag:

Et geldannende system er sammensat som en kombination af et primært pectin og mindst et sekundært pectin. Det primære pectin har et indhold af frie syrer (DFA) i området 50-80%, og i kombinationen indgår det eller de sekundære pectiner i en mængde på mindst 5 vægt%. Det geldannende system egner sig til gelering af produkter indeholdende faste stoffer med lav opløselighed og med et indhold af opløselige faste stoffer (SS) på under ca. 30%.

3/4

Synerese - 7% SS

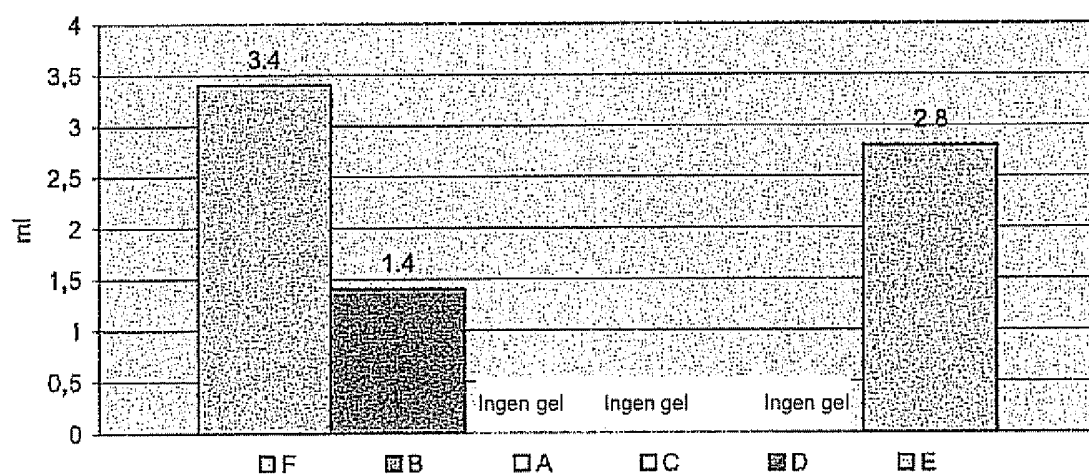


FIG. 3a

Titel: Geleringsmiddel for geler med lave kalorieindhold

Teknisk område

- 5 Denne opfindelse angår gelering af pectin i opløselige faste stoffer, "soluble solids" (SS), på under ca. 30%. Pectinet har egenskaber, som gør det muligt at skabe geleringsomgivelser med en lav koncentration af calciumioner og lave koncentrationer af opløselige faste stoffer (%SS).

10 **Kendt teknik**

I US 5.929.051 beskriver Ni et al. pectin som en komponent i planters cellevægge. Cellevæggen er opdelt i tre lag, nemlig midterlamellen og den primære og sekundære cellevæg. Midterlamellen er det mest berigede lag med hensyn
15 til pectin. Pectinerne bliver produceret og aflejret under cellevæggenes vækst. Pectinerne er især til stede i store mængder i bløde plantevæv under betingelser med hurtig vækst og høje fugtighedsindhold. I cellevæggene er pectin til stede i form af et calciumkompleks. Involveringen af calcium-tværbinding dokumenteres af den kendsgerning, at gelateringsmidler letter frigivelsen af pectin
20 fra cellevægge, således som det er beskrevet af Nanji (US 1.634.879) og Maclay (US 2.375.376).

Pectin er et kompliceret polysaccharid, der er associeret med cellevæggene i planter. Det består af et α -1-4-bundet polygalacturonsyre-skelet, hvori der er
25 indskudt rhamnose-rester, hvilket skelet er modificeret med neutrale sukker-sidekæder og ikke-sukker-komponenter, såsom acetyl-, methyl- og ferulinsyregrupper.

De neutrale sukker-sidekæder, som inkluderer arabinan og arabinogalactaner,
30 er knyttet til rhamnose-resterne i skelettet. Rhamnose-resterne har en tendens til at klumpe sig sammen på skelettet. Det betyder, at når der er tilknyttet sidekæder, benævnes denne region som den lodne region, mens resten af skelettet kaldes den glatte region.

Pectin benyttes traditionelt som additiv i levnedsmidler. Anvendelsen af pectin har imidlertid også udbredt sig til det farmaceutiske område. Således har pectin længe været anvendt som middel mod diarre, og det kan forbedre tarmfunktionerne. Effekten mod diarre menes i det mindste delvist at skyldes pectinets antimikrobielle aktivitet.

Pectin er også effektivt imod gastrointestinale sår og enterocolitis. Pectin påvirker ligeledes celleproliferationen i tarmene. Det har endvidere en sænkende virkning på indholdet af kolesterol i blodet, og det udviser inhibering af atherosclerose. Denne effekt er resultatet af vekselvirkninger mellem pectin og galdesalte. Det er også blevet påvist, at pectin påvirker fibrin-netværket hos hyperkolesterolæmiske individer.

Evnen til at vekselvirke med mange divalente metalioner gør pectin til et stærkt detoxifiserende middel.

Resistensen hos pectin med hensyn til nedbrydning i den øvre del af mave-tarmkanalen og den fuldstændige opløsning i tyktarmen gør pectin meget velegnet til tyktarm-specifik afgivelse. Coacervation med gelatine muliggør dannelse af mikroglobuler, som egner sig til produkter med kontrolleret frigivelse. Endvidere bliver pectin anvendt i tabletformuleringer.

I henhold til Dumitriu, S.: Polysaccharides, Structural diversity and functional versatility, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, 416-419, bliver pectin anvendt i en række forskellige levnedsmiddelprodukter.

Historisk set har pectin overvejende været anvendt som geleringsmiddel til syltetøj eller lignende frugtholdige eller frugtsmagende sukker-rige systemer. Som eksempler kan nævnes traditionelle former for syltetøj, syltetøj med reduceret sukkerindhold, klare geléer, geler med frugtsmag til konfektur, geler uden frugtsmag til konfektur, varme-reversible glasurer til bageriindustrien, varmeresistente marmelader til bageriindustrien, strukturstoffer til anvendelse i flødeis og frugtpræparationer til yoghurt.

En betydelig mængde pectin anvendes i dag til stabilisering af mælkedrikke med lave pH-værdier, herunder fermenterede drikkevarer og blandinger af frugtjuice og mælk.

- 5 For nylig har det vist sig, at pectin er effektivt til behandling af halsbrand forårsaget af mavesyre i spiserøret.

Galacturonsyreresterne i pectin er delvist esterificerede og foreligger som methylesteren. Graden af esterificering defineres som den procentdel af carboxylgrupperne, der er esterificeret. Pectin med en esterificeringsgrad ("DE") over 10 50% benævnes pectin med et højt methylesterindhold ("HM") eller højesterpectin, og pectin med en DE under 50% benævnes pectin med lavt methylesterindhold ("LM") eller lavesterpectin. Det meste pectin, som findes i frugter og grøntsager, er HM-pectin. Der kan yderligere forekomme acetatestergrupper ved galacturonsyreresterens carbon-2 eller carbon -3. Graden af acetat-esterificering 15 ("DAc") defineres som den procentdel af galacturonsyreresterne, der indeholder en acetatestergruppe. De fleste naturlige pectiner har en lav DAc, idet en enkelt undtagelse herfra er pectin fra sukkerroer. På tilsvarende måde bliver graden af amidering (DA) defineret som den procentdel af galacturonsyreresterne, der indeholder en amidgruppe, og graden af frie syrer beregnes som $100 - (DE + DA)$. 20

I WO 2004/005352 beskriver Christensen pectiner, som deesterificeres ved først at anvende en biokatalysator og derefter benytte kemikalier. Sådanne 25 pectiner er kendetegnet ved, at de har en højere molekylvægt end traditionelt lavesterpectin, hvilket fører til geler, der har en højere gelstyrke end de traditionelle lavesterpectin-geler.

Inden for området, der vedrører syltetøj og geléer, betyder "lavkalorie" et lavt 30 indhold af opløselige faste stoffer. Opløselige faste stoffer er sædvanligvis sukkerarter, såsom saccharose og glucosesirupper, men der kan også være tale om andre forbindelser, såsom dextrose, sorbitol eller andre sukkeralkoholer, og

mindre fordøjelige forbindelser, såsom eksempelvis glycerin og/eller polydextrose.

- Til fremstilling af en gel, der har et lavt indhold af opløselige faste stoffer, beskriver litteraturen en model, der indbefatter forskellige gummiarter i relativt høje koncentrationer. Ved fremstillingen af geler med pectin er fremstillingsbetingelserne vigtige for, hvilken form for pectin-gel der vil blive fremstillet. Med hensyn til letopløselige faste stoffer beskriver EI-Nawawi og Heikal: Factors affecting gelation of high-ester citrus pectin: Process Biochemistry, bind 32, side 381-385, 1997, betingelserne til at være en pH-værdi på 3,1-3,5 og et indhold af opløselige faste stoffer over 65%. Pectinet, som danner geler under disse betingelser, er et højesterpectin eller et pectin med højt methylinhold. Gelen består overvejende af hydrogenbindinger som beskrevet af Nielsen og Rolin: Pectin: Polysaccharides, Structural Drivers of Functional Versatility 1998, side 377-431, og derfor er koncentrationen af opløselige faste stoffer nødt til at være høj, idet den lave vandaktivitet forhindrer pectinet i at danne hydrogenbindinger til vandet. Som følge heraf dannes hydrogenbindingerne direkte mellem pectin og pectin, hvorved der opstår en gelstruktur.
- I et system med lav koncentration af opløselige faste stoffer er det nødvendigt at introducere et andet geldannende system. Et LM-pectin med en DE under 50 danner ikke geler gennem hydrogenbindinger, men ved ioniske bindinger til calciumioner, sådan som det er diskuteret af Padival, Ranganna og Manjrekar: Mechanism of gel formation by low methoxyl pectins.: Journal of Food Technology, bind 14, side 277-287, 1979. Når der er tale om lavesterpectin, finder geleeringen sted i pH-området fra 3,0 til 3,6 og ved en koncentration af opløselige faste stoffer på over 20%, som det er beskrevet af Rolin og de Vries: Pectin, i Harris (red.), Food Gels: London, Elsevier Applied Science, side 401-435, 1990.
- Ved lavere koncentrationer af opløselige faste stoffer er det nødvendigt at inkorporere andre gummiarter end pectin for at forhindre vand i at sive ud fra gelen. Der bliver i Padival, Ranganna og Manjrekar: Mechanism of gel formation by low methoxyl pectins: Journal of Food Technology, bind 14, side 277-287,

1979 beskrevet en blanding af johannesbrødgummi (LBG) og pectin, og anvendelsen af kappa-carrageenan og johannesbrødgummi sammen med LM-pectin er beskrevet af Soler et al.: Development of formulations for a low-sugar guava preserve using LM pectin and kappa-carrageenan combined with locust bean gum (LBG), publiceret af Philips, William og Wedlock: Wrexham UK, IRL Press. I skriftet Gums and Stabilisers for the Food Industry 8, 257-266, 1995, beskrives en blanding af LM-pectin, kappa-carrageenan og LBG. Kombinationer af pectin og carrageenan er beskrevet af Gajar og Badrie: Processing and quality evaluation of a low-calorie christophene jam (*Sechium edule* (Jacq.) Swartz, 10 Journal of Food Science 67[1], 341-346, 2002). Den totale koncentration af gummi, som inkluderer pectin og/eller andre gummiarter, er så høj som 2,03% for at forhindre synerese og for at opnå en ønsket tekstur.

Det væsentligste smagsproblem, som er associeret med faste stoffer med lav opløselighed og ikke-pectin-polysaccharider, såsom johannesbrødgummi, 15 guar gummi, stivelse og carrageenan, er frigivelsen af aroma. Hertil kommer, at visse ikke-pectin-polysaccharider, såsom johannesbrødgummi, guar gummi og stivelse, giver en gummiagtig fornemmelse, når man spiser syltetøj eller gelé, der indeholder sådanne polysaccharider. Endvidere er ikke-pectin-polysaccharider mindre stabile end pectin ved de lave pH-værdier, der foretrækkes af hensyn til frugtsmagen. 20

Der er et eksisterende behov for at tilvejebringe et geldannende system baseret på pectin alene, som er anvendeligt i syltetøj og gelé med lavt kalorieindhold. 25 Sådanne typer af syltetøj og gelé er vigtige for at begrænse indtagelsen af simple carbonhydrater af sundhedsmæssige årsager, men også for at forbedre smagen og næringsværdien ved at muliggøre en forøgelse af indtagelsen af frugtprodukter.

30 Et geldannende system udelukkende på basis af pectin vil gøre det muligt at erstatte simple carbonhydrater, såsom saccharose, majssirup og sirup, der har et højt fructoseindhold, med vand, intensive sødemidler og om ønsket mere kom-

plekse polysachharider, samtidigt med, at de sensoriske og anvendelsesmæssige kvaliteter opretholdes.

Hertil kommer, at et geldannende system udelukkende på basis af pectin og
5 med et lavt indhold af opløselige faste stoffer vil forbedre frigivelsen af aroma.

Endvidere vil et geldannende system udelukkende på basis af pectin give en forøget stabilitet ved lave pH-værdier. Dette betyder, at man ved at anvende et sådant geldannende system udelukkende på basis af pectin opnår, at fremstil-
10 lingsprocesserne, især tids- og temperaturbetingelserne, bliver mindre kritiske med hensyn til at opnå den ønskede gelerede og/eller smørbare tekstur af syltetøjet eller geléen.

Desuden vil et geldannende system, som udelukkende er baseret på pectin, gi-
15 ve en ren, ikke-gummiagtig fornemmelse og mindre synerese hos syltetøjs- og geléprodukter, både i emballagen og efter at syltetøjs- eller geléproduktet er blevet mekanisk brudt, f.eks. under anvendelsen.

Andre fordele ved et geldannende system, der udelukkende er baseret på pec-
20 tin, indbefatter en veldefineret ydelsesværdi eller geldannelse, som opnås ved en temperatur lige under påfyldningstemperaturen for syltetøjs- eller geléproduktet. Dette indebærer en forbedret fordeling af frugtkomponenterne, forbedret stabilitet og lav viskositet af det geldannende system ved pasteuriseringstemperaturer og pH, samt en minimeret ødelæggelse af frugtaroma og frugtfarve hos
25 de pågældende opløselige faste stoffer som følge af varme gennem en forbedret varmetransmission ved pasteuriseringstemperaturerne.

Det har nu overraskende vist sig, at et geldannende system udelukkende på basis af pectin er i stand til at danne geler med et indhold af opløselige faste
30 stoffer på under ca. 30%, uden at der derved udskilles uacceptable vandmængder, hvilket nedsætter behovet for ikke-pectin-gummiarter til binding af vand.

Beskrivelse af opfindelsen

Den foreliggende opfindelse angår et gelerende system, som er kendetegnet ved, at det er en kombination af et primært pectin og mindst ét sekundært pectin, hvor det primære pectin har et indhold af frie syrer (Degree of Free Acids, DFA) i området 50-80%, og hvor kombinationen indbefatter mindst 5 vægt% af det nævnte sekundære pectin.

Den foreliggende opfindelse angår også anvendelsen af det gelerende system ifølge opfindelsen i produkter indeholdende faste stoffer med lav opløselighed.

Desuden angår opfindelsen produkter i form af syltetøj eller gelé, der indbefatter det gelerende system ifølge opfindelsen.

Uden at være bundet af nogen teori antages det, at indholdet af frie syrer (DFA) i den primære pectinkomponent er det vigtige kendetegn, fordi indholdet af frie syrer i pectin bestemmer det antal steder, til hvilke divalente kationer, såsom calciumioner, kan binde to strenge af pectinmolekyler sammen under dannelse af et tredimensionalt netværk - en gel. Hvis indholdet af frie syrer imidlertid bliver for stort, vil vekselvirkningen mellem strenge af pectinmolekyler og divalente kationer blive så stærk, at det resulterende tredimensionale netværk er ude af stand til at tilbageholde den vandige fase inden i det tredimensionale netværk. Dette resulterer i udsivning af vand, hvilket traditionelt benævnes som synere-

25

Opfindelsen vil nu blive beskrevet i nærmere detaljer med henvisning til tegningerne og omtalen af foretrukne udførelsesformer af opfindelsen.

Kortfattet beskrivelse af tegningerne

30

Opfindelsen forklares i nærmere detaljer nedenfor med henvisning til tegningerne, hvor

fig. 1 viser et apparat til måling af syneresen af en gel,

fig. 2a viser styrken af geler fremstillet med forskellige pectiner med et indhold af opløselige faste stoffer på 7%,

5

fig. 2b viser styrken af geler fremstillet med forskellige pectiner med et indhold af opløselige faste stoffer på 15%,

fig. 2c viser styrken af geler fremstillet med forskellige pectiner med et indhold af opløselige faste stoffer på 20%,

10

fig. 3a viser syneresen af geler fremstillet med forskellige pectiner med et indhold af opløselige faste stoffer på 7%,

fig. 3b viser syneresen af geler fremstillet med forskellige pectiner med et indhold af opløselige faste stoffer på 15%,

15

fig. 3c viser syneresen af geler fremstillet med forskellige pectiner med et indhold af opløselige faste stoffer på 20%, og

20

fig. 4 viser syneresen af geler fremstillet med forskellige pectiner ved den samme gelstyrke, men på forskellige anvendelsesniveauer.

Bedste måder til udøvelse af opfindelsen

25

I en foretrukken udførelsesform af opfindelsen har det primære pectin et indhold af frie syrer, DFA, i området 55-75%, især i området 60-70%. En beskrivelse af dette primære pectin og af fremstillingen deraf kan findes i WO 2004/005352. Et eksempel på et primært pectin markedsføres under handelsnavnet GENU[®] pectin type X-602-03.

30

Det sekundære pectin til anvendelse i det gelerende system ifølge den foreliggende opfindelse er et konventionelt amideret eller ikke-amideret pectin, der har

en esterificeringsgrad, DE, i området fra 10-75. Ifølge en mere foretrukken udførelsesform er det nævnte sekundære pectin et pectin med lav DE, nærmere bestemt i området 20-50%, især i området 30-40%.

- 5 Graden af amidering, DA, af det nævnte sekundære pectin er hensigtsmæssigt i området 0-30%, fortrinsvis i området 5-24% og især i området 12-18%. Sådanne pectiner er kommercielt tilgængelige, blandt andet fra CP Kelco, Lille Skensved, Danmark, under handelsnavnene GENU[®] pectin type 101AS, GENU[®] pectin type 102AS, GENU[®] pectin type 104AS, GENU[®] pectin type LM 12 CG
10 og GENU[®] pectin type LM 5CS, eller også kan de fremstilles ved anvendelse af konventionelle procedurer til pectinfremstilling.

- Det har vist sig, at en kombination af de ovennævnte primære og sekundære pectiner i et forhold på 25-95:5-75 giver fremragende geleringsegenskaber i
15 produkter, der indeholder faste stoffer med lav opløselighed. De foretrukne forhold er 50-75:25-50, og et særligt foretrukket forhold er omkring 67% af det nævnte primære pectin og omkring 33% af det nævnte sekundære pectin. Sådanne kombinationer giver optimale egenskaber med hensyn til brudstyrke og synerese, således som det er vist i eksemplerne nedenfor.

20

- Det gelerende system ifølge opfindelsen er særligt velegnet til produkter, der indeholder faste stoffer med lav opløselighed, i særdeleshed produkter med indhold af opløselige faste stoffer (%SS) i området 5-30%, specielt i området 7-20%. Faste stoffer med lav opløselighed er i dag meget efterspurgt af sund-
25 hedsmæssige årsager. Ved hjælp af det geldannende system ifølge opfindelsen er det blevet muligt at opnå produkter såsom syltetøj og geléer, der har en tilstrækkelig brudstyrke samtidigt med, at der opretholdes et lavt niveau med hensyn til synerese.

- 30 Hertil kommer, at man med det geldannende system ifølge den foreliggende opfindelse opnår det ønskede brudstyrkeniveau ved betydeligt lavere anvendelsesniveauer end med de geldannende systemer ifølge kendt teknik, der ikke udelukkende er pectin-baserede. Man kan således forudse et anvendelsesni-

veau i området 0,3-1,1 vægt%. Nærmere bestemt kan man forudse et anvendelsesniveau i området 0,5-0,9 og især i området 0,6-0,8.

Materialer og metoder

5

Bestemmelse af esterificeringsgraden (DE), amidierungsgraden (DA) og indholdet af galacturonsyre (GA) i pectin:

Princip:

10

Denne metode er en modifikation af FAO/WHO-metoden til bestemmelse af %DE, %DA og %GA i pectin (FCC, Food Chemicals Codex (1996). Committee on Food Chemicals Codex/Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, National Academy of Sciences, 4. udgave, National Academy Press, Washington DC, USA).

15

Materialer:

Magnetomrører, IKA-Werke RO-10 Power, Bie & Berntsen A/S Avedøre, Danmark

20

Sur alkohol: 100 ml 60% IPA + 5 ml rygende 37% HCl, Prolabo, VWR International ApS, Albertslund, Danmark

25 Autotitrator, Metrohm, 730 Sample Changer, 2600 Glostrup, Danmark

Doseringsdispenser: 685 Dosimat, Metrohm, 2600 Glostrup, Danmark

0,1 N NaOH, Prolabo, VWR International ApS, Albertslund, Danmark

30

0,1 N HCl, Bie & Berntsen A/S Avedøre, Danmark

0,5 N NaOH, Bie & Berntsen A/S Avedøre, Danmark

0,5 N HCL Bie & Berntsen A/S Avedøre, Danmark

Destillationsapparat: Kjelttec™ 2200, Foss, Danmark

5 Borsyre 4% med indikator, Bie & Berntsen A/S Avedøre, Danmark

32,5 NaOH til bestemmelse af N, Bie & Berntsen A/S Avedøre, Danmark

Procedure til bestemmelse af %DE, %DA og %GA:

10

1. Afvej 2,000 g pectin i et 250 ml bægerglas.
2. Tilsæt 100 ml sur alkohol og omrør blandingen med magnetomrører i 10 min.

15

3. Blandingen filtreres gennem en tørret, vejet glasfilterdigel (størrelse 1).
4. Bægerglasset skylles fuldstændigt med 6 x 15 ml sur alkohol.

20

5. Der vaskes med 60% IPA, indtil filtratet er chlorid-frit* (omkring 500 ml).
6. Der vaskes med 20 ml 100% IPA.

25

7. Prøven tørres i to timer ved 105°C.
8. Digen vejes efter tørring og afkøling i en eksikkator.
9. En mængde af prøven på omkring 0,2000 g afvejes præcist i et 120 ml reagensglas af plast.

30

10. Afvej to prøver med henblik på dobbeltbestemmelse.

11. Befugt pectinet med omkring 2 ml 100% IPA og tilsæt omkring 50 ml carbondioxid-frit deioniseret vand under omrøring med magnetomrører i mindst 10 minutter.

5 12. Der præpareres tre blindforsøg. Hvert 120 ml reagensglas af plast indeholder 50 ml carbondioxid-frit deioniseret vand.

* (Chloridtest: Overfør omkring 10 ml af filtratet til et reagensglas, tilsæt omkring 3 ml 3N HNO_3 og tilsæt nogle få dråber AgNO_3 . Filtratet vil være chlorid-frit, hvis opløsningen er klar; ellers vil man observere en udfældning af sølvchlorid).

10

Efter vask med syre er prøverne klar til titrering.

Autotitratoren programmeres som følger:

15

1. Der titreres med 0,1 N NaOH, indtil man når ækvivalenspunktet (pH er omkring 8,5). Titreringsvolumenet udtrykkes som V_1 .

2. Der tilsættes 10 ml 0,5 N NaOH.

20

3. Blandingen henstår i 15 minutter.

4. Der tilsættes 10 ml 0,5 N HCl.

25 5. Der titreres med 0,1 N NaOH, indtil man når ækvivalenspunktet (pH er omkring 8,5). Det anvendte titreringsvolumen udtrykkes som V_2 for prøver og B_1 for blindforsøg.

For det ikke-amiderede pectin beregnes %DE og %GA.

Beregning:

$$V_t = V_1 + (V_2 - B_1)$$

5 $\%DE \text{ (grad af esterificering)} = ((V_2 - B_1) \times 100) / V_t$

$$\%DFA \text{ (indhold af fri syre)} = 100 - \%DE$$

$$\%GA^* \text{ (indhold af galacturonsyre)} = 194,1 \times V_t \times N \times 100 / 200$$

10

* på aske- og fugt-fri basis

194,1: Molekylvægt (g/mol) af galacturonsyre

15 N: Korregeret normalitet for 0,1 N NaOH benyttet til titrering (eksempelvis 0,1002 N)

200: Vægt i mg af vasket og afvejet prøve til titrering

20 $\% \text{ rent pectin} = \text{syrevasket og tørret mængde pectin} \times 100 / \text{afvejet mængde pectin.}$

For det amiderede pectin gennemføres destillationen af amidgrupper nu i Kjelttec-apparatet:

25

1. Prøven overføres kvantitativt til destruktionsrøret ved skylning af bægerglasset med i alt 50 ml carbondioxid-frit vand i tre trin.

30

2. Opsamlingskolben, der indeholder 10,00 ml 4% borsyre med indikator, anbringes i apparatet.

3. Kjelttec-apparatet programmeres til at tilsætte 30 ml 32,5% NaOH til destruktionsrøret, der indeholder prøven.

4. Destillationstiden indstilles til 4 minutter og 40 sekunder.

5. Destillatet titreres på autotitratoren med 0,1 N HCl, indtil man når ækvi-
valenspunktet (pH omkring 4,8). Titreringsvolumenet udtrykkes som V_3 .

5

Prøven til blindforsøget destilleres og titreres på samme måde som prøven. Tit-
reringsvolumenet udtrykkes som B_2 .

Beregning:

10

$$V_t = V_1 + (V_2 - B_1) + (V_3 - B_2)$$

$$\%DE \text{ (grad af esterificering)} = ((V_2 - B_1) \times 100) / V_t$$

15 $\%DA \text{ (grad af amidering)} = ((V_3 - B_2) \times 100) / V_t$

$$\%DFA \text{ (indhold af fri syre)} = 100 - \%DE - \%DA$$

$$\%GA^* \text{ (indhold af galacturonsyre)} = 194,1 \times V_t \times N \times 100 / 200$$

20

* på aske- og fugt-fri basis

194,1: Molekylvægt (g/mol) af galacturonsyre

25 N: Korrigeret normalitet for 0,1 N NaOH benyttet til titrering (eksempelvis 0,1002
N)

200: Vægt i mg af vasket og tørret prøve til titrering

30 $\% \text{ rent pectin} = \text{syrevasket og tørret mængde pectin} \times 100 / \text{afvejet mængde pec-}$
tin.

Rheologiske målinger af syntetiske hindbærgelerMaterialer:

- 5 Mixer og kniv: Silverson L4RT med disintegrerende hoved ($d = 3,5$ cm), Silver-
son Machines Limited, Waterside, Chesham, HP5 1PQ Bucks, England.

Elektrisk varmeplade: Buch & Holm A/S, DK-2730 Herlev, Danmark.

- 10 Elektrisk knivmixer: RW 20, Janke & Kunkel, IKA-Werk, Bie & Berntsen A/S,
Rødovre, Danmark.

Vægt: Mettler PJ 6000, Mettler Instruments, Greifensee-Zürich, Schweiz.

- 15 Vandbad: Haake EK - Julabo MD.

4 krystalliseringsglas, diameter: 70 mm, højde: 40 mm.

Klart trykfølsomt klæbende tape.

20

Træstativ til syneresemåling (se fig. 1).

Filter (mesh-størrelse 180 μ m, diameter 95 mm) (se fig. 1).

- 25 Plastiktragt (diameter 95 mm) (se fig. 1).

10 ml måleglas.

TA-XT2 Texture Analyser, Stable Micro Systems, GU71 1YL Surrey, England.

30

Hindbærsaft: *Sur Hindbær Saft* fra Rynkeby Foods A/S, Ringe 5750, Danmark.

Bordsukker.

Natriumbenzoat 20% w/v.

Kaliumsorbat 20% w/v.

- 5 Citronsyre 50% w/v.

Metode:

- Syntetiske hindbærgeler fremstilles som beskrevet i eksemplerne. Umiddelbart
10 efter fremstillingen kontrollerer man vægten (1000 g) og temperaturen (95°C) af
opløsningen, inden denne fyldes i fire krystalliseringsglas, som hensættes i et
vandbad ved 20°C i 24 timer, hvorefter man måler syneresen og gelstyrken. Så
kontrolleres værdierne af SS% ($\pm 1\%$) og Ph (3,1-3,3). Syneresen måles ved at
15 vende gelen om på et filter (mesh-størrelse 180 μm og diameter 95 mm) og op-
samle væsken, der frigives i løbet af to timer (fig. 1).

Gelstyrken, der defineres som den belastning, der kræves for at trykke gelen 4
mm ned, måles på et apparat af typen TA-XT2 forsynet med et pressestempel
på en tomme. De øvrige indstillinger inkluderer følgende:

20

Hastighed før test: 2,0 mm/s

Testhastighed: 0,5 mm/s

- 25 Hastighed efter test: 10,00 mm/s

Hastighed ved brud: 1 mm/s

Distance: 24,0 mm/s

30

Kraft: 40 g

Tid: 0,09 s

Tælling: 5

Type: Auto

5 Udløserkraft: 0,5 g

Eksempler

Man benyttede de følgende pectiner i de syntetiske hindbærgeléer beskrevet
10 nedenfor.

Tabel 1:

Pectin	%DE	%DA	%DFA
A	32,77	14,87	52,36
B	24,56	20,51	54,93
C	30,69	0	69,31
D	9,63	0	90,37
E	13,78	21,64	64,58

15

Pectinerne A, B, C og D er kommercielle pectiner, der fremstilles af CP Kelco ApS og benyttes til fremstilling af produkter af reduceret syltetøj- og gelé-type, som forhandles kommercielt under de respektive varenavne GENU[®] pectin type 101AS, GENU[®] pectin type 104AS, GENU[®] pectin type LM 12 CG, GENU[®] pectin type LM 5CS og GENU[®] pectin type X-602-03. Pectinerne A og B er amide-
20 rede lavesterpectiner, mens pectinerne C og D er ikke-amiderede lavesterpectiner. Pectin E svarer til et amideret lavesterpectin som beskrevet i WO 2004/005352, der markedsføres under varenavnet GENU[®] pectin type X-601-03.

25

Fremstilling af syntetiske hindbærgeler

Man fremstillede syntetiske hindbærgeler med de følgende sammensætninger:

Tabel 2: Fordeling af opløselige faste stoffer (%SS):

Ingredienser	7,5%SS			15,5%SS			20,5%SS		
	g/l	%SS	g SS	g/l	%SS	g SS	g/l	%SS	g SS
Sur Hindbærsaft	300	10	30	300	10	30	300	10	30
Sukker	34	100	34	114	100	114	164	100	164
Pectin	7,4	100	7,4	7,4	100	7,4	7,4	100	7,4
Natriumbenzoat (20% w/v)	2	20	0,4	2	20	0,4	2	20	0,4
Kaliumsorbat (20% w/v)	2	20	0,4	2	20	0,4	2	20	0,4
Citronsyre (50% w/v)	6	50	3	6	50	3	6	50	3
Total		7,5	75,2		15,5	155,2		20,5	205,2

- 5 Man dispergerer pectinet i 200 g varmt vand ved 90°C, mens der omrøres i Silverson L4RT-apparatet med 500 o/m i 5 minutter. Derefter blandes 300 g sur hindbærsaft, sukker i overensstemmelse med den ønskede koncentration af opløselige faste stoffer samt deioniseret vand op til 500 g. Denne blanding opvarmes til kogepunktet i en 1 liter beholder, mens der omrøres med 500 o/m i en
- 10 elektrisk knivmikser. Når alt sukkeret er opløst og blandingen koger, tilsættes den varme pectinopløsning, og den resulterende opløsning holdes ved kogepunktet i 2 minutter under omrøring. Opløsningen justeres til 1000 g med varmt deioniseret vand, hvorefter man tilsætter 2 ml natriumbenzoat (20% w/v) og 2 ml kaliumsorbat (20% w/v). Endelig tilsætter man 6 ml citronsyre (50% w/v).
- 15 Mens man tilsætter konserveringsmidler og syre, bliver blandingen holdt ved 95°C under omrøring.

Gelstyrken og niveauet af synerese hos de ovennævnte pectiner måles som beskrevet ovenfor.

Tabel 3: Gelstyrke og synerese af geler

Pectin	Gelstyrke, gram			Synerese, mkl.		
	7% SS	15% SS	20% SS	7% SS	15% SS	20% SS
A ^{*1}	3	2,0	3,3	ingen gel	ingen gel	ingen gel
B ^{*1}	9,1	12,2	15,7	1,4	0,8	0,5
C ^{*1}	3,2	3,2	3,3	ingen gel	ingen gel	ingen gel
D ^{*1}	3	3,9	3,9	ingen gel	ingen gel	ingen gel
E ^{*1}	62	83,5	122,2	2,8	1,5	2,3
F ^{*2}	40,8	57,2	69,4	3,4	2,6	1,6

^{*1} pectin ifølge kendt teknik

^{*2} gelerende system ifølge opfindelsen omfattende en kombination af 33% pectin A og 67% pectin B

5

Pectinerne A, C og D giver ingen geldannelse, og derfor kan syneresen ikke bestemmes. Når gelstyrken er under 5 g, er gelen for svag til at give nogen synlig struktur.

10

Fig. 2 viser, at pectin E giver langt den højeste gelstyrke. Faktisk er denne gelstyrke også for høj, hvilket betyder, at den resulterende gel er for stiv og også for hård og sprød. Pectin B giver en meget svagere gel. Faktisk er denne gelstyrke for svag til at give en acceptabel gel. Figuren viser også, at pectinerne A, C og D ikke danner geler.

15

Fig. 3 viser, at både pectin B og pectin E udviser synerese, idet pectin B er det pectin, der fremkalder den laveste grad af synerese. Det betyder, at pectinerne ifølge den kendte teknik enten er for stærke eller for svage.

20

Det geldannende kombinationssystem F ifølge opfindelsen giver imidlertid en gelstyrke, som er sensorisk acceptabel. Denne gelstyrke er tilstrækkelig til at give den ønskede smørbarhed uden flydning. Desuden er synereseniveauet lavt nok til at sikre, at gelen forbliver tydeligt tør uden at resultere i synligt vand, mens gelen forbliver i sin beholder, f.eks. en glaskrukke.

25

Tabel 4: Sammenligning af pectin E og pectin F

Pectintype	Gelstyrke, g	Synerese, ml
	7% SS	7% SS
F	40,8	3,4
E - 0,56%	42,8	7

Det fremgik af tabel 3, at pectin E frembragte en gelstyrke, der var organolep-
5 tisk uacceptabel. Denne gelstyrke kan reduceres til et niveau svarende til
gelstyrken af pectin F ifølge opfindelsen ved at reducere koncentrationen af
pectin E til 0,56%. Ved dette koncentrationsniveau er den resulterende gel imid-
lertid karakteriseret ved for meget synerese. Forskellen i synerese er vist på fig.
4.

Patentkrav

1. Geldannende system, som er en kombination af et primært pectin med et indhold af frie syrer (Degree of Free Acids, DFA) i området 50-80% og mindst et
5 sekundært pectin, hvilken kombination omfatter mindst 5 vægt% af det nævnte sekundære pectin, **kendetegnet ved**, at det sekundære pectin har en esterificeringsgrad, (Degree of Esterification, DE), i området 20-50%.
2. Geldannende system ifølge krav 1, hvor den nævnte DE er i området 30-
10 40%.
3. Anvendelse af det geldannende system ifølge krav 1 eller 2 i produkter indeholdende faste stoffer med lav opløselighed, **kendetegnet ved**, at disse produkter indeholdende faste stoffer med lav opløselighed har et indhold af opløse-
15 lige faste stoffer i området 5-30%.
4. Anvendelse ifølge krav 3, hvor indholdet af opløselige faste stoffer er i området 7-20%.
- 20 5. Produkt i form af syltetøj eller gelé, der indbefatter et geldannende system ifølge krav 1 eller 2.
6. Produkt i form af syltetøj eller gele ifølge krav 5, der omfatter omkring 0,3-1,1 vægt% af det geldannende system.
25
7. Produkt i form af syltetøj eller gele ifølge krav 5 eller 6, der omfatter omkring 0,5-0,9 vægt% af det geldannende system.
8. Produkt i form af syltetøj eller gele ifølge krav 5-7, der omfatter omkring
30 0,6-0,8 vægt% af det geldannende system.

1/4



FIG. 1

Gelstyrke - 7% SS

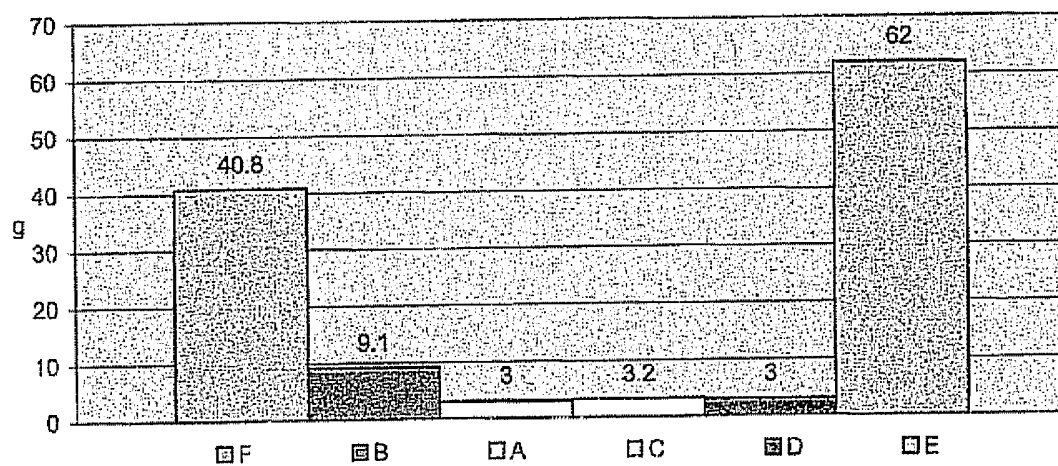


FIG. 2a

2/4

Gelstyrke - 15% SS

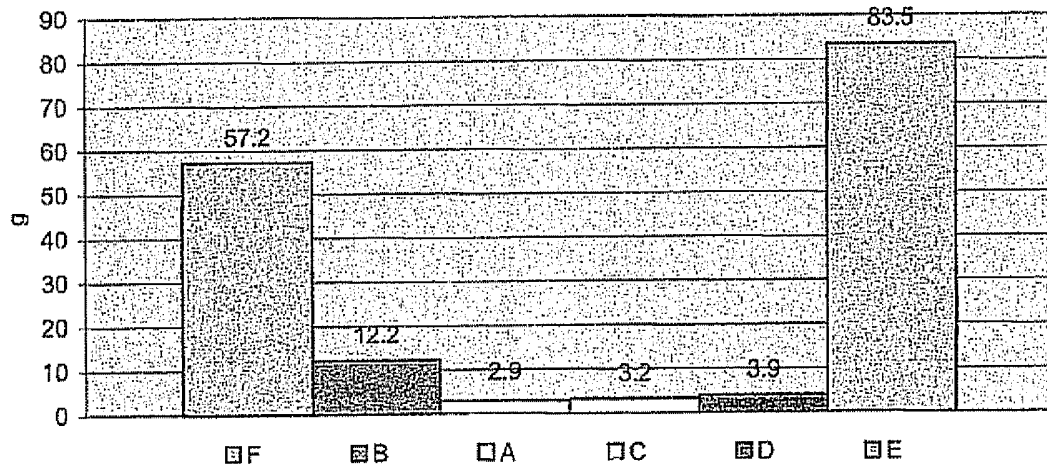


FIG. 2b

Gelstyrke - 20% SS

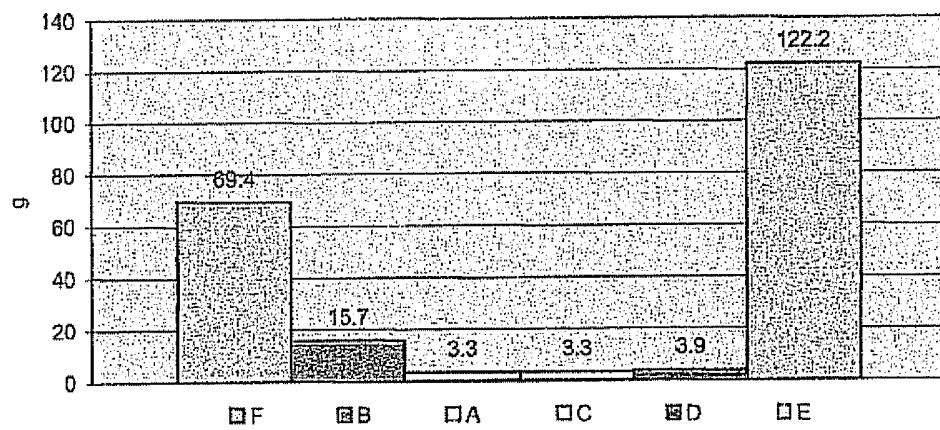


FIG. 2c

3/4

Synerese - 7% SS

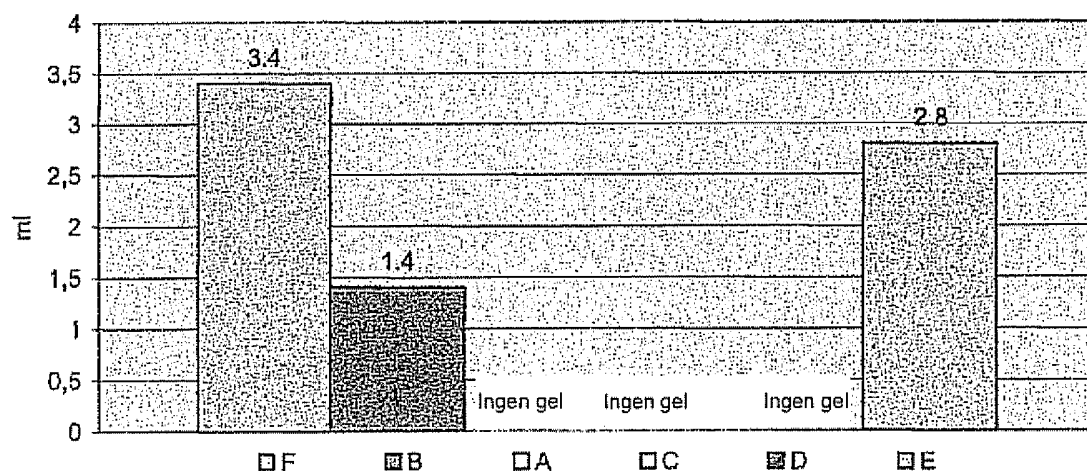


FIG. 3a

Synerese - 15% SS

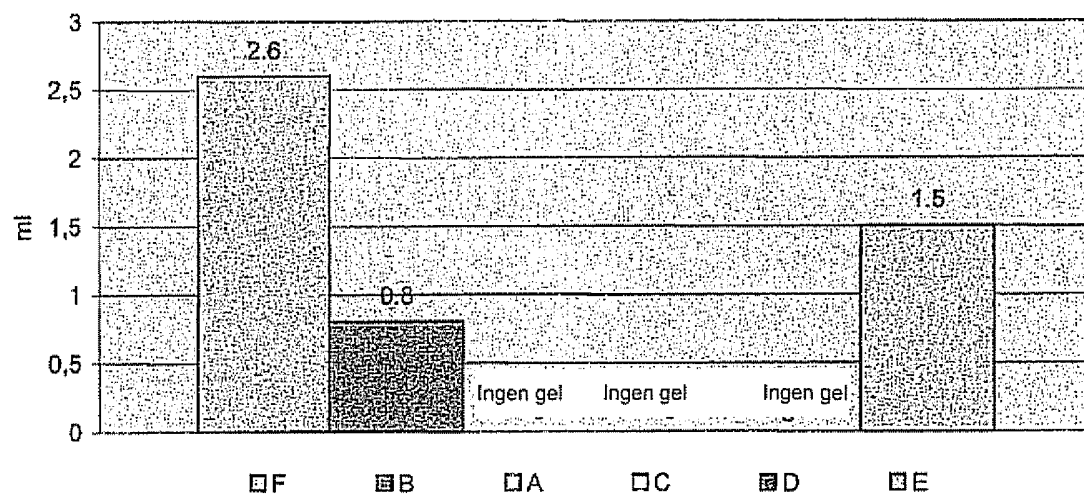


FIG. 3b

4/4

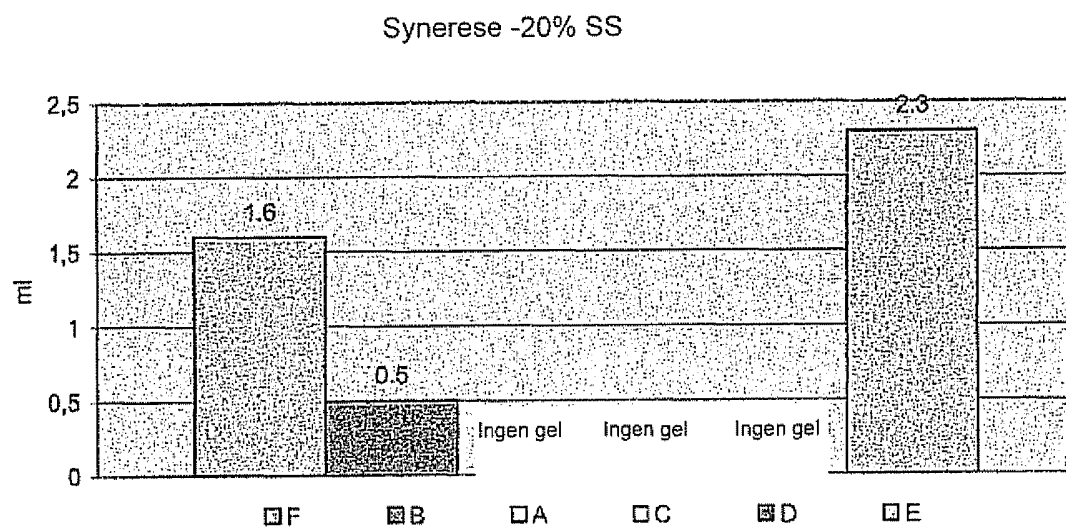


FIG. 3c

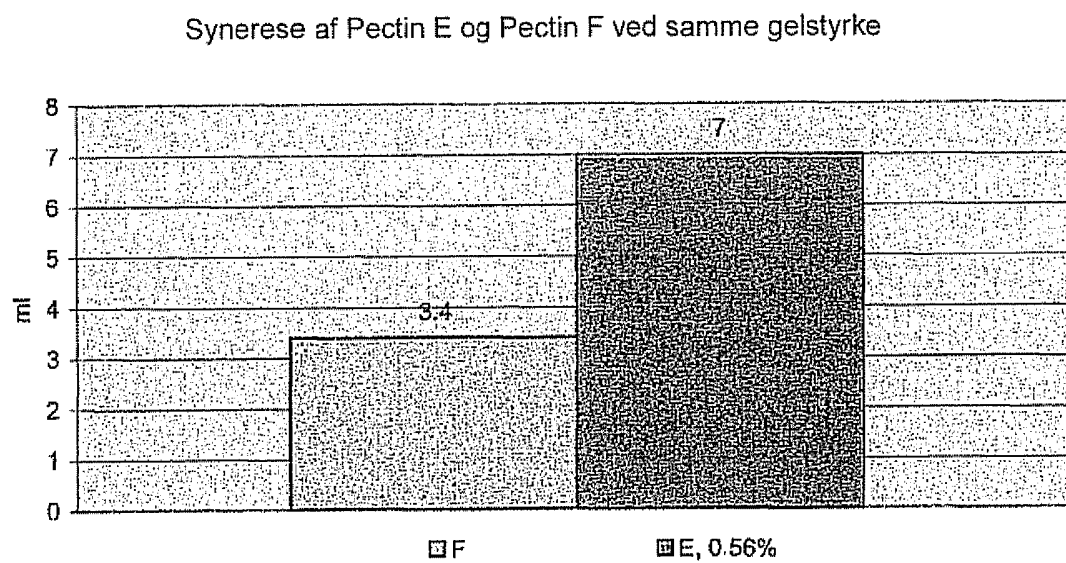


FIG. 4