

Изобретение относится к напиткам и пищевым продуктам с повышенной стойкостью к изменениям вкуса под действием света и композициям, которые могут использоваться в качестве добавок в напитки и пищевые продукты с целью предотвращения или уменьшения изменения вкуса под действием света. Продукты и композиции по изобретению содержат карамелизованный углевод с низкой интенсивностью окраски. Изобретение особенно подходит для применения в напитках и пищевых продуктах, склонных к проявлению неприятного вкуса в результате воздействия света, особенно в таких напитках и пищевых продуктах, которые недостаточно защищены от вредного воздействия света их упаковкой.

Изобретение также включает способ производства таких напитков и пищевых продуктов с использованием указанных композиций.

Появление привкуса под воздействием света является хорошо известной проблемой в пищевой промышленности и в производстве напитков. В научной литературе описано большое число реакций, генерирующих неприятный вкус, которые инициируются или ускоряются под воздействием света. Скорость реакций, генерирующих неприятный вкус, обычно значительно увеличивается под воздействием света с длиной волны менее 500 нм, в частности УФ-света.

Светочувствительные изменения вкуса напитков и пищевых продуктов могут эффективно ингибироваться их упаковкой в материал, который не будет пропускать световые частоты, способствующие протеканию реакций, генерирующих неприятный вкус. Однако по различным причинам иногда желательно использовать упаковочный материал, не проявляющий светозащитного действия. В таких случаях композиция напитка или пищевого продукта подлежит оптимизации для достижения достаточной стойкости к изменению вкуса под действием света. Если этого не удастся достичь с помощью обычных компонентов таких напитков или пищевых продуктов, могут использоваться специальные светостойкие добавки.

В рассматриваемой области известно применение большого числа добавок для обеспечения стойкости напитков и пищевых продуктов к возникновению привкуса под воздействием света. Эффективность многих добавок такого типа является следствием их способности ингибировать реакции, генерирующие неприятный вкус, например, в результате нейтрализации одного или более реагентов и/или ключевых интермедиатов. Кроме этого были предложены добавки, нейтрализующие продукты реакции, ответственные за неприятный вкус (например, в результате образования нелетучего комплекса) или способствующие разложению таких продуктов реакции с образованием менее пахучих продуктов.

Вместо минимизации влияния вызываемых светом реакций, приводящих к появлению неприятного запаха, также существует возможность предотвращения протекания таких реакций в результате введения добавки, нейтрализующей нежелательное влияние света, в особенности ультрафиолетового компонента указанного света. В патенте США 5,948,458 описан способ предотвращения порчи, прогоркания или нестандартной окраски жидкого пищевого продукта, содержащего ненасыщенные липиды и жиры, вызванных воздействием на жидкий пищевой продукт ультрафиолетового света, включающий стадию добавления в пищевой продукт эффективного количества фосфорно-кислого кальция, поглощающего ультрафиолетовый свет.

В патенте США 4,389,421 описывается добавление органических соединений, содержащих 1,8-эпоксигруппы, таких как 1,8-цинеол, с целью предотвращения или значительного уменьшения отрицательного действия света на вкус солодовых напитков. Гипотетически предполагается, что добавление 1,8-эпоксисоединений в солодовые напитки препятствует образованию метилбутенилмеркаптана, в результате предотвращения распада пятиуглеродного фрагмента (изопентенильная цепочка) из изогексеноильной боковой цепи изо- α -кислот, в противном случае такие фрагменты способны реагировать с сульфгидрильной группой, образующей изопентенилмеркаптан (метилбутенилмеркаптан). Отмечается, что 1,8-эпоксисоединения могут предотвращать образование метилбутенилмеркаптана по реакции с изопентенильным фрагментом или в результате защиты изогексеноиловой боковой цепи от фрагментирования, или препятствуя реакции сульфгидрильной группы с изопентенильным фрагментом.

Многие пищевые добавки, предложенные для стабилизации напитков и пищевых продуктов от неприятного запаха, вызванного воздействием света, должны быть маркированы на упаковке продукта, как химические или искусственные объекты. Принимая во внимание потребительское признание, производители напитков и пищевых продуктов обычно не любят применять такие химические добавки и предпочитают использовать добавки, позволяющие применять ярлыки более привлекательных ингредиентов (этикетки дружественные потребителю), обеспечивающих аналогичные функциональные свойства.

Авторы изобретения установили, что повышенная устойчивость к вкусовым изменениям под действием света может быть придана напиткам и пищевым продуктам с помощью композиций, содержащих карамелизованный углевод с низкой интенсивностью окраски. Преимущество использования карамелизованного углевода такого, как жженный сахар (карамель), состоит в том, что в перечне ингредиентов на упаковке продукта можно сослаться на композицию с помощью дружественных потребителю терминов, например, "карамель", "карамельный краситель", "карамельный экстракт" или "карамельный изолят".

Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что карамелизация, т.е. реакция, протекающая при нагревании углеводов, приводит к образованию продуктов обладающих способностью поглощать ультрафиолетовый свет без разложения на нежелательные вещества генерирующие неприятный вкус, осо-

бенно в том случае, если углеводы подвергаются карамелизации в присутствии источника азота. Еще более важно, что авторы изобретения обнаружили, что такие УФ-поглощающие вещества, в отличие от других характерных компонентов карамелизованных материалов, являются практически бесцветными веществами. На основании полученной информации авторы изобретения разработали композицию, которая может применяться для придания напиткам и продовольствию стойкости к вкусовым изменениям под действием света без существенного изменения окраски. Хотя по мнению авторов изобретения преимущества изобретения в основном связаны с УФ-поглощающими свойствами, возможно, что защитные свойства композиции изобретения связаны с другими причинами.

Продукты и светостойкие композиции изобретения содержат карамелизованный углевод с низкой интенсивностью окраски и объединяют относительно высокое поглощение УФ-света, особенно с длинами волн в интервале 250-400 нм, с относительно низким поглощением видимого света, что демонстрируется соотношением светопоглощения при длинах волн 280 и 560 нм ($A_{280/560}$) по меньшей мере 200. Карамелизованный углевод с низкой интенсивностью окраски получают обесцвечиванием карамели с целью удаления компонентов, ответственных за коричневую окраску, сохраняя при этом УФ-поглощающие компоненты, что демонстрируется увеличением $A_{280/560}$ по меньшей мере на 100%. С другой стороны карамелизованный углевод может быть получен подбором условий, которые благоприятствуют образованию УФ-поглощающих компонентов (например, пиразинов) в ходе формирования компонентов, придающих окрашивание (например, меланоидинов).

Коммерчески доступные карамели, получаемые карамелизацией в присутствии источника азота, обычно характеризуются так называемым коэффициентом экстинкции (коэффициентом поглощения $A_{280/560}$), который определяют способом, описанным ниже в разделе "Классификация/коэффициент поглощения". Обычно такие карамели характеризуются коэффициентом поглощения $A_{280/560}$ менее 120. Обесцвечивание карамелей по изобретению приводит к удалению окрашенных компонентов, поглощающих свет с длиной волны 560 нм, сохраняя при этом свойства поглощения УФ-света. Таким образом, в результате обесцвечивания карамелей по изобретению образуется материал со значительно большим коэффициентом поглощения $A_{280/560}$, чем это имеет место в случае обычных карамелей, полученных карамелизацией в присутствии источника азота (в особенности аммиачной карамели и сульфитаммиачной карамели).

Таким образом, один из объектов изобретения относится к композиции, содержащей карамелизованный углевод, причем такая композиция при растворении в воде до содержания сухого вещества 0,1 вес.% характеризуется:

- i. поглощением при 280 нм (A_{280}) выше 0,01, предпочтительно выше 0,05, более предпочтительно выше 0,1 и наиболее предпочтительно выше 0,3;
- ii. коэффициентом поглощения $A_{280/560}$ по меньшей мере 200, предпочтительно по меньшей мере 250.

Карамелизованный углевод изобретения отличается от обычных карамелей относительно низким содержанием окрашивающих компонентов, в особенности компонентов, придающих коричневую окраску. Низкое содержание окрашивающих компонентов является очевидным из-за относительно низкого поглощения при 560 нм (A_{560}). В тоже время карамелизованный углевод демонстрирует высокую УФ-поглощающую способность, что следует из значений A_{280} композиции изобретения. Карамелизованный углевод, как и композиция изобретения, характеризуются относительно высоким коэффициентом поглощения $A_{280/560}$. Композиция изобретения обычно содержит по меньшей мере 10%, предпочтительно по меньшей мере 20%, более предпочтительно по меньшей мере 30%, еще более предпочтительно по меньшей мере 40% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 50% карамелизованного углевода по весу сухого вещества.

Значение A_{280} определяют относительно процентного содержания сухого вещества, как описано ниже в разделе "Интенсивность окраски", за исключением того, что оптическую плотность измеряют при длине 280 нм вместо 610 нм.

Используемый в тексте термин "длина волны" относится к длине световой волны, если не указано особо. Если не указано особо, то любая ссылка на "поглощение" относится к поглощению света.

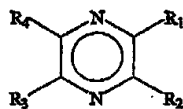
Термин "карамелизация" обычно относится к термической деградации сахаров, приводящей к образованию летучих веществ (карамельный аромат) и коричневой (карамельной) окраски. Реакция катализируется кислотой или основанием и ее обычно проводят при температуре выше 120°C при pH в интервале 3-9. Для генерации вкуса и окраски при термически вызванной карамелизации необходимо, чтобы сахара, обычно моносахариды, вначале подвергались внутримолекулярным перегруппировкам. Обычно в ходе реакции происходит выделение H^+ . В результате с течением времени наблюдается уменьшение pH раствора, подвергаемого карамелизации.

Карамелизация представляет собой сложную последовательность реакций. Особенно важной является начальная реакция енолизации, поскольку она инициирует последующую цепь превращений. В результате такой реакции образуются продукты деградации сахаров, способные к дальнейшим реакциям с образованием кислородсодержащих гетероциклических и карбоциклических соединений в результате альдольной конденсации. Ключевыми интермедиатами термической карамелизации являются озулозы.

Эти промежуточные продукты представляют собой α -дикарбонильные соединения такие, как 3-дезоксигексосулоза. Эти вещества не только обеспечивают карамельную окраску, но и дают начало важным летучим продуктам, типичным для карамельного вкуса.

Авторы изобретения обнаружили, что карамелизованные углеводы, в особенности карамели, полученные карамелизацией в присутствии источника азота, особенно подходят для применения по изобретению. Полученные таким образом карамели характеризуются наличием значительных количеств циклических азотсодержащих соединений таких, как производные пиразина. Авторы обнаружили сильную положительную корреляцию между эффективностью композиции изобретения в придании стойкости напиткам и пищевым продуктам к вкусовым изменениям под действием света и содержанием N-гетероциклических соединений. Согласно предпочтительному варианту осуществления, композиция изобретения содержит по меньшей мере 0,5%, предпочтительно по меньшей мере 1,0%, более предпочтительно по меньшей мере 3,0 вес.% N-гетероциклических соединений по сухому весу. Обнаружено, что N-гетероциклические вещества, кольца которых содержат по меньшей мере два атома азота, обладают особенно высокими светостойкими свойствами. Особенно предпочтительными являются ароматические N-гетероциклические вещества, в особенности те, что содержат два атома азота. Предпочтительные N-гетероциклические вещества выбирают из группы, состоящей из пиразинов, пиримидинов, пиридазинов и их смесей.

Предпочтительные N-гетероциклические соединения по изобретению обладают растворимостью в воде, составляющей по меньшей мере 10 мг/кг, более предпочтительно по меньшей мере 100 мг/кг. Молекулярная масса таких веществ обычно не превышает 500, предпочтительно она не превышает 400, более предпочтительно, не превышает 350. Авторы изобретения установили, что композиция изобретения дает особенно хорошие результаты в том случае, если карамелизованный углевод содержит значительное количество производных пиразина, в особенности производных пиразина, содержащих заместители, являющиеся производными углеводов. Соответственно, согласно особенно предпочтительному варианту осуществления, композиция изобретения содержит по сухому весу по меньшей мере 0,5%, предпочтительно по меньшей мере 1,0%, более предпочтительно по меньшей мере 3,0 вес.% производных пиразина общей формулы (I)



в которой R₁-R₄, независимо друг от друга, представляют собой водород; гидроксигидрокарбильный остаток; сложный эфир гидроксигидрокарбильного остатка; или простой эфир гидроксигидрокарбильного остатка; причем один из радикалов R₁-R₄ представляет собой гидроксигидрокарбильный остаток или его сложный или простой эфир. Предпочтительно, чтобы по меньшей мере один из радикалов R₁-R₄ представлял собой гидроксигидрокарбильный остаток или его сложный эфир, более предпочтительно, когда он представляет собой гидроксигидрокарбильный остаток.

Область изобретения включает все стереоизомеры, которые могут быть представлены указанной формулой. Так, в настоящем изобретении может использоваться рацемическая смесь N-гетероциклических соединений, а также практически чистые энантиомеры указанных соединений.

Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления по меньшей мере два из радикалов R₁-R₄ представляют собой гидроксигидрокарбильный остаток или его сложный или простой эфир. В том случае, когда производное пиразина содержит два гидроксигидрокарбильных остатка, предпочтительно, чтобы они находились в пара- или мета-положении. Наиболее предпочтительно, когда в производных пиразина два радикала из R₁-R₄ представляют собой гидроксигидрокарбильный остаток, или его сложный или простой эфир.

Используемый в тексте термин "гидроксигидрокарбил" относится к гидроксизамещенным гидрокарбилам. Термин "гидрокарбил" относится к разветвленным или линейным углеводородным цепочкам, необязательно содержащим одну или несколько ненасыщенных углерод-углеродных связей, т.е. углерод-углеродных двойных связей и углерод-углеродных тройных связей, причем такой углеводород предпочтительно содержит 1-20 углеродных атомов. Типичные примеры гидроксигидрокарбилов включают разветвленные, а также неразветвленные гидроксисилкилы и гидроксисилкенилы. Помимо гидроксильных заместителей гидроксикарбильный остаток также может содержать другие заместители такие, как карбонильная, карбоксильная, ацильная, амина, ациламино, алкокси, гидроксисамино, алкоксисамино, тиольная, дисульфидная, фрагмент простого эфира, сложноэфирную, алкилтио и амидные группы. Предпочтительные заместители содержат не более 10, более предпочтительно не более 5 углеродных атомов. Наиболее предпочтительный гидрокарбильный остаток не содержит других заместителей помимо одной или нескольких гидроксильных групп.

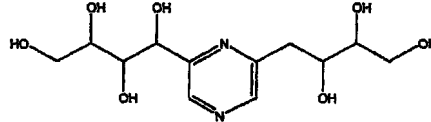
Типичный гидроксигидрокарбильный остаток содержит 1-10, предпочтительно 2-4 углеродных атомов, более предпочтительно 3 или 4 углеродных атома. Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления, общее число углеродных атомов в производных пиразина составляет 5-12, более предпочтительно 9-12.

По меньшей мере один гидроксигидрокарбильный остаток предпочтительно содержит по меньшей мере две гидроксильных группы. Более предпочтительный остаток содержит три или четыре гидроксильных группы.

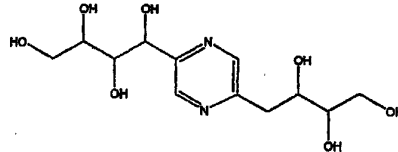
Производные пиразина в светостойкой композиции по изобретению обычно содержат значительное количество дизамещенных пиразинов. Поэтому в предпочтительном варианте осуществления, композиция по изобретению содержит по сухому весу по меньшей мере 0,5 вес.% производных пиразина согласно формуле (I), в которой по меньшей мере два из радикалов R_1 - R_4 , независимо друг от друга, представляют собой гидроксигидрокарбильный остаток или его сложный или простой эфир.

Примерами производных дизамещенного пиразина, которые превалируют в композиции по изобретению, могут служить фруктозазины, особенно 2,5- и 2,6-замещенные фруктозазины. Согласно предпочтительному воплощению, композиция по изобретению содержит по меньшей мере 0,1%, более предпочтительно по меньшей мере 0,3%, еще более предпочтительно по меньшей мере 0,5% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 1,0% фруктозазина, выбранного из группы, состоящей из 2,5-дезоксифруктозазина (1-[5-(2,3,4-тригидроксибутил)пиразин-2-ил]бутан-1,2,3,4-тетраол), 2,6-дезоксифруктозазина (1-[6-(2,3,4-тригидроксибутил)пиразин-2-ил]бутан-1,2,3,4-тетраол), 2,5-фруктозазина (1-[5-(1,2,3,4-тригидроксибутил)пиразин-2-ил]бутан-1,2,3,4-тетраол), 2,6-фруктозазина (1-[6-(1,2,3,4-тетрагидроксибутил)пиразин-2-ил]бутан-1,2,3,4-тетраол) и их смесей по весу сухого вещества. Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления, фруктозазин выбирают из группы, состоящей из 2,5-дезоксифруктозазина, 2,6-дезоксифруктозазина и их смесей. Наиболее предпочтительный фруктозазин выбирают из группы, состоящей из 1-[6-(2,3,4-тригидроксибутил)пиразин-2-ил]-бутан-1,2,3,4-тетраола, 1-[5-(2,3,4-тригидроксибутил)пиразин-2-ил]бутан-1,2,3,4-тетраола и их смесей.

Указанные последними дезоксифруктозазины отвечают следующим формулам:



1-[6-(2,3,4-тригидроксибутил)пиразин-2-ил]-бутан-1,2,3,4-тетраол (2,6-дезоксифруктозазин)



1-[5-(2,3,4-тригидроксибутил)пиразин-2-ил]-бутан-1,2,3,4-тетраол (2,5-дезоксифруктозазин)

Область изобретения охватывает использование в напитках или пищевых продуктах производных как синтетических (искусственных), так и природных пиразинов, причем последние являются наиболее предпочтительными. Используемый в тексте термин "природный" указывает на то, что производное пиразина получают из естественных источников, т.е. не синтезируют по реакции с использованием химикатов или нефтепродуктов.

Композиция по изобретению, полученная карамелизацией Сахаров в присутствии источника азота, обычно содержит значительное количество аминоксахаров, таких как глюкозамин и фруктозамин. Если говорить более подробно, то композиция обычно содержит по меньшей мере 0,001%, предпочтительно по меньшей мере 0,01%, более предпочтительно по меньшей мере 0,03%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,05% аминоксахаров, особенно аминоксахаров, содержащих моно- или дисахаридные остатки, более конкретно аминоксахаров, включающих моносахаридный остаток.

Указанные процентные количества рассчитаны по сухому веществу.

Композиция по изобретению подходит для придания стойкости большому числу напитков и пищевых продуктов к вкусовым изменениям, вызванным действием света. Однако наилучшие результаты получают при использовании водосодержащих пищевых продуктов, в особенности пищевых продуктов на основе сплошной водной фазы. Для того, чтобы использование композиции по изобретению в таких продуктах не вызывало осаждения предпочтительно, чтобы стабилизирующая композиция по изобретению полностью растворялась в воде. Предпочтительная композиция по изобретению полностью растворима в воде до содержания сухого вещества по крайней мере 0,01 вес.%, более предпочтительно до содержания сухого вещества по крайней мере 0,05 вес.%, наиболее предпочтительно по крайней мере 0,1 вес.%.

Светостойкие композиции по изобретению содержат не более небольшого количества меланоидинов, которые в основном ответственны за коричневую окраску карамелизованных материалов. Меланоидины представляют собой относительно большие молекулы, которые удобно удалять после завершения реакции карамелизации в результате фильтрации или другого способа сепарации, позволяющего осуществлять разделение на базе молекулярной массы, размера, гидрофобности или зарядового состояния. Полученная в результате композиция обычно содержит по сухому весу менее 30%, предпочтительно менее 20%, более предпочтительно менее 15%, еще более предпочтительно менее 10% и наиболее предпочтительно менее 5% компонентов с молекулярной массой более 30 кДа. Указанные количества относятся к

компонентам с молекулярной массой более 10 кДа, в особенности более 5 кДа и особенно более 1 кДа. Количество компонентов с молекулярной массой более 30 кДа, содержащееся в композиции по изобретению, определяют пропусканием водного раствора указанной композиции через фильтр Millipore® YM30. Фильтры Millipore® YM30 и YM1 могут использоваться для определения содержания компонентов с молекулярной массой более 10 кДа и 1 кДа, соответственно. Следует отметить, что различные методы определения содержания высокомолекулярных компонентов могут давать различные результаты. В связи с этим следует иметь в виду, что значения, выраженные в кДа, приведенные в тексте заявки, определены согласно описанному выше способу.

Пониженный уровень содержания меланоидинов и других веществ, содействующих окраске, очевиден из низкой интенсивности окраски, особенно при длине волны 600 нм. Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления изобретения, светостойкая композиция обладает цветовой интенсивностью при 610 нм, не превышающей 0,024, предпочтительно 0,01. Еще более предпочтительно, когда интенсивность окраски не превышает расчетного значения 0,03. Ниже приведен подходящий способ определения интенсивности окраски при 610 нм.

Предпочтительную композицию по изобретению получают в относительно концентрированном виде, например, с содержанием сухого вещества, по меньшей мере 10%. Более предпочтительно содержание сухого вещества составляет по меньшей мере 20%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 30%. Композиция по изобретению может быть жидкостью, сиропом, пастой, порошком, гранулами или таблетками. Предпочтительная композиция по изобретению содержит по меньшей мере менее 80 вес.%, более предпочтительно менее 70 вес.% воды.

Как указывалось выше, композиция по изобретению содержит источники азота. Однако предпочтительно, чтобы композиция по изобретению содержала ограниченное количество соединений азота. Вследствие этого, согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения общее содержание азота в композиции по изобретению, определенное методом Nitrogen Determination (Kjeldahl Method), (Method II (ENP 5)), составляет менее 20%, более предпочтительно менее 15% и наиболее предпочтительно менее 10% от массы сухого вещества. Согласно другому предпочтительному варианту осуществления, указанное содержание азота составляет по меньшей мере 0,1%, более предпочтительно по меньшей мере 0,2% от массы сухого вещества.

Светостойкая композиция по изобретению может включать такие добавки, как антиоксиданты, эмульгаторы и носители. Однако, предпочтительная композиция по изобретению не содержит каких-либо ингредиентов, не подпадающих под термин "природные", т.е. тех, что маркируются терминами типа "искусственные", "синтетические" или "химические". Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления, чистая композиция по изобретению может использоваться как "карамель", "карамельный краситель", "карамельный изолят", "карамельный экстракт" и т.п.

Другой объект изобретения относится к использованию светостойкой композиции по изобретению в качестве добавки, которая предотвращает или снижает степень вызванных воздействием света вкусовых изменений в напитке или пищевых продуктах. Обычно композицию по изобретению вводят в напиток или пищевые продукты в количестве по меньшей мере 0,01 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 0,02% и более предпочтительно по меньшей мере 0,03% в расчете на количество введенного сухого вещества. Обычно введенное количество не превышает 1 вес.%, предпочтительно оно не превышает 0,5 вес.%, более предпочтительно 0,3 вес.% в расчете на количество введенного сухого вещества.

Изобретение особенно подходит для предотвращения вкусовых изменений напитков и пищевых продуктов, содержащих значительные количества рибофлавина, выполняющего функцию фотоингибитора. Композиция по изобретению может особенно успешно использоваться в напитках и пищевых продуктах, содержащих по меньшей мере 10 мкг/кг (частей на миллиард, ppb) рибофлавина, более предпочтительно по меньшей мере 50 мкг/кг рибофлавина и наиболее предпочтительно по меньшей мере 100 мкг/кг рибофлавина.

Как отмечалось выше, светостойкие композиции по изобретению преимущественно содержат значительные количества производных пиразина. Обычно композицию по изобретению вводят в напитки или пищевые продукты в таком количестве, которое обеспечивает получение продукта, содержащего по меньшей мере 0,5 мг/кг, предпочтительно по меньшей мере 1 мг/кг, более предпочтительно по меньшей мере 3 мг/кг и наиболее предпочтительно по меньшей мере 10 мг/кг указанных выше производных пиразина. Согласно еще более предпочтительному варианту осуществления изобретения, солодовый напиток содержит по меньшей мере 0,5 мг/кг, предпочтительно по меньшей мере 1 мг/кг фруктозамина, выбранного из группы, состоящей из 2,5-дезоксифруктозамина, 2,6-дезоксифруктозамина, 2,5-фруктозамина, 2,6-фруктозамина и их смесей.

Преимущества светостойкой композиции по изобретению особенно выражены в том случае, если композиция используется для стабилизации напитков, разлитых в бутылки. Термин "напитки, разлитые в бутылки" относится к напиткам, разлитым в стеклянные контейнеры (например в бутылки, банки и т.п.), а также к напиткам, помещенным в светопроницаемые пластмассовые резервуары, такие как резервуары из полиэтилена (например, полиэтилен (PE), полиэтилентерефталат (PET) и/или полиэтиленнафталат

PEN); поликарбоната; ПВХ; и/или полипропилена. Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления светостойкую композицию по изобретению используют в качестве добавки, в особенности светостойкой добавки к напиткам, разлитым в зеленую, прозрачную (например, кремневую) или голубую стеклянную тару. Наиболее предпочтительно вводить добавки в напитки, разлитые в зеленую или прозрачную стеклянную тару.

Область настоящего изобретения включает применение светостойкой композиции в большом числе напитков, включающих пиво, безалкогольные напитки, ликеры, соки, молочные напитки и т.п. Согласно наиболее предпочтительному варианту осуществления, композиции по изобретению используют для предотвращения или уменьшения вызванных действием света изменений вкуса в солодовых напитках, таких как пиво, эль, солодовый алкогольный напиток, портер, смесь простого пива с лимонадом, и других, которые состоят или содержат ферментированные экстракты солода. Светостойкую композицию по изобретению особенно полезно использовать для улучшения светостойкости пива, более предпочтительно менее 15, наиболее предпочтительно менее 12. Подходящий способ определения значения окраски по ЕВС описан ниже.

В пивоварении хорошо известно, что воздействие на пивные напитки такие, как лагер, эль, портер, стаут и т.п. (которые также являются пивом) солнечного или искусственного света оказывает вредное влияние на органолептическое качество указанных напитков. Если говорить более конкретно, то известно, что воздействие света приводит к возникновению так называемого "скунсового" привкуса, который иногда также называют вкусом "солнечной порчи" или "световой порчи". Как правило, солнечная порча пива особенно сильно стимулируется светом с длиной волны 250-550 нм. В общем случае, чем короче длина волны, тем выше скорость появления вкуса световой порчи.

Предполагается, что возникновение вкуса солнечной порчи связано с действием летучих серосодержащих соединений. Такие серосодержащие соединения, по-видимому, образуются, по крайней мере частично, в результате реакции других серосодержащих соединений с фотохимически деградирующими компонентами хмеля, содержащимися в напитке. Чрезвычайно малые количества таких серосодержащих соединений достаточны для придания напитку вкуса солнечной порчи и перевода в форму менее приемлемую для потребителя (см., например, Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed., Vol. 4, pages 22-63, 1992, а также опубликованную заявку США 2002/0106422).

Предполагается, что фотохимическая реакция, приводящая к образованию серосодержащих соединений, вызывающих вкус солнечной порчи, связана с присутствием рибофлавина. Рибофлавин может выполнять функцию фотоинициатора и присутствует в пиве в значительных количествах. Рибофлавин попадает в пиво главным образом из солода. В меньшей степени хмель и действие дрожжей в ходе ферментации также могут вносить свой вклад в содержание рибофлавина в пиве (см., например, "Kinetics of Riboflavin Production by Brewers Yeast" by Tamer et al., 754-756 *Enzyme Microb. Technology*, 1988, vol. 10, December).

Для решения проблемы, связанной с солнечной порчей, было предложено уменьшить количество рибофлавина в пиве ("Sunstruck Flavour Formation in Beer" by Sakuma et al. *ASBC Journal*). Удаление рибофлавина может осуществляться разложением под действием актинического излучения (патенты США 3787587, 5582857 и 5811144). Количество рибофлавина, присутствующего в пиве, также может быть уменьшено обработкой пива адсорбентом на основе глины (патент США 6207208) или соферментацией в присутствии смеси дрожжей и *Leuconostoc mesenteroides* (патент США 6514542). Для удаления рибофлавина предложено использовать иммобилизованный рибофлавин-связывающий белок или добавлять его в напиток для инактивации рибофлавина (EP-A 0879878). Светостойкая композиция по изобретению особенно эффективна в предотвращении возникновения вкуса пива, связанного с солнечной порчей, особенно для пива, хранящегося в светопрозрачном резервуаре, в особенности в резервуаре, прозрачном для света с длиной волны в интервале 330-360 нм, особенно в резервуаре, прозрачном в отношении широкого светового спектра с длинами волн в интервале 320-400 нм.

Главным источником вкуса солнечной порчи является 3-метил-2-бутен-1-тиол (3-MBT). Значение порога ощущения этого вещества в воде составляет всего несколько нг/кг (ppt). Предполагается, что 3-MBT образуется по реакции между световозбужденным рибофлавином (большая часть которого происходит из солодового компонента) и горькими компонентами пива, изо- α -кислотами, которые главным образом происходят из хмеля. Действие светостойкой композиции по изобретению в эффективном количестве для ингибирования вкусовых изменений, вызванных действием света, становится очевидным в результате уменьшения скорости образования 3-MBT по меньшей мере на 30%, предпочтительно по меньшей мере на 50%, более предпочтительно по меньшей мере на 60%, еще более предпочтительно по меньшей мере на 70% и наиболее предпочтительно по меньшей мере на 80%. Подходящий способ определения уменьшения скорости образования MBT приведен в примерах.

Еще один объект настоящего изобретения относится к способу получения композиции, который может использоваться в качестве добавки для повышения стойкости напитков или пищевых продуктов к изменениям вкуса, вызванным действием света, причем указанный способ включает стадии обеспечения карамелизованным сырьем;

обесцвечивания сырья с увеличением индекса $A_{280/560}$ по меньшей мере на 100%.

Обесцвечивание карамелизованного сырья может проводиться любым способом, известным в данной области, позволяющим селективно выделять из сырья указанную выше светостойкую композицию, или обеспечивающим селективное удаление окрашивающих веществ, присутствующих в карамелизованном сырье, например, отбеливанием. Примеры подходящих способов выделения включают: обработку адсорбентом (например, сорбентами с обращенной фазой), фильтрацию и хроматографию. Согласно одному из вариантов осуществления способа по изобретению обесцвечивание достигается фильтрацией через один или несколько фильтров с отсечкой не более 30 кДа, предпочтительно не более 10 кДа, более предпочтительно не более 5 кДа и наиболее предпочтительно не более 1 кДа. Согласно другому варианту осуществления, обесцвечивание достигается адсорбцией окрашивающих веществ на сорбент с обращенной фазой, в особенности на алкиламещенный оксид кремния или катионообменную смолу. Согласно еще одному варианту осуществления, обесцвечивание достигается методом жидкостной хроматографии, предпочтительно хроматографии с обращенной фазой или катионообменной хроматографии.

После карамелизации карамелизованное сырье может содержать высокомолекулярные продукты, труднорастворимые в водных системах. Использовании материала, как такового, в напитках или пищевых продуктах, являющихся полупрозрачными по природе, может привести к нежелательному затуманиванию или помутнению. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способ по изобретению обеспечивает композиция, которая практически полностью растворяется в воде, то есть способ включает дополнительную стадию удаления и/или растворения нерастворимого материала, если это требуется для достижения указанной растворимости в воде. Нерастворимый материал можно растворять, например, с помощью ультразвука или добавлением растворителя.

В способе по изобретению оптимальное удаление или растворение нерастворимого материала предпочтительно проводить до обесцвечивания. Следует отметить, что изобретение также охватывает способ обесцвечивания и удаление нерастворимого материала осуществляются в одну стадию, например, фильтрацией.

Кроме этого, изобретение также включает способ, в котором сырье содержит карамель в смеси с одной или несколькими другими пивоварными добавками, например такими, как солод, соложенный ячмень, сироп. Особенно подходящими карамелями для способа по изобретению являются карамели, описанные в European Union Directive 95/45; Purity Criteria concerning Colours for use in Foodstuffs, а также в US Food Chemicals Codex IV. Соответственно, согласно очень предпочтительному варианту осуществления, карамелизованное сырье содержит по меньшей мере 50% по весу сухого вещества пивоварных добавок, включая по меньшей мере 5% карамели по весу сухого вещества. Более предпочтительное сырье содержит по меньшей мере 10%, еще более предпочтительно по меньшей мере 30% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 50% карамели на массу сухого вещества.

Карамель представляет собой сложную смесь соединений, некоторые из которых находятся в виде коллоидных агрегатов. Карамель получают нагреванием углеводов, как таковых, или в присутствии кислот, оснований и/или солей пищевой чистоты. Обычно карамель представляет собой темно-коричневую или черную жидкость или сухое вещество с запахом жженого сахара и до некоторой степени горьковатым вкусом. Карамель получают из коммерчески доступных питательных заменителей сахара пищевой чистоты, включающих фруктозу, декстрозу (глюкозу), инвертный сахар, сахарозу, лактозу, мелассу и/или гидролизаты крахмала и их фракции. В качестве кислот могут использоваться серная, сернистая, фосфорная, уксусная и лимонная кислоты пищевой чистоты, а подходящие основания включают гидроксиды аммония, натрия, калия и кальция. Используемые соли включают карбонат, бикарбонат, фосфат (одно- и двухосновный), сульфат и сульфит аммония, натрия, калия и кальция. Карамель растворима в воде.

Четыре отдельных класса карамели могут различаться реагентами, используемыми для их получения и специальными идентификационными тестами (см. European Union Directive 95/45 Purity Criteria concerning Colours for use in Foodstuffs, а также в US Food Chemicals Codex IV).

Класс I: плоская карамель, каустическая карамель; E 150a.

Карамели класса I получают нагреванием углеводов в присутствии или отсутствии кислот, оснований или солей, но в отсутствие аммониевых или сульфитных соединений.

Класс II: каустическая сульфитная карамель; E 150b. Карамели класса II получают нагреванием углеводов с основаниями или кислотами либо без них в присутствии сульфитных производных, но в отсутствие производных аммония.

Класс III: аммиачная карамель; E 150c. Карамели класса III получают нагреванием углеводов с кислотами или основаниями, либо без них, в присутствии производных аммония, но в отсутствие сульфитных производных.

Класс IV: сульфитно-аммиачная карамель; E 150d. Карамели класса IV получают нагреванием углеводов с кислотами или основаниями, либо без них, в присутствии как сульфитных, так и аммониевых производных.

Производные аммония, которые используют в карамелях класса III и IV, включают гидроксид аммония, карбонат аммония, бикарбонат аммония, фосфат аммония, сульфат аммония, сульфит аммония и

бисульфит аммония. Примерами сульфитных производных могут служить сернистая кислота, сульфиты калия, натрия и аммония, а также бисульфиты калия, натрия и аммония. В качестве технологических добавок в ходе приготовления могут использоваться противоспецификационные агенты пищевой чистоты.

Особенно подходящими исходными материалами для способа по изобретению из указанных выше классов карамелей являются аммиачная карамель и аммиачно-сульфитная карамель. Аммиачная карамель (класс III) представляет собой отличный исходный материал для получения светостойкой композиции по изобретению.

Стадия обесцвечивания по изобретению не приводит к значительному удалению или элиминации веществ, ингибирующих солнечную порчу, а обеспечивает лишь удаление или элиминацию веществ, поглощающих в видимой части спектра. Таким образом, обесцвечивание в значительной степени предохраняет абсорбционные характеристики обесцвеченного материала при длинах волн, связанных с появлением неприятного вкуса под действием света. Такое предохранение веществ блокирующих в основном УФ-излучение лучше всего отражается соотношением 280/560 ($A_{280/560}$). Такое соотношение используется в Европейских рекомендациях по чистоте карамели (95/45/EU) и обозначается, как коэффициент экстинкции. Аммиачно-сульфитная карамель специфицируется, как продукт, имеющий значение $A_{280/560}$ менее 50. Хотя такие указания для аммиачной карамели отсутствуют, как правило, она имеет значение $A_{280/560}$ менее 120. Композиция, полученная способом по изобретению, содержащая обесцвеченный карамелизованный углевод, обычно характеризуется значением $A_{280/560}$ более 200, предпочтительно более 250, более предпочтительно более 350, еще предпочтительнее выше 400, еще более предпочтительно выше 500 и наиболее предпочтительно выше 1000.

В соответствии с упомянутыми выше EU правилами карамель должна иметь интенсивность окраски 0,01-0,6 при длине волны 610 нм. В случае аммиачной карамели требуемое значение интенсивности окраски составляет 0,08-0,36. Описание способа определения интенсивности окраски приведено ниже. Интенсивность окраски карамельсодержащего сырья, используемого в способе по изобретению, предпочтительно превышает 0,01, более предпочтительно имеет значение выше 0,024 по весу сухого вещества. Согласно способу по изобретению интенсивность окраски сырья предпочтительно снижать по меньшей мере в 5 раз, более предпочтительно по меньшей мере в 10 раз и наиболее предпочтительно по меньшей мере в 20 раз в результате обесцвечивания.

Способ по изобретению обычно обеспечивает получение значительных выходов светостойкой композиции по изобретению. Обычно выход продукта в способе по изобретению составляет 5-90%, особенно 10-80%. Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления способа по изобретению, выход светостойкой композиции составляет по меньшей мере 20%.

Другой объект изобретения касается напитка или пищевого продукта, обладающего улучшенной стойкостью к изменению вкуса под воздействием света, причем напиток или пищевой продукт получают, или они могут быть получены способом, включающим введение светостойкой композиции по изобретению в напиток или пищевой продукт. В частности изобретение относится к такому напитку или пищевому продукту, который содержит по меньшей мере 0,5 мг/кг, предпочтительно по меньшей мере 1 мг/кг, более предпочтительно по меньшей мере 3 мг/кг и наиболее предпочтительно по меньшей мере 10 мг/кг производных пиразина, указанных выше. Согласно еще более предпочтительному варианту осуществления, напиток или пищевой продукт, получаемый способом по изобретению, содержит по меньшей мере 0,5 мг/кг, предпочтительно по меньшей мере 1 мг/кг фруктозамина, выбранного из группы, состоящей из 2,5-дезоксифруктозамина, 2,6-дезоксифруктозамина, 2,5-фруктозамина, 2,6-фруктозамина и их смесей.

Еще один объект изобретения относится к хмельсодержащему напитку, стойкому к вкусовым изменениям под действием света, причем такой хмельсодержащий напиток характеризуется значением окраски по EBC менее 25, предпочтительно менее 15, более предпочтительно менее 12, и содержанием упомянутых выше производных пиразина, выраженным в мг/кг, выше $0,1 \times$ значение окраски по EBC, более предпочтительно выше $1 \times$ значение окраски по EBC. Еще более предпочтительно, указанное содержание превышает $5 \times$ значение окраски по EBC, наиболее предпочтительно $10 \times$ значение окраски по EBC.

Предпочтительный хмельсодержащий напиток представляет собой напиток на основе ферментированной зерновой культуры. Более предпочтительный хмельсодержащий напиток представляет собой пиво, солодовый алкогольный напиток, портер, шанди или другой напиток, полученный из экстрактов хмеля или содержащий их. Еще более предпочтительный напиток представляет собой пиво, наиболее предпочтительно лагерное пиво. Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления, хмельсодержащий напиток имеет желтый или желтоватый цвет, т.е. ему не присущ коричневатый цвет, связанный с использованием значительных количеств окрашивающей карамели.

В результате добавления светостойкого количества композиции по изобретению, хмельсодержащий напиток будет содержать по меньшей мере 0,5 мг/кг, предпочтительно по меньшей мере 1 мг/кг, более предпочтительно по меньшей мере 3 мг/кг и наиболее предпочтительно по меньшей мере 10 мг/кг упомянутых выше производных пиразина. В соответствии с еще более предпочтительным воплощением, хмельсодержащий напиток содержит по меньшей мере 0,5 мг/кг, предпочтительно по меньшей мере 1 мг/кг фруктозамина, выбранного из группы, состоящей из 2,5-дезоксифруктозамина, 2,6-дезоксифрукто-

зазина, 2,5-фруктозазина, 2,6-фруктозазина и их смесей.

Как отмечалось выше, полезный результат светостойкой композиции по изобретению особенно заметен в светочувствительных продуктах, которые упакованы в тару прозрачную для света с длиной волны менее 500 нм, особенно менее 400 нм, например, изготовленную из зеленого, прозрачного и голубого стекла. В связи с этим, согласно предпочтительному варианту осуществления, хмельсодержащие напитки разливают в бутылки из зеленого, прозрачного или голубого стекла, в особенно из прозрачного или зеленого стекла.

Методы

Содержание сухих веществ

Содержание сухих веществ в материале определяли сушкой образца на носителе, представляющем собой чистый кварцевый песок, проходящий через сито № 40, но удерживающийся на сите № 60, после чего проводили дигерирование в хлористо-водородной кислоте, промывали для удаления кислоты, сушили и прокаливали. 30,0 г полученного песка точно взвешивали совместно с 1,5-2,0 г точно взвешенного материала и смесь сушили до постоянной массы при 60°C и пониженном давлении, равном 50 мм Hg (6,7 кПа). Регистрировали конечный вес смеси из песка и карамели или обесцвеченной карамели. Содержание сухих веществ в % рассчитывали по следующей формуле:

$$\% \text{ сухого вещества} = (W_F - W_S) / W_C \times 100$$

где W_F = конечный общий вес песка и карамели;

W_S = вес песка;

W_C = начальный вес добавленной карамели.

Интенсивность окраски

В целях настоящего описания, интенсивность окраски определенного материала определяли, как оптическую плотность 0,1% (вес./об.) раствора сухого вещества в воде, находящейся в 1 см кварцевой ячейки при 610 нм. При необходимости рН раствора устанавливали в интервале 4-7.

Методика

Количество материала, эквивалентное 100 мг сухих веществ, переносили в 100 мл мерную колбу, доводили до объема водой, перемешивали и центрифугировали в случае мутного раствора. Определяли оптическую плотность прозрачного раствора в 1 см кварцевой ячейки при 610 нм, используя подходящий спектрофотометр, предварительно стандартизированный с применением воды в качестве эталона. Интенсивность окраски рассчитывали по следующей формуле:

$$\text{Интенсивность окраски} = A_{610} / \% \text{ сухих веществ} \times 100$$

% сухого вещества определяли по методике, описанной в разделе «Содержание сухих веществ».

Классификация/оптическая плотность (логарифм коэффициента пропускания)

В целях настоящего описания логарифм коэффициента пропускания материала определяли как частное от деления оптической плотности 0,1% (вес./об.) раствора сухих веществ в воде при 280 нм на оптическую плотность того же раствора при 560 нм. При необходимости рН раствора устанавливали в интервале 4-7.

Методика

Количество материала, эквивалентное 100 мг сухих веществ, переносили в 100 мл мерную колбу с помощью воды, доводили до объема, перемешивали и центрифугировали в случае мутного раствора. 5,0 мл прозрачного раствора пипеткой переносили в 100 мл мерную колбу, доводили до объема водой и перемешивали. Определяли оптическую плотность 0,1% (вес./об.) раствора в 1 см ячейки при 560 нм и оптическую плотность раствора разбавленного в соотношении 1:20 (об/об) при 280 нм, используя подходящий спектрофотометр, предварительно стандартизированный с применением воды в качестве эталона. (Соответствующий спектрофотометр был снабжен монохроматором, обеспечивающим ширину полосы пропускания порядка 2 нм или менее, имеющим такое качество, что посторонняя световая характеристика составляла 0,5% или менее). При расчете коэффициента пропускания вначале умножали оптическую плотность при 280 нм на 20 (коэффициент разбавления), после чего произведение делили на оптическую плотность при 560 нм.

Окраска по ЕВС

Использовали метод, рекомендованный ЕВС (European Brewery Convention, Analytica, 1987), согласно которому коэффициент пропускания света измеряли при 430 нм в 1 см кварцевой кювете, используя воду в качестве эталона. Измеренное значение оптической плотности умножали на эмпирически выведенный коэффициент 25 и получали значение окраски в единицах цветности по ЕВС. $EBC = A_{430} \times 25$.

Примеры

Пример 1. Светостойкую композицию по изобретению получали из карамели (тип D35 ex Devolder S.A.-N.V.) по следующей методике: 20 г жидкой карамели (60-80 вес.% сухого вещества) растворяли в 200 мл дистиллированной воды и подвергали ультрафильтрации с использованием перемешиваемых ячеек Millipore Amicon® серия 8000 (модель 8400, 400 мл), снабженных Millipore® YM10 ультрафильтрационной мембраной из регенерированной целлюлозы (номинальная граничная молекулярная масса 10000; диаметр: 76 мм, кат. No. 13642).

150 мл собранного фильтрата пропускали через 70 г слоя 5×6,5 см C18-RP SPE (Supelco® LC-18), кондиционированного 50% (об./об.) смесью этанол/вода и перколированного перед использованием 200 мл дистиллированной воды. После элюирования через колонку пропускали 150 мл дистиллированной воды и собирали еще 50 мл продукта. Собранные фракции перед использованием сушили лиофилизацией.

Пример 2.

LC-PDA анализ осуществляли для идентификации веществ, которые, главным образом, ответственны за УФ-абсорбционные характеристики светостойкой композиции, описанной в примере 1.

Методология:

система Waters Alliance® 2690 HPLC с Waters®Diode матричным 996 детектором, сканирующим в области 21-00 нм, программное обеспечение Millennium 32;

колонка Prevail® Carbohydrate ES (5µm, 250 × 4,6 мм) от Alltech (каталожный номер 35101);

изократическая хроматография, время программы 40 мин, скорость потока 0,5 мл/мин;

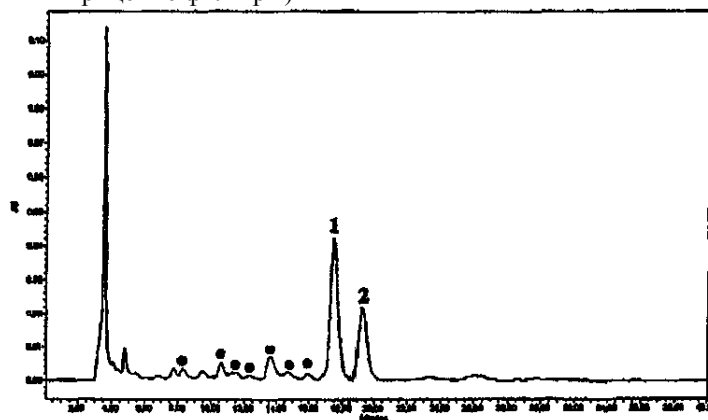
растворители: 75% ацетонитрила (Sigma-Aldrich, каталожный номер 34998), 25% (об./об.) водный раствор муравьиной кислоты (Milli-Q плюс вода с pH 3, установленным муравьиной кислотой (98-100%), ACS reagent ex Riedel-de Haen)

температура образца: 5°C;

температура колонки: 25°C;

дегазация: непрерывная.

Образцы разбавляли ацетонитрилом в соотношении 1:1 (об./об.) и фильтровали перед проведением анализа (PVDE 0,45 мкм шприцевые фильтры)



LC-PDA (275 нм) обесцвеченной карамели.

Отмеченные пики: 1: 2,6-дезоксифруктозазин и 2: 2,5-дезоксифруктозазин

Для определения точных масс компонентов 1 и 2, обесцвеченную карамель инжестировали на LC-electrospray-ToF-MS (с положительным дихроизмом), используя аналитическую колонку на основе аминов. Раствор, содержащий 70 мг/л полиамина в метаноле, использовали в качестве фиксированной массы (внутренний стандарт). Элементарная композиция для обоих соединений соответствовала формуле $C_{12}H_{21}N_2O_7 (= (M+H)^+)$.

Данные для 2,6-дезоксифруктозазина 1-[6-(2,3,4-тригидроксибутил)пиразин-2-ил]бутан-1,2,3,4-тетраол:

Найденная масса: 305,1353;

Расчетная масса: 305,1349;

Δ массы: 1,3 ч/млн;

Данные для 2,5-дезоксифруктозазина 1-[5-(2,3,4-тригидроксибутил)пиразин-2-ил]бутан-1,2,3,4-тетраол:

Найденная масса: 305,1346;

Расчетная масса: 305,1349;

Δ массы: -0,8 ч/млн;

Пример 3.

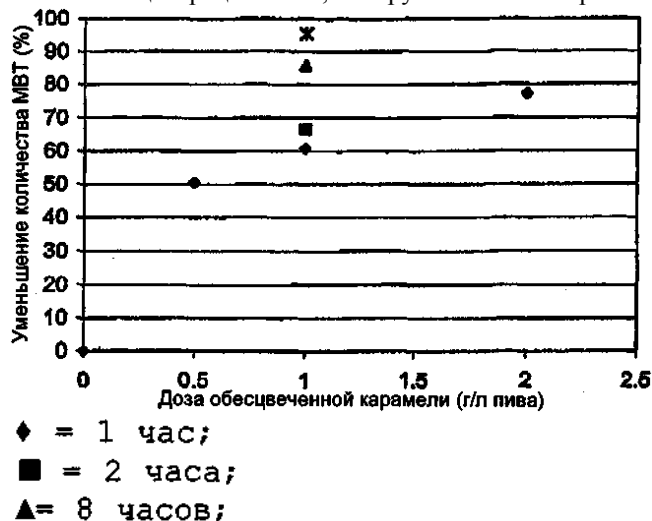
Светостойкие свойства композиции по изобретению на основе карамели оценивали добавлением светостойкой композиции, описанной в примере 1 в Heineken®pilsner (the Netherlands) в количестве 0,5, 1,0 и 2,0 г/л (в расчете на сухое вещество). Композицию добавляли в свежесваренное пиво, которое затем разливали в бутылки из зеленого стекла емкостью 300 мл (Heineken® export, BSN или Rexam бутылки 35,5 EB-5 GR). Розлив в бутылки осуществляли таким образом, чтобы минимизировать попадание атмосферного кислорода в пиво и свободное пространство в бутылки.

Бутылки, содержащие светостойкую композицию в указанных выше количествах, а также бутылку с

контрольным образцом подвергали воздействию искусственного солнечного света от ксеноновой лампы (Atlas Material Testing Technology). Световая доза составляла 2700 кДж/м² за 60 мин. Кроме этого, образцы, содержащие 1,0 г/л светостойкой композиции, освещали в указанных условиях в течение 2, 8 и даже 24 ч.

Концентрация MBT в образцах может быть определена методом, описанным Hughes с сотр. (Hughes P.S., Burke S. and Meacham A.E. (1997) "Aspects of the lightstruck character of beer". Institute of Brewing, Proceedings of the 6th Central and South Africa Section, pp. 123-128).

Проведенные анализы показали, что концентрация MBT в образцах, содержащих светостойкую композицию, значительно ниже концентрации MBT, обнаруженной в контрольном образце.



Из приведенного графика также следует, что эффективность светостойкой композиции по изобретению повышается с увеличением длительности воздействия света (см. зависимость % уменьшения образца с концентрацией 1,0 г/л от времени светового воздействия).

Влияние светостойкой композиции согласно примеру 1 на окраску указанных выше образцов определяли измерением значения окраски по ЕВС и адсорбционного отношения $A_{280/560}$ с использованием описанного выше метода. Кроме этого, аналогичные параметры анализировали для образцов пива, содержащих исходный карамельный материал (оригинальная карамель) примера 1 вместо обработанной (обесцвеченной) карамели. Были получены следующие результаты:

Окраска по ЕВС (430 нм)

Доза (г/л)	Исходная карамель	Обесцвеченная карамель	ΔЕВС исходная карамель	ΔЕВС обесцвеченная Карамель
0	7,3	6,4*	-	-
0,5	27,6	7,7	20,4	1,3
1	47,1	8,9	39,8	2,5
2	81,2	11,5	73,9	5,1

* Различие между недозированным пивом, связанное с различием между партиями.

Соотношение поглощения $A_{280/560}$

Тип карамели	Исходная карамель		Обесцвеченная карамель	
	$A_{280/560}$	Интенсивность окраски (610)	$A_{280/560}$	Интенсивность окраски (610)
А	40	0,122	1941	0,002
В	38	0,083	1043	0,005
С	27	0,228	568	0,003

Карамель А: окраска карамели № 300 ex D.D. Williamson

Карамель В: окраска карамели № 310 ex D.D. Williamson

Карамель С: Тип D35 ex Devolder S.A.-N.V.

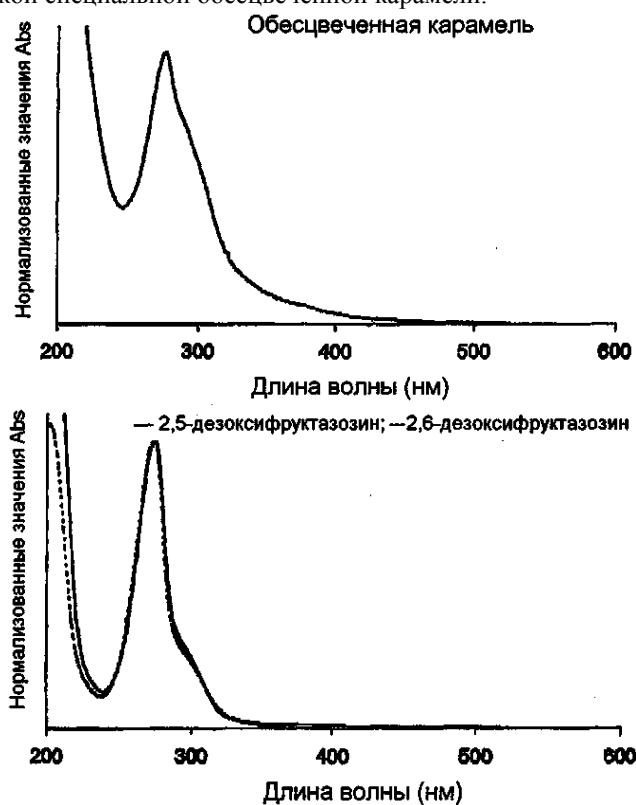
Пример 5.

Адсорбционные характеристики светостойкой композиции согласно примеру 1 сравнивали с соответствующими характеристиками 2-х компонентов (2,5- и 2,6-дезоксифруктозазинов), которые, как предполагается, главным образом ответственны за УФ-поглощающие свойства указанной композиции при длине волны около 280 нм (см. пример 2).

Образцы готовили следующим образом: количество материала, эквивалентное 100 мг сухого вещества, переносили в 100 мл мерную колбу с помощью воды, после чего смесь доводили до объема, перемешивали и подвергали центрифугированию, в случае образования мутного раствора. После этого 5,0 мл прозрачного раствора переносили с помощью пипетки в 100 мл мерную колбу, раствор доводили до нужного объема с помощью воды и перемешивали.

Оптическое поглощение полученных образцов измеряли в 1-см кварцевой кювете при длине волны 280 нм с использованием подходящего спектрофотометра, который предварительно калибровали с использованием воды в качестве стандарта. Соответствующий спектрофотометр был снабжен монохроматором, обеспечивающим ширину полосы пропускания 2 нм или менее и обладал таким качеством, что рассеянное световое излучение составляло 0,5% или менее.

Кривые поглощения образцов 2,6-дезоксифруктозазина, 2,5-дезоксифруктозазина и обесцвеченной карамели получали следующим образом. Спектры нормализовали по наивысшему значению адсорбции в диапазоне 250-300 нм (фигуры). Из результатов, полученных в примере 2 и данных по УФ-поглощению, может быть подсчитано, что упомянутые дезоксифруктозазины обеспечивают 40% УФ-поглощения при длине волны 280 нм в такой специальной обесцвеченной карамели.



Пример 6. Известно, что молоко подвержено нежелательным изменениям вкуса при воздействии света, в особенности солнечного света. В результате такого воздействия образуются такие продукты окисления молочных липидов, как пентаналь и гексаналь, а также диметилсульфид. Были проведены эксперименты для определения влияния светостойких композиций по изобретению на возникновение неприятного запаха молока, вызванного действием света.

Три образца молока объемом 14 мл готовили в двух экземплярах в 20 мл SPME (твердофазная микроэкстракция) ампулах (с плоским дном (23×75мм), свободное пространство которых герметизировали силиконом футерованным РТЭЕ (каталожный номер 27199 и 27300) ex Supelco®), проводя операции в защитной камере с перчатками в атмосфере диоксида углерода при плотной герметизации системы.

Образцы А и С: молоко без добавок.

Образец В: молоко, содержащее 1 г/л светостойкой композиции, описанного в примере 1.

Образцы А завертывали в алюминиевую фольгу и помещали в солнцезащитный бокс совместно с другими образцами и в течение 30 мин освещали ксеноновой лампой, используемой в примере 3. Использовали световую дозу 1350 кДж/м². После освещения образцы анализировали методом SPME-GC-

MS.

Полученные результаты показали, что все образцы молока содержат диметилсульфид. В образцах В и С регистрировалась пониженная концентрация диметилсульфида после освещения по сравнению с образцами А и наблюдалось значительное повышение концентрации диметилдисульфида. Увеличение содержания диметилдисульфида в образце С оказалось значительно более высоким, чем в образце В. Диметилдисульфид представляет собой вещество с особенно отвратительным и сильным запахом.

Пример 7. Проводились эксперименты для определения светостойких свойств фруктозазинов в пиве.

Уменьшение образования МВТ с помощью синтетического 2,5-дезоксифруктозазина

2,5-Дезоксифруктозазин, синтезированный из глюкозамина, растворяли в Heineken® лагерном пиве Heineken® (0,5 г/л) и образцы, помещенные в прозрачные стеклянные ампулы (40 мл (28×98 мм) со съемной навинчивающейся крышкой (фенольная крышка, РТТЕ/силиконовая мембрана) каталожный номер 27089-U ex Supelco®), освещали в течение 12 мин. Анализ всех образцов сопровождался тестированием холостых проб. Образцы анализировали на предмет образования МВТ. Было установлено, что добавление синтетического 2,5-дезоксифруктозазина в количестве 0,5 г/л обеспечивает 70% понижение образования МВТ.

Уменьшение образования МВТ с помощью выделенных 2,6- и 2,5-дезоксифруктозазинов

2,6- и 2,5-дезоксифруктозазины выделяли из ферментированной обесцвеченной карамели методом препаративной жидкостной хроматографии на Waters®Delta 600 полупрепаративной HPLC системе, снабженной Waters®Diode матричным 996 детектором, при сканировании в интервале 210-400 нм.

Подробное описание аналитической колонки: колонка с преобладанием углевода ES (9 мкм, 300 × 20 мм) от Alltech® (каталожный номер: 35215). Композиция подвижной фазы: 75% ацетонитрила (Sigma-Aldrich®, каталожный номер: 34998), 25% водного раствора муравьиной кислоты (Milli-Q плюс вода с pH 3, установленным с помощью муравьиной кислоты (98-100%), ACS реагент ex Riedel-de Haen) изократический режим со скоростью потока 10 мл/мин (время прогона 40 мин). Температура образца: 25°C. Температура колонки: 25°C.

Образцы готовили разбавлением ферментированной обесцвеченной карамели ацетонитрилом в соотношении 1:1 (об./об.) после чего фильтровали (PVDE 0,45 μМ шприцевые фильтры) перед проведением анализа. Из собранных фракций выпаривали растворитель (роторный испаритель) и остаток лиофилизировали с получением 7,5% фракции, содержащей 2,6-дезоксифруктозазин и 4% фракции, содержащей 2,5-дезоксифруктозазин. Выделенные фракции содержали незначительные количества примесей.

Оба изолята в количестве 250 мг/л вводили в пиво Heineken®, содержащееся в прозрачных стеклянных ампулах, и препараты освещали в течение 12 мин. Установлено, что оба продукта уменьшают образование МВТ примерно на 60%.

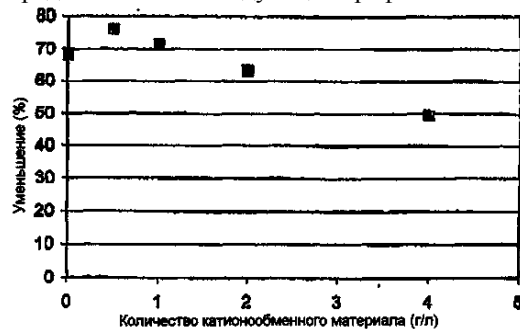
Уменьшение образования МВТ с помощью синтетического 2,5-фруктозазина

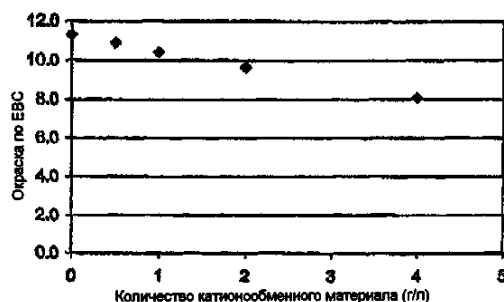
2,5-фруктозазин ex Sigma-Aldrich добавляли в пиво Heineken® в количестве 0,5 г/л. Образцы, содержащиеся в прозрачных стеклянных ампулах, освещали в течение 12 мин. Было установлено, что добавление фруктозазина приводит к уменьшению образования МВТ примерно на 70%.

Пример 8.

Катионообменную смолу (Sigma-Aldrich, Dowex® 50WX4-400 с высокой степень катионного обмена) переводили в H⁺ форму с помощью 1M раствора HCl и тщательно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных жидкостей. К 10 мл растворов, содержащих 5 г лиофилизированной обесцвеченной карамели, полученной согласно примеру 1, добавляли 0, 0,5, 1,0, 2,0 и 4,0 г катионообменного материала. Полученные смеси встряхивали в течение ночи и фильтровали. Фильтрат лиофилизировали и сухой материал добавляли в количестве 1 г/л в 300 г пива Heineken, разлитого в зеленые бутылки Heineken, которые освещали в течение 60 мин. Определяли интенсивность окраски образцов пива по EBC, а также уменьшение образования МВТ относительно контрольного образца, с использованием МВТ анализа, описанного в примере 3.

Полученные результаты представлены на следующих графиках.





Полученные результаты показывают, что катионообменный материал может использоваться для (дополнительного) обесцвечивания карамели, однако при этом сохраняется значительная часть УФ-абсорбционной способности.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Содержащая карамелизованный углевод композиция для повышения устойчивости съедобных продуктов или напитков к изменению вкуса под воздействием света, которая, при растворении в воде при концентрации раствора по сухому веществу 0,1 вес.%, имеет:

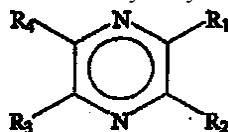
i) поглощение при 280 нм (A_{280}) выше 0,01, предпочтительно выше 0,05 и

ii) коэффициент поглощения $A_{280/560}$ по меньшей мере 200, предпочтительно по меньшей мере 250, при этом указанная композиция содержит по меньшей мере 10% карамелизованного углевода по сухому веществу.

2. Композиция по п.1, которая содержит по меньшей мере 20% карамелизованного углевода по сухому веществу.

3. Композиция по п.2, которая содержит по меньшей мере 0,5%, предпочтительно по меньшей мере 1,0 вес.% N-гетероциклических веществ.

4. Композиция по п.3, которая содержит в качестве N-гетероциклических веществ по меньшей мере 0,5%, предпочтительно по меньшей мере 1 вес.% по сухому веществу производных пиразина формулы



в которой R_1 - R_4 , независимо друг от друга, представляют собой водород; гидроксигидрокарбильный остаток, сложный эфир гидроксигидрокарбильного остатка или простой эфир гидроксигидрокарбильного остатка и по меньшей мере один из радикалов R_1 - R_4 представляет собой гидроксигидрокарбильный остаток, его сложный или простой эфир.

5. Композиция по п.4, в которой гидроксигидрокарбильный остаток содержит 1-10 углеродных атомов.

6. Композиция по п.4 или 5, в которой производное пиразина содержит по меньшей мере два гидроксигидрокарбильных остатка.

7. Композиция по п.4, в которой указанные производные пиразина включают по меньшей мере 0,1%, предпочтительно по меньшей мере 0,3% фруктозамина, выбранного из группы, состоящей из 2,5-дезоксифруктозамина, 2,6-дезоксифруктозамина, 2,5-фруктозамина, 2,6-фруктозамина и их смесей по сухому весу.

8. Композиция по любому предшествующему пункту, которая полностью растворима в воде при концентрации сухих веществ по меньшей мере 0,01 вес.%.

9. Композиция по любому предшествующему пункту, в которой менее 30% компонентов по сухому веществу имеют молекулярную массу более 30 кДа.

10. Композиция по любому предшествующему пункту, в которой интенсивность окраски композиции при 610 нм не превышает 0,024, предпочтительно не превышает 0,01.

11. Композиция по любому предшествующему пункту, имеющая содержание сухих веществ по меньшей мере 10 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 20 вес.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 30 вес.%.

12. Композиция по любому предшествующему пункту, в которой общее содержание азота в композиции, определенное согласно методу определения азота по Кьельдалю, Method II (FNP 5), составляет менее 20% по сухому весу, предпочтительно 0,1-0,15% по сухому весу.

13. Применение композиции по любому из пп.1-12 в качестве добавки, предотвращающей или уменьшающей вызванные воздействием света изменения вкуса напитков или съедобных продуктов.

14. Применение по п.13 для предотвращения или уменьшения вызванных воздействием света изменений вкуса пива, предпочтительно пива, имеющего значение окраски по ЕВС менее 25, предпочтительно менее 15.

15. Способ производства напитка или съедобного продукта, стойкого к вызванным воздействием света изменениям вкуса, заключающийся во введении в напиток или пищевой продукт композиции по любому из пп.1-12.

16. Способ по п.15, в котором композицию вводят в напиток или пищевой продукт в количестве 0,01-1 вес.%, предпочтительно 0,02-0,3 вес.% в расчете на количество введенного сухого вещества.

17. Способ по п.15 или 16, в котором композицию вводят в разлитый в бутылки напиток, предпочтительно в напиток, разлитый в бутылки из зеленого, прозрачного или голубого стекла.

18. Способ по любому из пп.15-17, заключающийся во введении композиции в пиво, предпочтительно в пиво со значением окраски по ЕВС менее 25, предпочтительно менее 15.

19. Способ производства композиции по любому из пп.1-12, предусматривающий стадии обеспечения сырья, содержащего карамелизованный углевод;

обесцвечивания указанного сырья с целью увеличения его фактора $A_{280/560}$ по меньшей мере на 100%.

20. Способ по п.19, в котором указанное сырье подвергают фильтрации.

21. Способ по п.19 или 20, в котором указанное сырье содержит по меньшей мере 50 вес.% пивоварных добавок по сухому веществу, включая по меньшей мере 5% карамели по сухому веществу.

22. Способ по п.21, в котором сырье содержит по меньшей мере 10%, предпочтительно по меньшей мере 30% карамели по сухому веществу.

23. Способ по п.22, в котором карамель представляет собой аммиачную карамель, сульфитную аммиачную карамель или их смесь.

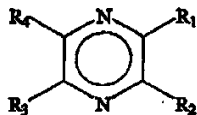
24. Способ по любому из пп.19-23, в котором интенсивность окраски, определенная методом ЕВС (по Европейской пивоваренной конвенции), при 610 нм превышает 0,01, предпочтительно превышает 0,024.

25. Способ по любому из пп.19-23, в котором интенсивность окраски сырья в результате обесцвечивания уменьшается по меньшей мере в 10 раз.

26. Способ по п.20, в котором выход сырья после стадии фильтрации составляет 5-90%, предпочтительно 10-80%.

27. Напиток и пищевой продукт, стойкий к изменениям вкуса, вызванным действием света, полученный способом по любому из пп.15-18.

28. Хмельсодержащий напиток, стойкий к вызванным воздействием света изменениям вкуса и полученный способом по любому из пп.15-18, который имеет значение окраски по ЕВС менее 25, предпочтительно менее 15, и выраженное в мг/кг содержание производных пиразина нижеприведенной формулы выше $0,1 \times$ значение окраски по ЕВС



где R_1 - R_4 , независимо друг от друга, представляют собой водород; гидроксигидрокарбильный остаток, сложный эфир гидроксигидрокарбильного остатка или простой эфир гидроксигидрокарбильного остатка; и по меньшей мере один из радикалов R_1 - R_4 представляет собой гидроксигидрокарбильный остаток, его сложный или простой эфир.

29. Напиток по п.28, который содержит по меньшей мере 0,5 мг/кг, предпочтительно по меньшей мере 1 мг/кг указанных производных пиразина.

30. Напиток по п.29, в котором гидроксигидрокарбильный остаток содержит 1-10 углеродных атомов.

31. Напиток по п.29 или 30, в котором гидроксигидрокарбильный остаток включает по меньшей мере две гидроксильных группы.

32. Напиток по любому из пп.29-31, в котором производное пиразина содержит по меньшей мере два гидроксигидрокарбильных остатка.

33. Напиток по любому из пп.29-32, который содержит по меньшей мере 0,5 мг/кг, предпочтительно по меньшей мере 1 мг/кг фруктозамина, выбранного из группы, состоящей из 2,5-дезоксифруктозамина, 2,6-дезоксифруктозамина, 2,5-фруктозамина, 2,6-фруктозамина и их смесей.

