

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 3399

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **11.04.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.04.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10018533**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.06.2003**

(Věstník č. 6/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/DE01/01426**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/078859**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 D 15/08

C 08 B 37/06

(71) Přihlašovatel:

HERBSTREITH & FOX KG, Neuenbürg, DE;

(72) Původce:

Carle Reinhold, Altenriet, DE;

Keller Petra, Ostfildern, DE;

Schieber Andreas, Stuttgart, DE;

Rentschler Christine, Pforzheim, DE;

Katzschner Thomas, Stuttgart, DE;

Rauch Dietmar, Leverkusen, DE;

Fox Gerhard F., Neuenbürg, DE;

Endress Hans-Ulrich, Neuenbürg, DE;

(74) Zástupce:

Matějka Jan JUDr., Národní 32, Praha, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob získávání hodnotných látek z vedlejších
produktů zpracování ovoce a zeleniny**

(57) Anotace:

Způsob získávání hodnotných látek z vedlejších produktů při zpracování ovoce a zeleniny, při kterém se při získávání pektinu jako první hodnotné látky z vedlejších produktů za použití selektivního adsorbentu oddělují polyfenoly, obsažené ve vedlejších produktech, jako druhá hodnotná látka a získávají se následnou desorpcí z adsorbentu. Obzvláště se používá odpadních vedlejších produktů při výrobě šťáv ze zralých plodů nebo ze zeleniny obzvláště jablečného nebo citrusového trestu. Jako adsorbent se s výhodou použije styren-divinylbenzen nebo zesíťované polysacharidy.

CZ 2002 - 3399 A3

01-2924-02-MA

Způsob získávání hodnotných látek z vedlejších produktů
zpracování ovoce a zeleniny

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu získávání surovin z vedlejších produktů zpracování ovoce a zeleniny. Přednost se dává zbytkům jablek k získávání pektinu a polyfenolů jakožto hodnotných látek. Vynález však není omezen pouze na jablka.

Dosavadní stav techniky

Pektin (pektiny a pektinové látky) je polymer sestávající z částečně methanolem esterifikovaných D-galakturových kyselin, které jsou navzájem vázány α -(1-4)-glykosidovými vazbami. Část hydroxylových skupin může být acetylována. Hemicelulózové vedlejší řetězce zakotvují pektinové molekuly jako vodou nerozpustný protopektin v rostlinné tkáni. (Pilnik W. Pektine, Heiss R. (vydavatel) Lebensmitteltechnologie, Springer, str. 228 až 234, 1991).

Hospodářský význam pektinu spočívá kromě jiného na jeho vlastnostech podmíněných strukturou. Jako želírovací a zahušťovací prostředek v zavařeninách, marmeládách a ovocných prostředcích je pektin využíván po desetiletí. Pektinu se používá také ke stabilizaci a zahušťování kyselých mléčných produktů a salátových omáček. V nepotravinových produktech (jako jsou masti, oleje, krémy) se ho může používat k ovlivnění viskozity.

Jako suroviny k získávání pektinu se v současnosti používá téměř výhradně vylisovaných zbytků (trester) při získávání jablečné a citrusové šťávy. Enzymovaný trester se k získávání pektinu nehodí. Ve vyhlášce o ovocných šťávách je pro získávání jablečné šťávy předepsáno používání zralých jablek. Pro získávání pektinu z tresterů zralých jablek to znamená lepší

kvalitu vlivem pektinů s menším podílem škrobu.

Aby se pektin, zakotvený ve stěnách buněk a v mezilamelách, stal rozpustným extrahuje se tester okyselenou vodou, přičemž se hydrolyticky štěpí glykosidové vazby vedlejších řetězců. Získaný pektin se pak z testeru vylisuje a filtruje. Po zkoncentrování nastává vysrážení pektinu přísadou alkoholu. Vysrážený pektin se vysuší, rozeemele a přeseje.

Jablečný pektin se vyznačuje obzvláště dobrými želírovacími vlastnostmi. Vzhledem ke svému zahnědlému vlastnímu zabarvení, které je způsobeno společně extrahovanými polyfenoly, je jablečný pektin méně vhodný pro použití ve světlých produktech (například v mlékárenství). Pro světlé produkty se používá citrusového pektinu ze suroviny v současné době dovážené z jižní a ze střední Ameriky.

Předpokladem pro zvýšené používání jablečných pektinů v těchto produktech jsou vhodné způsoby jejich odbarvení.

Polyfenoly jsou sloučeniny, které mají na aromatickém cyklu jednu nebo několik hydroxylových skupin. K fenolům se také přiřazují v širším smyslu funkční deriváty fenolů (například methylester, ester nebo glykosidy). Polyfenoly se získávají selektivní adsorpcí a následnou desorpcí z adsorbentů. Polyfenolů se používá jako přírodních antioxidantů například v potravinách, případně slouží jako přísady do funkčních potravin ("functional food").

Jablka obsahují řadu fenolových sloučenin, jejichž obsah a druh závisí na stavu zralosti i na podmínkách pěstování, růstu, sklizni a uskladnění. Podstatnými součástmi jsou deriváty kyseliny hydroxyskořicové, především kyseliny chlorogenové, katechiny, procyanidiny, různé flavonolglykosidy i floretglykosidy. V moštovacím ovoci je obsah polyfenolů většinou podstatně vyšší než ve stolním ovoci (Hermann K., Zur quanti-

tativen Veränderung phenolischer Inhaltstoffe bei der Gewinnung von Apfel- und Birnensäften. Flüssiges Obst 60., str. 7 až 10, 1993).

Jablka a z nich vyráběné produkty jsou z hlediska obsahu a přeměn polyfenolů během zpracování a skladování dobře prozkoumána. Oproti tomu je však méně studií o jejich složení a množství v jablečném trestu. Lu & Foo (1997) extrahovali vymražením sušený trest 70% vodným roztokem acetonu a podrobili extrakt frakcionované destilaci na Sefadexu LH-20 se směsí voda-methanol. Tím mohla být sice izolována řada fenolových sloučenin a částečně též kvantifikována, výpovědi ke zhodnocení součástí trestu a jejich kvantifikaci nebyly však provedeny. Kromě toho nemůže být způsob, který popsal Lu & Foo (1997), zařazován do procesů získávání pektinu, ale vyžaduje spíše zvláštní zpracování jablečného trestu.

Německá zveřejněná přihláška vynálezu 1692609 (1970) popisuje způsob odbarvování pektinových extraktů, případně pektinových koncentrátů, které se zpracovávají odbarvovací pryskyřicí na bázi aromatických aminů nebo jinými vysoce porézními odbarvovacími pryskyřicemi. Vzhledem nepřípustnosti odbarvovací pryskyřice pro potravinářské účely, není možné použití ani pektinů ani polyfenolů pro potravinářství.

Světový patentový spis číslo WO 98/00453 popisuje odstraňování polyfenolů z kapalin adsorpcí na polymer obsahující piperazinamid. Pro nevhodnost odbarvovací pryskyřice pro potraviny, není možné použití ani pektinů ani polyfenolů, takže tento spis se týká pouze odstraňování polyfenolů, nikoli však jejich navazujícího získávání.

Britský patentový spis číslo GB 2 317889 popisuje způsob výroby prostředku obsahujícího polyfenol z hroznů. Tento způsob zahrnuje výrobu tekutého fenol obsahujícího extraktu. Složky extraktu se frakcionují na adsorpční pryskyřici, načež

se získá fenol obsahující frakce. Tento způsob však jednak nepředpokládá současné získávání pektinu, jednak se polyfenoly, obsažené v hroznech, značně liší od polyfenolů z jablek.

Oba americké patentové spisy číslo 5 932623 a 5 994413 popisují používají nezralých plodů čeledi růžokvětých (Rosacea) (jablek, hrušek, broskví), které se lisují nebo extrahují. S výhodou se do extraktu přidává blíže nespecifikovaný pektolytický enzym. Polyfenoly se získávají pomocí adsorpční pryskyřice. Jelikož se používá výhradně nezralých plodů Rosaceí, které jsou jinak žádné hospodářsky nevyužitelné, je míněno pouze získávání obsažených polyfenolů.

Jmenovanými způsoby se sice mohou oddělovat adsorpčně polyfenoly z různých matric, dokonce se podle amerických patentových spisů číslo 5 932623 a 5 994413 přidávají pektolytické enzymy. Získávání polyfenolů za získávání pektinů není však záměrem těchto způsobů.

Podstata vynálezu

Způsob získávání hodnotných látek z vedlejších produktů při zpracování ovoce a zeleniny spočívá podle vynálezu v tom, že se při získávání pektinu jako první hodnotné látky z vedlejších produktů za použití selektivního adsorbentu oddělují polyfenoly, obsažené ve vedlejších produktech, jako druhá hodnotná látka a získávají se následnou desorpcí z adsorbentu.

Způsobem podle vynálezu se ze stavu techniky známé způsoby podstatně zlepšují z hospodářského a ekologického hlediska.

Vynález je založen na poznatku, že je hospodárně a ekologicky účelnější integrovat získávání hodnotných látek v již zavedených výrobních linkách, tedy obzvláště integrovat získávání polyfenolů v procesu získávání pektinu.

S překvapením se zjišťuje, že se dají ze zralých jablek získávat pektiny i polyfenoly. To vede nejenom k odbarvení a tak ke zlepšení kvality jablečného pektinu při nezměněné vysoké želírovací schopnosti, nýbrž také k zhodnocení způsobu vedlejším výtěžkem polyfenolů. Kromě toho představuje způsob významný pokrok v tom, že způsobem podle vynálezu dosažené odbarvení jablečného pektinu mohou být pro jablečné pektiny otevřeny možnosti použití, které byly dosud vyhrazeny pro citrusové pektiny. Tím odpadají náklady na dopravu citrusových pektinů.

Alternativním způsobem se získávají polyfenoly z enzymovaného terstru, například z vedlejších produktů při zpracování stolního ovoce, analogicky adsorpčně po extrakci. Tato varianta se provádí bez získávání pektinu s hlavním cílem získání polyfenolů s obzvláště žádoucími vlastnostmi ze zralých plodů, například z jablek.

Vynález objasňují, nijak však neomezují následující příklady praktického provedení a připojený diagram.

Přehled obrázků na výkresech

Na obr. 1 je chromatogram enzymované jablečné trestrové šťávy.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Získávání polyfenolů a pektinu

Vede se 1000 ml pektinového extraktu sloupcem naplněným 26 ml adsorbenční pryskyřice Amberlite XAD 16HP (Rohm a Haas) s průtokem 10 bettobjemů BV/h. Adsorpce se provádí při teplotě 60 °C. K odstranění pektinu se sloupec promyje 2 BV vody. Desorpce polyfenolů se provádí za použití 4 BV methanolu.

Pektin se z pektinového extraktu získá vysrážením 80% ethanolom (trojnásobné množství). Vysrážený pektin se promyje čistým alkoholem, vysuší se a rozeemele.

Výtěžek, barevnost (měřené Minolta Chroma-Meter CR 300) a želírovací síla (USASag standardní způsob IFT, 1959) se porovnají s výsledky pektinu, který byl získán z extraktu neobsahujícího adsorbent za stejných podmínek vysrážení.

	bez zpracování adsorpční pryskyřicí	po zpracování adsorpční pryskyřicí
Výtěžek pektinu s extraktem (1000 ml)	10,8 g	10,3 g
Barevnost vysušeného pektinu	L 81,8 a 3,3 b 15	L 86,5 a 1,8 b 9,6
Barevnost 2,5% pektinového roztoku	L 49,3 a 4,0 b 27,5	L 57,1 a 1,9 b 12,6
želírovací schopnost	183° USA-Sag	185° USA-Sag

Obsahu polyfenolu v eluátu se získá oddělením methanolu a následným vymrazovacím vysušením zbytku. Pektinová suspenze obsahuje polyfenolu 172,8 mg/l.

Příklad 2

Smísí se 100 g jablečného trestu se 1000 g vody, nechají se 1 hodinu změknot a rozmělní se v kuchyňském mixeru. Po přidání 5,75 g enzymu (Pektinex 3XL a Peelzymu IV, Novo Nordisk) se směs zpracovává enzymem dvě hodiny při teplotě 25

°C. Po odlisování pevných látek se získají polyfenoly z vodného extraktu čtyřnásobnou extrakcí s 0,6-násobným množstvím ethylacetátu. Ethylacetát se odpaří a extrakt se vysuší vymrazováním. Obsah polyfenolů ve vysušených enzymovaných jablečných trestrech je 1690 mg/kg.

Kvantifikace jablečných polyfenolů, získaných způsobem podle příkladu 1 (při použití jablečného pektinového extraktu) nebo způsobem podle příkladu 2 se provede vysoce výkonnou kapalinovou chromatografií s detekcí fotodiodovými paprsky (HPLC-DAD). Získané jablečné polyfenoly jsou uvedeny v následujícím chromatogramu a v následující tabulce:

Pík číslo	Retenční doba (min)	Sloučenina
1	11,6	(+)-katechin
2	12,8	n-chlorogenová kyselina
3	14,7	kávová kyselina
4	17,2	p-kumaroylchina kyselina
5	21,7	p-kumarová kyselina
6	25,2	ferulová kyselina
7	30,7	Quercetin-3-rutinosid/ Quercetin-3-galaktosid
8	31,5	Quercetin-3-glukosid
9	33,3	Floretin-2-xyloglukosid
10	35,9	Quercetin-3-rhamnosid
11	36,9	Phloretin-2-glukosid
12	47,6	Quercetin

Průmyslová využitelnost

Hospodárný a ekologický způsob získání hodnotného pektinu a polyfenolů z odpadů při zpracování ovoce a zeleniny.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob získávání hodnotných látek z vedlejších produktů při zpracování ovoce a zeleniny, v y z n a č u j í s e t í m, že se při získávání pektinu jako první hodnotné látky z vedlejších produktů za použití selektivního adsorbentu oddělují polyfenoly, obsažené ve vedlejších produktech, jako druhá hodnotná látka a získávají se následnou desorpcí z adsorbentu.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá vedlejších produktů z výroby šťáv ze zralých plodů nebo ze zeleniny.
3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vedlejšími produkty jsou jablečné a citrusové trestry.
4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako selektivního adsorberu používá pryskyřice přijatelné pro potraviny.
5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že adsorbentem jsou syntetický polymer s vysokým povrchem například styroldivinolbenzolová pryskyřice nebo zesíťené polysacharidy.
6. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že adsorpce provádí v pektinovém extraktu při teplotě 10 až 100 °C, s výhodou 20 až 70 °C a především 50 až 60 °C.
7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako elučního činidla používá směs vody a alespoň jednoho organického rozpouštědla.
8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako rozpouštědla používá alkoholu, obzvláště metylalkoholu.

9. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako rozpouštědla používá acetonu.

10. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se k získání polyfenolů z eluátu používá sušení například rozprašováním nebo vymrazováním.

11. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se k získání polyfenolů z eluátu je používá nanášení na inertní nosičový materiál.

12. Způsob získávání polyfenolů z ovoce a zeleniny, obzvláště z jablek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá enzymovaného trestru ze zralých plodů, z něhož se získají polyfenoly adsorpcí po extrakci.

13. Použití polyfenolů získaných podle nároku 1 nebo 12 jako funkčních složek potravin, obzvláště jako antioxidantů.

2002-3399
22.11.02

1/1

OBR. 1

