



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110149** (13) **C2**
(51) МПК
C12N 11/18 (2006.01)
A23L 1/22 (2006.01)
A23L 1/23 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2014 04298</p> <p>(22) Дата подання заявки: 22.04.2014</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.11.2015</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 10.10.2014, Бюл.№ 19</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.11.2015, Бюл.№ 22</p>	<p>(72) Винахідник(и): Дубова Галина Євгеніївна (UA), Овчиннікова Світлана Олексіївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД УКООПСІПКИ "ПОЛТАВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТОРГІВЛІ", вул. Ковалю, 3, м. Полтава, 36014 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Schwimmer S. Alternation of the Flavor of Processed Vegetable by Enzyme Preparations / S. Schwimmer // Journal of Food Science. - 1963. - Vol. 28. - Iss. 4. - P. 460-466 WO 9962357 A1, 09.12.1999 US 20070020744 A1, 25.01.2007 Дубова Г.Е. Ферментативное восстановление аромата концентрированного арбузного сока / Г.Е. Дубова // Харчова наука і технологія. – 2009. - № 4 (9). – С. 28-30 Дубова Г.Е. Перспективы использования растительных гомогенатов в качестве ароматизаторов / Г.Е. Дубова // Харчова наука і технологія. – 2013. – № 4. – С.62-65 Дубова Г.Е. Участие ферментов в образовании аромата / Г.Е. Дубова // Продукты & ингредиенты. – 2013. – № 11. – С. 8-9 Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : збірник наукових праць. Випуск 1 (13) / під ред. О.І. Черевко. – Харків: Харківський державний університет харчування та торгівлі, 2011. – С.214-220 Дубова Г.Е. Технология ферментативной ароматизации желатиновых желе / Г.Е. Дубова, А.Т. Безусов, С.А. Овчинникова // Известия вузов. Пищевая технология. – 2013. – № 5-6. – С. 49-53 UA 53939 U, 25.10.2010 JP H09206040 A, 12.08.1997 Дубова Г.Е. Научные основы восстановления естественных ароматов в пищевых продуктах / Г.Е. Дубова, А.Т. Безусов // Научные труды ОНАХТ. – Одесса, 2012. – Вып. 42. - Т. 2. – С. 33–38</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

UA 110149 C2

(54) СПОСІБ ВІДНОВЛЕННЯ СВІЖОГО АРОМАТУ В ХАРЧОВОМУ ПРОДУКТІ

(57) Реферат:

Винахід належить до способу відновлення свіжого аромату в харчовому продукті, який включає обробку харчового продукту комплексом ферментів, причому харчовий продукт обробляють комплексом рослинних ферментів, одержаним з рослинної сировини, такої як свіжі плоди томатів, огірків, солодкого перцю, гарбуза, кавунів, дині, які були зібрані не пізніше ніж через 24 години, які в процесі підготовки очищують від неїстівної шкірки або насіння, після чого рослинну сировину витримують протягом 48-60 годин при температурі 5 ± 1 °C в холодильній камері, подрібнюють в блендері, віджимають клітинний сік, додають до твердого залишку солі хлористого натрію або хлористого кальцію в кількості 3,0 % до маси сировини, перемішують і безпосередньо використовують твердий залишок в продуктах, які втратили аромат, або його заморожують при температурі $-12\text{...}-18$ °C і розморожують перед використанням в мікрохвильовій печі у відповідному режимі.

Винахід належить до харчової промисловості, зокрема до способу відновлення свіжого аромату в обробленій рослинній сировині.

У харчовій промисловості часто застосовуються ароматизатори, які отримані шляхом хімічного синтезу або виділені хімічним способом. У різних продуктах такі ароматизатори можуть багаторазово повторюватися, а це призводить до їх надлишку в організмі. Наприклад, до складу ароматизатора з фруктовим запахом входять ізобутилацетат і етилформіат, які входять до напоїв, йогуртів, морозива, фруктових наповнювачів, чаїв. В цей же час найбільш затребуваними вважають натуральні продукти без застосування будь-яких поліпшуючих добавок. Розвиток галузі ароматичних речовин в останнє десятиліття пов'язаний з аналізом природних матеріалів, пошуком нових ароматичних компонентів, з яких можна відновити натуральні аромати.

Питання збереження ароматичних речовин значною мірою вирішено при виробництві консервованих фруктових та ягідних соків. Ароматичні речовини з плодової маси уловлюються шляхом відгону, а потім концентруються в 100-200 разів за допомогою адсорбції, екстрагування та перегонки. Отриманий концентрат ароматичних речовин зберігають окремо від соків. Основні досягнення у вивченні механізмів утворення аромату в плодах полягають в реакціях попередників. Проводилися великі роботи з визначення попередників ароматичних речовин м'яса, сирів, риби, пива, бананів, яблук, кави та інших продуктів. Знання про попередники і шляхи, що ведуть до формування смаку і аромату у фруктах і овочах, накопичувалися повільно протягом багатьох років.

Під час теплової обробки продуктів, як наприклад, випічки або обсмажування, протікають добре відомі реакції утворення аромату: карамелізації, Майяра, утворення піразину та інші. Однак після консервування чи висушування свіжий аромат багатьох фруктів і овочів суттєво втрачається, погіршується або сильно видозмінюється. Саме до цієї категорії продуктів прикладена велика частина зусиль по додатковій ароматизації.

За аналог винаходу було взято результати робіт американських дослідників за період 1957-1964 р.р. (Г. Детео, Р. Клап, Д. Маккей, Т. Хаслстром, Е. Хьюїт), які дослідили природу особливої речовини в сировині та позначили її як попередник аромату. Ними було встановлено, що у свіжих овочах попередниками можуть бути тіоглікозиди з сімейства капустяних. В результаті розробки повного синтезу цієї групи попередників виявлено, що синтетичні тіоглікозиди настільки ж ефективні при дії конкретних ферментів, як природні в капусті. Найбільш важливе спостереження в подальших дослідженнях полягало в тому, що основний потенціал аромату з попередників може бути перетворений в свіжий аромат під дією саме власних ферментів. Виділені ферменти додавали в їжу в процесі підготовки для відновлення аромату. У 1962 р. була вивчена можливість відновлення аромату сушеної капусти таким способом. В продовження цих досліджень З. Швіммер показав, що бланшировані і висушені або консервовані квасоля, горох, броколі, морква, томати, капуста змінюють аромат під дією ферментів, виділених з свіжої сировини генетично споріднених овочів або гірчиці [Schwimmer, S. Alteration of the flavor of processed vegetables by enzyme preparations. *Journal of Food Science*, 28(4), (1963) 460-466]. Таким чином, була сформульована теорія можливого відновлення аромату продуктів, заснована на ферментативних процесах. Відповідно до цієї теорії відновлення аромату залежить від присутності попередників і на доступності ферментів, які специфічно утворюють з цих попередників природні аромати.

Ферментативне відновлення або утворення аромату продовжує досліджуватись як альтернатива використанню ароматизаторів. Група вчених запропонувала композицію, що містить гідратовані зворотні міцели, в яких всередину крапель внесений латентний аромат. Відповідно до даного винаходу [Taylor, A. et al. "Flavour delivering systems comprising a microemulsion or hydrated reversed micelles." U.S. Patent No. WO1999062357. 9 Dec. 1999] аромат утворюється з попередників, які активуються під дією ферментів при гідратації, змішуванні, контакт з слиною і з слизовою оболонкою порожнини рота. Аромат вивільняється з композиції, коли харчовий продукт їдять. Попередник аромату може включати будь-який відомий смаковий глікозид, наприклад гірчиці або глюкозинолатів. Композиція має такий склад: рослинна олія 80,5 %, глікозид 10,0 %, лецитин 5,0 %, вода 3,0 %, глікозидази 0,5 %.

Найбільш близьким до заявленого способу є спосіб підсилення смаку та аромату харчового продукту або напою [J. Jolly, S. Ulbrich "Enzyme compositions that enhance the flavor of food and beverages" U.S. Patent No. 2007/0020744 A1. 25 Jan. 2007], що включає контактування харчового продукту або напою з композицією ферменту. Профіль активності ферментів містить глюкозидази, ліпази, амілази, глюкоамілази, ксиланази, і пектинази. Композиції ферментів можуть бути отримані з мікроорганізмів, які виробляють ферменти природним шляхом або генетично модифіковані. Наприклад, протеази *M* можуть бути отримані з *Aspergillus oryzae*

способами, відомими в даній галузі техніки, препарат комерційно доступний від фірми Amano Enzyme США, Лтд, Elgin, 111. Препарат протеази М (протеазна активність не менше 5500 од/г при рН 3,0) може бути використаний при даній концентрації, розбавлений або концентрований до використання. У деяких варіантах композиція ферментів здійснює контакт у нерозбавленому вигляді з їжею або шляхом змішування композиції в продукті, або шляхом розпилення композиції на продукт. Фермент для використання в даному винаході, можуть бути вибрані з будь-якого класу оксидоредуктаз, трансфераз, гідролаз, ліаз, ізомераз, лігаз або комбінації різних ферментів з вищезгаданих типів. Переважними є використання гідролаз, які знаходять конкретне застосування в генерації аромату з попередників аромату глікозидних. Відповідно до винаходу ферменти були використані в концентрації 0,1 % до маси сировини для посилення аромату фруктових соків, що складаються з журавлини, вишні, яблук, томатів, апельсинів, грейпфрутів, малини, а також чаю, алкогольних напоїв та їх комбінації. Даний спосіб вибрано прототипом.

Прототип і винахід, що заявляється, мають спільні ознаки:

- використання ферментів для посилення аромату;
- препарат може бути розбавлений або концентрований до використання;
- композиція ферментів має контакт у нерозбавленому вигляді з їжею або, наприклад, шляхом змішування або змішування композиції в продукті, або шляхом розпилення композиції на продукт.

При посиленні аромату за прототипом використовують ферменти мікробного походження у вигляді композиції з профілем активності ферментів: глюкозидази 40-70 од/г; β -глюкозидази 0,3-0,9 од/г; протеази 4000-8000 од/г; ліпази 300-500 од/г; амілази 160000-190000 од/г; пектинази 40-120 од/г; глюкоамілази 24000-28000 од/г; ксиланази 11000-14000 од/г. Але за прототипом неможливо відновити свіжий аромат втрачений під час термообробки, наприклад сушіння або варіння.

В основу винаходу поставлено задачу розробити спосіб відновлення свіжого аромату обробленої рослинної сировини шляхом заміни комплексу ферментів мікробного походження на ферменти рослинного походження з іншим профілем активності. В даному способі кінцевий результат забезпечується ферментами ліпоксигеназами та гідропероксидліазами. Ліпоксигенази є розчинними ферментами, ізоформи локалізуються в різних частинах клітини, що відображає їх унікальну роль у перетвореннях жирних кислот у рослинній сировині. Ліпоксигенази з різних джерел відрізняються ізоформами, оптимумом рН (в основному мають близький до нейтрального), регіо- і стереоселективністю. Комплекс ферментів за розробленим способом не відокремлюють від сировини, оскільки в природному оточенні дія ферментів оптимальна. Шляхи перетворень в бажані ароматичні речовини залежать від спільної дії і специфічності ліпоксигенази і гідропероксидліази, а також від відносної кількості допоміжних ферментів.

Біосинтез з'єднань аромату ліпоксигеназним шляхом доведено в помідорах, огірках, оливках, болгарському перці, яблуках, цитрусових, полуниці та інших плодах. Відносна активність ліпоксигеназ в: помідорах 360, огірках 30-120, солодкому перці 300, яблуках 120 [Химия пищевых продуктов / Ш. Дамодаран, К.Л. Паркин, О.Р. Феннема (ред.-сост.). - Перев. с англ. - СПб.: ИД "Профессия", 2012.- 1040 с.]. При формуванні ключових компонентів аромату ліпоксигенази окислюють, як правило, лінолеву і ліноленову кислоти, що містяться в мембрані цитоплазми рослинної клітини. Далі на гідроперекиси діють гідропероксидліази, утворюючи альдегіди і спирти. За допомогою газової хроматографії було виявлено велику кількість карбонільних сполук, притаманних свіжим плодам, в результаті ферментативного розщеплення попередників, а саме ліпідних складових - поліненасичених жирних кислот та їх ізомерів. Відновити аромат за допомогою комплексу ферментів можливо при наявності і доступності попередників. Деструкція вільних ліпідів і вивільнення міцнов'язаних ліпідів при термічній обробці робить їх більш доступними для дії ферментів, які утворюють аромат. Тому у винаході передбачено використання як субстрату для ферментів термічно оброблену рослинну сировину.

Поставлена задача вирішена в способі виробництва комплексу ферментів, що являє собою однорідну тонкоподрібнену рослинну сировину. Активність ферментів в такому комплексі може дозволити проводити операції ароматизації без трудомісткого виділення і очищення ферментів з рослинної сировини, без енерговитрат на діаліз або ліофілізацію. Великою перевагою в цьому випадку є натуральність і доступність компонентів, незначним -нетривалий ефект, виражений в межах декількох годин. Технологія отримання комплексу ферментів передбачає підготовку свіжих плодів (відокремлення неїстівної шкірки або насіння), витримання протягом 48-60 годин при температурі 5 ± 1 °С в холодильній камері, подрібнення в блендері, віджимання клітинного соку, додавання до твердого залишку солей хлористого натрію або хлористого

кальцію в кількості 3,0 % до маси сировини, перемішування, безпосереднє використання твердого залишку або його заморожування при температурі -12...-18 °С і розморожування перед використанням в мікрохвильовій печі у відповідному режимі, внесення підготовлених зразків до продуктів, які втратили аромат, але містять плодову частку або вільні поліненасичені жирні кислоти чи їх ізомери.

Результат ароматизації залежить від співвідношення субстрату і ферментів та достатньої енергії зв'язування між ними, яка забезпечується використанням желатинових розчинів, піноутворювачів та синглетного кисню. Умови відновлення аромату залежать від компонентів харчової матриці, рН, кількості та ізомерних форм ферментів.

Приклади відновлення аромату можна об'єднати в групи "з огірковим запахом" (обумовленим наонадієналами), "чайно-листовими" і "з квітково-фруктовими ароматами" (зумовленими гексеналем, гексаналами і гексенолами). Разом з тим не всі продукти реакцій даної групи C₉-C₆ мають однаковий запах, і причиною цього є те, що діють і інші фактори, які впливають на біогенезис запаху. У обробленій рослинній сировині містяться свої ароматичні сполуки, які надають відповідний відтінок загальному аромату. Ферментативний процес відновлення аромату запропонованим комплексом з рослинної сировини не впливає на смак харчових продуктів, а тільки на його аромат.

Так нами встановлено, що:

а) ліпоксигенази та гідропероксидліази які здатні відновлювати аромат містяться в твердому залишку рослинної сировини;

б) попереднє охолодження сировини протягом 48-60 годин при t=5±1 °С в холодильній камері доцільно проводити для зменшення лаг-періоду дії ферментів;

в) додавання до твердого залишку солей хлористого натрію або хлористого кальцію в кількості 3,0 % до маси сировини сприяє підвищенню активності ферментів.

г) попередники аромату містяться в плодкових волокнах обробленої рослинної сировини.

Приклад 1. Технологічний процес виробництва желе з відновленим ароматом свіжого кавуна здійснюється у наступній послідовності: підготовка сировини (миють, інспектують, видаляють неістівні частини) та комплексу ферментів, які відновлюють свіжий аромат; уварювання кавунової м'якоті; відокремлення рідкої фази (плазми); приготування желейної суміші; внесення компонентів за рецептурою (табл. 1); додають підготовлені рослинні ферменти в кінці теплової обробки, по досягненню температури в суміші 40 °С. Готову желейну суміш після ароматизації проціджують та розливають у форми, після чого желе охолоджують при t=0-8 °С, далі продукт відправляється на фасування, пакування желейних виробів, транспортування та зберігання.

Таблица 1

Рецептура желе з відновленим ароматом свіжого кавуна

№з/п	Назва сировини	Норма витрат сировини масою нетто 200 г на 1 порцію
1	Уварена кавунова м'якоть	115
2	Комплекс ферментів	25
3	Цукор-пісок	20
4	Желатин	4,0
5	Кавунова плазма після уварювання	35
	Вихід	200

Приклад 2. Технологічний процес виробництва піни з відновленим свіжим ароматом складається з наступних операцій: очищені від шкірки і насіннєвих гнізд яблука або кавуни, дині, виноград чи інші плоди нарізають часточками і варять у воді з цукром. Відвар проціджують, вводять підготовлений желатин, лецитин і підготовлений комплекс ферментів з томатів або огірків, солодкого перцю, кавунів, дині. Готують піну за допомогою міксера або пристрою з синглетним киснем. Додавання харчових фіксаторів-біополімерів, наприклад, желатину або крохмалю, в ароматизовані піни дозволяє стабілізувати їх. Гетерогенна система у вигляді піни дає можливість повною мірою відчути ступінь відновлення аромату, його інтенсивність, не вдаючись до складних процедур аналізу - хроматографічних, мас-спектрометричних та ін. Основні ноти аромату залежать від кількості внесених ферментів, наявності попередників аромату в обробленій рослинній сировині.

Рецептура піни з відновленим ароматом

Компоненти	Відновлення аромату		
	кавунові, огіркові	чайно-листові	квіткові-фруктові
Комплекс рослинних ферментів	15	30	45
Маса варених плодів	140	190	190
Цукор	20	15	12
Лецитин	0,1	0,1	0,1
Желатин	3,0	3,8	3,8
Вода	70	75	75
Вихід	200	250	250

5 Приклад 3. Комплекс ферментів з рослинної сировини змішують з рідиною, яка містить попередники аромату, суміш вносять в розпилювальний прилад і наносять у вигляді плівки на продукт або напівфабрикат перед заморожуванням. Розморожування продукту проводять в мікрохвильовій печі в режимі середньої потужності, для запобігання передчасної інактивації ферментів. Після остаточного приготування продукт має приємний аромат.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

10 Спосіб відновлення свіжого аромату в харчовому продукті, який включає обробку харчового продукту комплексом ферментів, який **відрізняється** тим, що харчовий продукт обробляють комплексом рослинних ферментів, одержаним з рослинної сировини, такої як свіжі плоди томатів, огірків, солодкого перцю, гарбуза, кавунів, дині, які були зібрані не пізніше ніж через 24 години, які в процесі підготовки очищують від неїстівної шкірки або насіння, після чого рослинну сировину витримують протягом 48-60 годин при температурі 5 ± 1 °С в холодильній камері, подрібнюють в блендері, віджимають клітинний сік, додають до твердого залишку солі хлористого натрію або хлористого кальцію в кількості 3,0 % до маси сировини, перемішують і
15 безпосередньо використовують твердий залишок в продуктах, які втратили аромат, або його заморожують при температурі $-12...-18$ °С і розморожують перед використанням в
20 мікрохвильовій печі у відповідному режимі.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601