

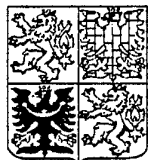
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

277 987

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **3820-89**

(22) Přihlášeno: 23. 06. 89

(30) Právo přednosti:

24. 06. 88 US 88/211494

20. 06. 89 US 89/367322

(40) Zveřejněno: 14. 04. 93

(47) Uděleno: 26. 05. 93

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 14. 07. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁵:

A 23 L 1/30

(73) Majitel patentu:

The NutraSweet Company, Deerfield,
Illinois, US;

(72) Původce vynálezu:

Singer Norman S., Highland Park, Illinois,
US;

Tang Pamela, Palatine, Illinois, US;

Chang Hsien-Hsin, Lake Zurich, Illinois, US;

Dunn John Michael, Buffalo Grove, Illinois,
US;

(54) Název vynálezu:

**Makrokoloid dispergovatelný ve vodě a
jeho použití**

(57) Anotace:

Makrokoloid dispergovatelný ve vodě obsahující hydratované makrokoloidní částice uhlohydrátu v podstatě sferoidního tvaru a velikosti, která je účinná pro dosažení v podstatě hladkého organoleptického charakteru emulze oleje ve vodě, může sloužit k částečné nebo úplné náhradě tuku, oleje nebo smetany v různých potravinářských výrobcích, jako jsou například mražené dezerty. Částice makrokoloidu jsou v podstatě oddělené a jsou například tvořeny škrobem, dextrany, celulórou, algináty apod.

CZ 277 987 B6

Makrokoloid dispergovatelný ve vodě a jeho použití

Oblast techniky

Vynález se týká makrokoloidu dispergovatelného ve vodě a jeho použití jako částečné nebo úplné náhrady tuku, oleje a zejména smetany v potravinářských výrobcích.

Dosavadní stav techniky

Různé náhražky tuků jsou již známy. Například sacharóзовé polyestery jsou známou třídou kapalných polymerů použitelných jako tukové náhražky. Avšak je známo, že sacharóзовé polyestery ve střevech louží vitamíny z potravin, které jsou potom nedostupné pro využití organismem. Kromě toho nízkomolekulární sacharóзовé polyestery způsobují velmi nepříjemný stav, popisovaný v lékařské a patentní literatuře jako "anální únik". V literatuře jsou také popsána činidla proti análnímu úniku pro použití v kombinaci s polyesterem sacharózy, jako náhražkou tuku. Je uvedeno, že výšemolekulární sacharóзовé polyestery mající viskózní (pevné) voskovité vlastnosti při teplotě lidského těla 37 °C nezpůsobují anální únik. Avšak tyto výšemolekulární sacharóзовé polyestery mají tukovou chuť pouze při poměrně vysoké teplotě vyžadující rychlou spotřebu potravinových výrobků obsahujících tyto látky dříve než ztuhnou na voskovitou látku. Použití těchto vysokomolekulárních sacharóзовých polyesterů je velice omezeno. Viz například Evropskou patentní přihlášku 87870021.0 (číslo publikace 0 236 288, publikováno 9. září 1987) a US patenty 3 600 186, 4 005 196; 3 954 976 a 4 005 195.

Singer a další v US patentu č. 4 734 287 navrhuji neagregované částice denaturovaného proteinu ze syrovátky jako náhražku tuku nebo smetany a uvádějí, že takové částice mají v podstatě hladký emulzní organoleptický charakter. Tuková náhražka uveřejněná Singerem a dalšími nemůže být použita při prodloužených aplikacích při vysoké teplotě, například smažení, grilování, pečení, protože částice syrovátkového proteinu se shlukují, přičemž se ztratí emulzní charakter. Vynález zajišťuje tukové, olejové a smetanové náhražky, které jsou obecně teplotně stálé a nezpůsobují anální únik u lidí, kteří je konzumují.

Je dobře známo, že uhlohydráty tvoří gely. Škrob a dextran mohou existovat nebo se snadno mohou zpracovat na sferoidní formu, jako například Sephadex (tovární značka zesíťovaných dextranových kuliček používaných ve sloupcové chromatografii). Velikost těchto kuliček je v rozmezí 0,25 až 10 mm. Tyto sferoidní formy uhlohydrátu se mohou stabilizovat proti účinkům tepla, smykového namáhání a kyseliny. Avšak tvorba makroloidních částic uhlohydrátu popsaných a nárokováných v této přihlášce je dosud neznámá.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je makrokoloid dispergovatelný ve vodě, vyznačující se tím, že obsahuje hydratované makroloidní částice uhlohydrátu mající v podstatě sferoidní tvar a velikost účinnou

k dosažení v podstatě hladkého organoleptického charakteru emulze oleje ve vodě.

Podle vynálezu projevují uhlohydrátové částice, mající v podstatě sferoidní tvar tukovou chuť, když mají hydratované částice průměrnou velikost v rozmezí 0,1 až 4 mikrony s méně než 2 % celkového počtu částic nad 5 mikronů. Částice jsou neshlukované a projevují v podstatě hladký organoleptický charakter emulze oleje ve vodě. Přítomný makrokoloid může nahradit všechn nebo část tuku nebo smetany v potravinových výrobcích jako zmrzlině, jogurtu, přípravcích na přípravu salátu, majonéze, smetaně, smetanových sýrech, dalších sýrech, kyselé smetaně, omáčkách, polevách, šlehaných polevách, mražených cukrovinkách, mléce, kávovém bělicím prostředku a pomazánkách.

Zejména se škroby, dextran, klovatiny a celulózy formují na stabilní suspenze sferoidních částic majících velikost částic takovou, aby se získal v podstatě hladký organoleptický charakter emulze oleje ve vodě, tj. chuť tuku/smetany.

Při provedení vynálezu se hydratované uhlohydrátové částice mající v podstatě sferoidní tvar a průměrnou velikost částic v rozmezí 0,1 až 4 mikrony s méně než 2 % počtu částic převyšujících 5 mikronů přidají k potravinovým výrobkům obsahujícím tuk/smetanu, aby se nahradil všechn nebo část tuku/smetany normálně přítomné v potravinách. Výsledné potravinové výrobky mají smetanovou chuť jako tukové výrobky.

Při provádění způsobu podle vynálezu je vhodný jakýkoliv uhlohydrát, který může mít sferoidní nebo v podstatě kulatý tvar při velikosti částic 0,1 až 5 mikronů. Vhodné uhlohydráty zahrnují škrob, klovatinu a celulózu. Mohou se také použít směsi různých uhlohydrátů. Výhodné uhlohydráty zahrnují škrob, protože se vyskytuje normálně jako zrnka, ačkoliv nejběžněji vyskytující se škrobová zrnka jsou větší než uvedené rozmezí.

Škroby použité podle vynálezu se modifikují zesítním k zabránění přílišného bobtnání škrobových zrněk mimo toto rozmezí. Modifikace zesítnění je dobře známa ve stavu techniky. Vhodná síťovadla zahrnují fosfáty, fosforoxychlorid a dikarboxylové anhydridy. Výhodným škrobem je zesítněný škrob z merlíku, což je jemný škrob mající průměr zrněk v rozmezí 1 až 5 mikronů.

Další vhodné uhlohydráty zahrnují alginát vápenatý, zesítněný dextran, gelan, sýřeninu, konjak, chitín, schizofylan a chitosan. Uhlohydráty, které nemají normální kulatý tvar, musí se upravit tak, aby získaly v podstatě sferoidní tvar. To se může provést tak, že se připraví roztok uhlohydrátu a roztok se převede na gel rychle a stejnoměrně (typicky v oblasti vysokostřižné síly), takže se vytvoří úzké rozdělní gelových mikročástic majících shora uvedený průměr v rozmezí 0,1 až 5 mikronů. Proud uhlohydrátového roztoku se uvede do vysoce turbulentní reakční zóny, kde se vytvoří gelové mikročástice. Může se také použít vysoká rychlost míchání a účinek střižné síly.

Makrokoloidní částice alginátu vápenatého se vytvoří tak, že se připraví roztok alginátu sodného a tento roztok se uvede do roztoku obsahujícího vápenatý ion, například ultrazvukovou tryskou nebo jakýmkoliv zařízením produkujícím kapičky menší než 5 mikronů v průměru. Gelan se může mikročasticovat postříkem chladícím horký gelanový roztok jakýmkoliv zařízením schopným produkovat kapičky menší než 5 mikronů, přičemž se získají sferoidně tvarované makrokoloidní částice. Konjak se může mikročasticovat uvedením roztoku do turbulentní, zahříváné, alkalické reakční zóny.

Přístroj a mísící metody popsané v US patentu č. 4,828,396, který je zde uveden jak odkaz, jsou vhodné pro přípravu mikročasticového uhlohydrátu.

Když se vytvoří uhlohydrátové makrokoloidní částice, nesmí se v podstatě shlukovat a musí zůstat v tomto stavu. Činidla blokující shlukování, například lecitin, pektin, a xanthan, se mohou přidat k makrokoloidu, aby se částice stabilizovaly. US patent 4,734,287, který je zde uveden jako odkaz, uvádí makrokoloidy syrovátkového proteinu použitelné jako tuková náhražka a činidlo blokující shlukování.

Uhlohydrátové makrokoloidy podle vynálezu obsahují 1 až 20 % hmot. uhlohydrátu, v závislosti na kapacitě vázající vodu specifického uhlohydrátu. Při přidání do potravinových výrobků nahradí hydratovaný makrokoloid obecně na stejném hmotnostním základě tuk, tj. 1 díl hmot. tuku/smetany se nahradí 1 dílem hmot. hydratovaného makrokoloidu. Na základě požadované smetanovosti výsledné potraviny se může použít více nebo méně makrokoloidu.

V podobných provedeních působí různé popsané uhlohydrátové částice jako náhražka tuku/smetany v potravinách. Uhlohydrátové makrokoloidy podle vynálezu se mohou také spojit s jinou náhražkou tuku včetně proteinové makrokoloidní náhražky tuku podle Singera et al, US 4,734,287, sacharózových polyesterů a podobně. Uhlohydrátové částice jsou v podstatě sferoidního tvaru a mají velikost částic účinnou k tomu, aby se získal organoleptický charakter emulze oleje ve vodě, tj. smetany. Průměrná velikost částic je v rozmezí 0,1 až 4 μ s méně než 2 % celkového počtu částic přesahujících 5 mikronů v průměru.

Příklady

Příklad 1

Škrobová smetanová náhražka

Podle tohoto příkladu se smetanová náhražka připraví ze škrobu izolovaného z merlíku. Merlík (2 400 g, *Chenopodium Quinoa* Willd, from Quinoa Corp., Boulder, Kolorado) se nasákne podle metody Atwell, et al., Charakterization of Quinoa Starch, Cereal Chem., 60 : 9 (1983), v 6 litrech 0,1 M acetátu sodného, který se upravil na pH 6,5 20% kyselinou solnou po dobu 24 hodin při teplotě přibližně 4 °C. 80 g tohoto materiálu se míchá při vysoké rychlosti 1,5 minuty za použití Waringova mísiče a potom se nechá

projít sérií sít. Konečným sítem v sérii bylo číslo 400 U.S. Standard Testing Sieve. Po prosátí se mléčná kaše odstřeďuje 16 minut při 3,000 x g. Horní vrstva (světle šedá až světle hnědá v barvě) a vodná vrstva se odstraní. Spodní vrstva (bílá) se znovu suspenduje ve vodě a opět se odstředí. Peleta získaná z druhého odstřeďování, která obsahuje čistá zrnka škrobu, se suší ve vakuu (40 °C, 79993,20 Pa), promyje se ethanolem k extrakci tuku, filtruje se a opět suší ve vakuu.

Extrahovaný škrob se potom zesítuje podle postupu Kerr et al, US patent č. 2,801,242. 50 g extrahovaného škrobu se smíchá se 120 g vody a přidá se 5 g NaCl ke zvýšení sodné koncentrace na 0,4 M. Potom se přidá k suspenzi 5 g trimetafosfátu sodného ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) a pH se upraví 4% hydroxidem sodným na 11,60. Tento materiál se potom zahřívá na 40 °C a udržuje se při této teplotě za míchání 8 hodin. pH této směsi se každou hodinu monitoruje a popřípadě se znovu upraví 4% hydroxidem sodným na 11,60. Reakce se ukončí upravením pH směsi 20% HCl na 5,2. Materiál se filtruje, promyje, znovu filtruje a potom suší ve vakuu a získá se zesítěný merlíkový škrob.

Směs zesítěného škrobu a karboxymethylcelulózy (7HOFMC, Aqualon Corp., Wilmington, Delaware) se připraví přidáním 0,15 % (hmot./hmot.) karboxymethylcelulózy k 10 % (hmot./hmot.) disperze zesítěného škrobu. Škrob a karboxymethylcelulóza se zahřívá za míchání na 95 °C a potom se ochladí. Kaše přírodního škrobu a zesítěného škrobu ve vodě se také zahřeje na 95 °C a potom se ochladí.

Když se podrobí zrnka přírodního škrobu z merlíku zahřívání, bobtnají a zbylá neporušená zrnka na konci pokusu mají velikost částic 3,5 mikronů při analýze světelnou mikroskopií. Nabobtnalá zrnka jsou velmi difuzní a bylo zjištěno, že většinou jsou rozrušená (jak je běžné pro přírodní škrob).

Zesítěná škrobová zrnka odolávají bobtnání a rozrušení, když se podobně podrobí zahřívání a mají velikost částic 1 až 2 mikrony při pozorování světelnou mikroskopií. Tyto částice jsou také hustší a mají více sferoidní tvar než zahříváná přírodní zrnka. Průměrná velikost částic zesítěných zrněk stanovená analýzou Coulter Counter Multisizer byla 1,89 mikronů.

Disperze přírodních škrobových zrněk při vaření byla typická průsvitná bílá gelová pasta, která měla pastovitou strukturu. Na druhé straně byl zesítěný škrob bílá, mírně viskózní kapalina, která měla hladkou, poněkud smetanovou konzistenci. Při přidání zředěné karboxymethylcelulózy (která není samotná smetanová) k vařenému zesítěnému merlíkovému škrobu se získá nízkoviskózní, tekutá, bílá kapalina, která má zlepšenou smetanovou strukturu.

Příklad 2

Konjaková smetanová náhražka

Podle tohoto příkladu se připraví smetanová náhražka z konjakové moučky. 170,10 g konjaku (Amorphophalus Konjak, K.

Koch from Vesugi Shokuhin Co., Japonsko) se smíchá s 300 až 400 g vody ve Waringově mísiči po dobu 30 sekund při vysoké rychlosti. Vzorek se podrobí účinku střižné síly za použití Silversonova míchače vybaveného míchací hlavou. K čerpání vzorku míchací hlavou se použije při maximální rychlosti peristaltické čerpadlo (Master-Flex, Cole-Parmer Instruments) ve směru opačném než je směr nůžek míchače. Rychlost míchače se upraví tak, aby se dosáhlo minimálního průtoku systémem a vzorek recirkuloval a míchal se za účinku střižné síly po dobu 5 až 10 minut. Vzorek se potom 10x homogenizuje při 62 MPa v Ranniově vysokotlakém homogenizátoru (Model Mini-lab, type 8.30H, Rannie a/s, Albertslund, Dánsko) a filtruje se filtrem Whatman č. 1 za použití vakua. Filtrát se potom odstředí a částice se izolují.

Konjakové částice přítomné ve filtrátu projevují sferoidní tvar a mají velikost v rozmezí 2 až 5 mikronů. Jednotlivé částice mají tendenci k shromažďování se do hroznů. Analýza pomocí Coulter MultiSizer také indikuje, že částice mají velikost v rozmezí 1,5 až 5 mikronů. Peleta konjakových částic vytvořená jako výsledek odstředění je průhledná, gelovitá a jemně hladká na omak.

Příklad 3

Konjaková smetanová náhražka

Podle tohoto příkladu se použije pro přípravu smetanové náhražky z konjakové moučky alternativní metoda. Do mísičí misky Kitchen-Aid 5 s plochým tloučkem, která pracuje při nastavení rychlosti otáček č. 4, se přidá 168,32 g vody. Během míchání se přidá 12,88 g konjakové moučky a míchá se ještě 2 minuty. Další voda (205,12 g) se zahřeje na 100 °C a po 2minutovém míchání konjakové moučky se přidá objem rovný 25 % vody. Míchá se dále a ve 2 minutových intervalech se přidají do míchače ještě tři 25% objemy horké vody. K roztoku se potom přidá kaše hydroxidu vápenatého (13,68 g, 7 % hmot./hmot., J. T. Baker, Phillipsburg, NJ) a míchá se 30 sekund. Směs se potom umístí do nádoby 2,54 až 5,08 cm hluboké, stejnoměrně se rozdělí, a udržuje se přes noc při 50 °C při proplachování dusíkem. Po tomto zahřívání se ze směsi vytvoří pevný gel.

Konjakový gel se rozřeže na proužky přibližně 0,64 cm široké a 5,08 cm dlouhé, které se přidají do homogenizátoru typu rotor (stator) (jak vyráběný fy Ross) společně se 75 g vody na každých 100 g gelu. Gel se podrobí účinku střižné síly po dobu 5 minut při 3/4 plné rychlosti. Materiál se potom homogenizuje 10x při 80 MPa za použití Rannieho vysokotlakého homogenizátoru. Homogenizovaný materiál se filtruje filtračním papírem Whatman č. 1 pomocí Büchnerovy nálevky za použití vakua a hladký pastovitý filtrační koláč se přemístí do skladovací nádoby, kde zůstane pouze pasta. Na každých 100 g použitého konjakového gelu se získá přibližně 100 g filtračního koláče.

Filtrační koláč se analyzoval za použití obrazové analýzy s Dapple software package (Dapple Systems, Sunnyvale, Kalifornie), kde dehydratované částice analyzované na sklíčku měly objemový střední průměr 0,8 mikronů. Analýza hydratovaných

částic pomocí Coulter MultiSizer indikovala, že měly objemový střední průměr 3,12 mikronů a číselný střední průměr 1,17. Počet částic byl stanoven na $1,39 \times 10^9$ v 1 ml 1% roztoku. Zřejmě je rozdíl v průměrech pozorovaných ze dvou metod částečně následkem skutečnosti, že za použití obrazové analýzy se měří na mikroskopovém sklíčku suché částice, zatímco za použití Coulter MultiSizer se měří hydratované částice. Bylo zjištěno, že filtrační koláč zajišťuje smetanovou a hladkou chuť.

Příklad 4

Alginátová smetanová náhražka

Podle tohoto příkladu se smetanová náhražka vyrobí z alginátu. Roztok 0,5% (hmot./hmot.) alginátu sodného (Kelgin XL, Kelco Co., San Diego, Kalifornie) se připraví mícháním 4,0 g alginátu sodného se 796 g vody. Roztok se odstředí při 2 000 x g a odstraní se malé množství nerozpuštěného materiálu. Čirý roztok se potom uvádí do fluidního přístroje popsaného v US patentu č. 4,828,396, který byl mírně modifikován k provádění tohoto příkladu. Zejména se část obvykle používaná pro umístění termoelektrického článku nahradila chromatografickou přepážkou uvnitř šestihranné matice. Toto umožňuje přidání roztoku chloridu vápenatého 3 ml injekční stříkačkou a jehlou s kalibrem 20, zatímco se přístroj udržuje v chodu.

Přístroj se naplní přibližně 330 g roztoku alginátu sodného připraveného shora a po utěsnění víčka se přístroj zapne a pracuje při 5 720 otáček za minutu. K roztoku podrobenému účinku střižné síly se přidá rychle stříkačkou celkem 18 ml 2% CaCl_2 . Po přidání chloridu vápenatého pokračuje míchání za účinku střižné síly ještě 10 minut. Chlazení nezbytného při mechanickém teple uvolněném v přístroji se dosáhne cirkulací vodovodní vody pláštěm.

Výsledná disperze obsahuje mikročástice alginátu vápenatého. Velikost mikročástic je v rozmezí 1 μm při pozorování světelnou mikroskopií. Toto pozorování se srovná s výsledky získanými s Coulter MultiSizer. Střední průměr částic byl 1,35 μm .

Příklad 5

Alginátová smetanová náhražka

Podle tohoto příkladu se použije pro přípravu smetanové náhražky z alginátu alternativní metoda. Roztok 150 g 2% (hmot./hmot.) alginátu sodného (Kelgin XL, Kelco Co., San Diego, Kalifornie) se přidá k 400 g 10% (hmot./hmot.) chloridu vápenatého (Mallinkrodt, Paris, Kentucky), zatímco se míchá v Dispermatově mísiči při 500 otáčkách za minutu. Materiál se míchá 5 minut k zajištění reakce veškerého alginátu. Sraženina se nechá usadit a přebytek roztoku se odsaje.

Zbylý roztok a sraženina se uvedou do fluidního přístroje popsaného v US patentu č. 4,828,396 a podrobí se účinku střižné síly po dobu 10 minut při 5 270 otáčkách za minutu, zatímco se

nechá fluidním přístrojem obíhat vodovodní voda ke chlazení roztoku. Tento materiál se potom filtruje přes filtrační papír Whatman č. 1 a Büchnerovou nálevkou za použití vakua. Filtrační koláč se znovu suspenduje v přibližně stejném množství vody a 10x se homogenizuje při 80 MPa za použití Rannieho vysokotlakého homogenizátoru. Homogenizovaný materiál se potom filtruje přes filtrační papír Whatman č. 1 pomocí Büchnerovy nálevky a vakua. Sraženina se přemístí do skladovací nádoby, kde zůstane pouze pasta. Materiál se analyzuje za použití obrazové analýzy za použití Dapple systému, která indikuje objemový střední průměr 0,88 mikronů. Bylo zjištěno, že filtrační koláč zajišťuje původní smetanovou chuť s určitou práškovitostí, která zřejmě pochází z bobtnání. To je zřejmě následkem poněkud větší velikosti částic alginátu (ve srovnání s konjakovými částicemi).

Předchozí příklady slouží k účelům pouze ilustrace a je zřejmé, že se mohou provádět různé změny a modifikace.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Makrokoloid dispergovatelný ve vodě, vyznačující se tím, že obsahuje hydratované makrokoloidní částice uhlohydrátu mající v podstatě sferoidní tvar a velikost účinnou k dosažení v podstatě hladkého organoleptického charakteru emulze oleje ve vodě.
2. Makrokoloid podle nároku 1, vyznačující se tím, že částice jsou v podstatě oddělené.
3. Makrokoloid podle nároku 2, vyznačující se tím, že průměrná velikost částic je v rozmezí 0,1 až 4 μm , přičemž méně než 2 % celkového počtu částic má průměr vyšší než 5 μm .
4. Makrokoloid podle nároku 1, vyznačující se tím, že částice jsou složeny ze škrobu, dextranu, klovatiny, konjaku, celulózy, zesítěného merlíkového škrobu, zesítěného dextranu, alginátu vápenatého nebo jejich směsi.
5. Makrokoloid podle nároku 3, vyznačující se tím, že průměrná velikost částic je v rozmezí 0,1 až 2,0 μm , přičemž méně než 2 % celkového počtu částic má průměr vyšší než 3,0 μm .
6. Použití makrokoloidu podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, jako částečné nebo úplné náhrady za tuk, olej nebo smetanu v potravinářských produktech.
7. Použití makrokoloidu podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, jako částečné nebo úplné náhrady za tuk, olej nebo smetanu v mražených desertech, dresingách pro saláty, majonéze, sýrech, včetně krémových sýrů, kysané smetaně, jogurtu, mléce, polevách, pomazánkách, šlehaných krémech a omáčkách.

Konec dokumentu
