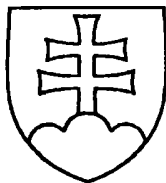


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

199-94

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. 6:

**A 23 L 2/70,
A 23 L 2/52**

(22) Dátum podania: 18.02.94

(31) Číslo prioritnej prihlášky: P 43 05 345.9-41

(32) Dátum priority: 20.02.93

(33) Krajina priority: DE

(43) Dátum zverejnenia: 12.01.95

(86) Číslo PCT:

(71) Prihlasovateľ: Eckes AG, Nieder-Olm, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Wiesenberger Alfred, Wiesbaden, DE;
Kolb Erich Dr., Nieder Olm, DE;
Haug Martin Dr., Schornsheim, DE;
Gürster Dietmar, Nieder Olm, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Nealkoholický nápoj so zníženým obsahom zlúčenín spôsobujúcich chybné senzorické zafarbenie

(57) Anotácia:
Nealkoholický nápoj so zlepšenou stabilitou pri skladovaní pri zachovaní ostatných vlastností a obsahových látok nápoja obsahuje 20 až 100 % hmotnostných rastlinnej šťavy, hodnota pH je v rozmedzí 2,8 až 5,2, celkový extrakt je v rozmedzí 2 až 16 g/100 g a pomer celkového extraktu, vyjadreného v g/100g, k celkovým kyselinám, vyjadreným ako g/100g kyseliny citrónovej predstavuje 5 až 50. V nápoji po skladovaní počas 12 mesiacov pri teplote 20°C nepresiahne obsah 1,2 mg/l voľných hydroškoricových kyselín a 0,2 mg/l jednoduchých vinylfenolov, počítané ako p-vinylguajakol. Okrem toho sa vynález týka spôsobu výroby takýchto nápojov, pri ktorom sa zlúčeniny, spôsobujúce pri skladovaní vadné senzorické zafarbenie, selektívne odstránia pomocou vhodných deliacich postupov a/alebo sa selektívne premenia pomocou enzýmov a/alebo mikroorganizmov a/alebo prísad. Rovnako sa riešenie týka zodpovedajúcich prísad a baliacich materiálov.

NEALKOHOLICKÝ NÁPOJ SO ZNÍŽENÝM OBSAHOM ZLÚČENÍN, SPÔSOBUJÚCICH VADNÉ SENZORICKÉ ZAFARBENIE

Oblasť techniky

Vynález sa týka nealkoholických nápojov, ktoré majú vadné senzorické zafarbenie. Produkty teda disponujú zlepšenou senzorickou stabilitou pri skladovaní pri teplote miestnosti (asi 20°C), pričom ich ostatné pôvodné prvotné a hodnotu určujúce súčasti zostávajú nezmenené. Okrem toho sa vynález týka spôsobu výroby takýchto nápojov, zodpovedajúcich prísad a baliacich materiálov.

Doterajší stav techniky

Z literatúry (Berlitz, Grosch: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer Verlag 1992, Str. 197, 198, 307, 308, 318, 351, 351; Schobinger: Handbuch der Lebensmitteltechnologie, Frucht- und Gemüsesäfte, Verlag Eugen Ulmer 1987, str. 348, 349, 386; Schormüller: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. Obst, Gemüse, Kartoffeln, Pilze, Springer Verlag 1986, str. 205-207) je známe, že pri výrobe a skladovaní nápojov z ich prírodných obsahových látok môžu vzniknúť komponenty, ktoré znižujú senzorickú kvalitu týchto produktov, okrem iného v závislosti na dobe skladovania, teplote skladovania a obalových prostriedkoch. Takéto komponenty sa v odbornej reči zhrňujú pod výrazom "off-flavour komponenty", čo je možné v slovenčine vyjadriť ako komponenty s vadným senzorickým zafarbením.

Pod pojmom nežiadúce komponenty v zmysle predloženého vynálezu je možné rozumieť tak vlastné čuchové alebo chuťové aktívne zlúčeniny (off-flavour) ako i tiež rovnako ich senzoricky neaktívne predstupne (tiež inak nazývané prekurzory).

Pre nápoje je výskyt vadného senzorického zafarbenia popísaný

obzvlášť často u alkoholických produktov, ako je víno a pivo. Vzhľadom k tomu, že sa tieto produkty získavajú mikrobiálnymi procesmi, má tu najväčší význam mikrobiálne vznikajúce chybné senzorické zafarbenie. Tiež tu hrajú rolu oxidatívne zmeny, spôsobované kyslíkom.

Pri nealkoholických nápojoch, pri ktorých sa vykonáva pre vylúčenie mikrobiálneho skazenia spravidla bezprostredne po získaní tepelná inaktivácia organizmov a natívnych enzýmov, má obzvlášť význam tvorba vadného senzorického zafarbenia pri skladovaní pri vyšších teplotách. Oxidatívne procesy sa spravidla úspešne vylúčia odstránením kyslíka pri výrobe a plnení nápojov. Pri procesoch behom skladovania sa jedná preto väčšinou o hydrolytické reakcie (štiepenie molekúl za prijímania vody) a kondenzačné reakcie (polymerácie jednoduchších molekúl na komplexné), pričom ako štiepne produkty, to znamená takpovediac len ako vedľajšie komponenty, vznikajú čuchové a chuťové zlúčeniny väčšinou s nepatrnou molekulovou hmotnosťou.

Niektoré príkladné cesty vzniku, prípadne tvorby vadného senzorického zafarbenia pri skladovaní nealkoholických nápojov sú zahrnuté v nasledujúcom prehľade:

Predstupeň	reakcia	riadiaca komponenta reakcie	zlúčeniny spôsobujúce vadné senzor. zafarbenie
cukor	neenzymatické	furfural	2,5-dimetyl-
kys. askorbová	hnednutie	hydroxymetyl-	4-hydroxy-3-
aminokyseliny	(Mailard. reakcia, kondenzácia)	furfural	(-2H)-furanón
kys. ferulová	oxidatívna	p-vinylguajakol	p-vinylguajakol
kys. hydroxyškoricové	dekarboxylácia		
limonen	hydroxylácia, oxidácia	a-terpineol, carvon, carveol	mentadienoly
linalool			

Pod senzorickým ovplyvnením sa rozumie jednak ovplyvnenie v oblasti vône alebo zápachu, jednak v oblasti chuti a farby daného nápoja.

Zatiaľ čo senzoricky sa zmeny môžu zistiť pomocou zodpovedajúcich skúšobných postupov, sú off-flavour komponenty charakterizované iba čiastkovo, ale ešte nie vo svojom celku. Pri ich odstraňovaní z nápojov sa predtým postupovalo empiricky tak, že sa napríklad zvolil na základe svojho senzorického efektu vhodný pivničný prostriedok pre spracovanie, pričom na eventuálne

ovplyvnenie ostatných znakov nápoja sa nebral prakticky žiadny zreteľ. S objavením analytickej chémie sa orientovalo predovšetkým na jednoducho zistiteľné riadiace substancie, ako je napríklad hydroxymetylfurfural alebo fenolické zlúčeniny. Až s objavením chromatografických metód koncom šesťdesiatych rokov bolo umožnené pozorovanie jednotlivých zlúčenín, spojené s objasnením reakčných mechanizmov. Tieto novšie analytické metódy predstavujú základ pre cielené objavovanie nápojov so zlepšenou stabilitou pri skladovaní, ktoré sú tiež obsahom tohto vynálezu. Len s použitím týchto techník sa môže odstránenie zlúčenín, spôsobujúcich vadné senzorické zafarbenie, vykonávať selektívne, to znamená bez ovplyvnenia iných vlastností nápoja.

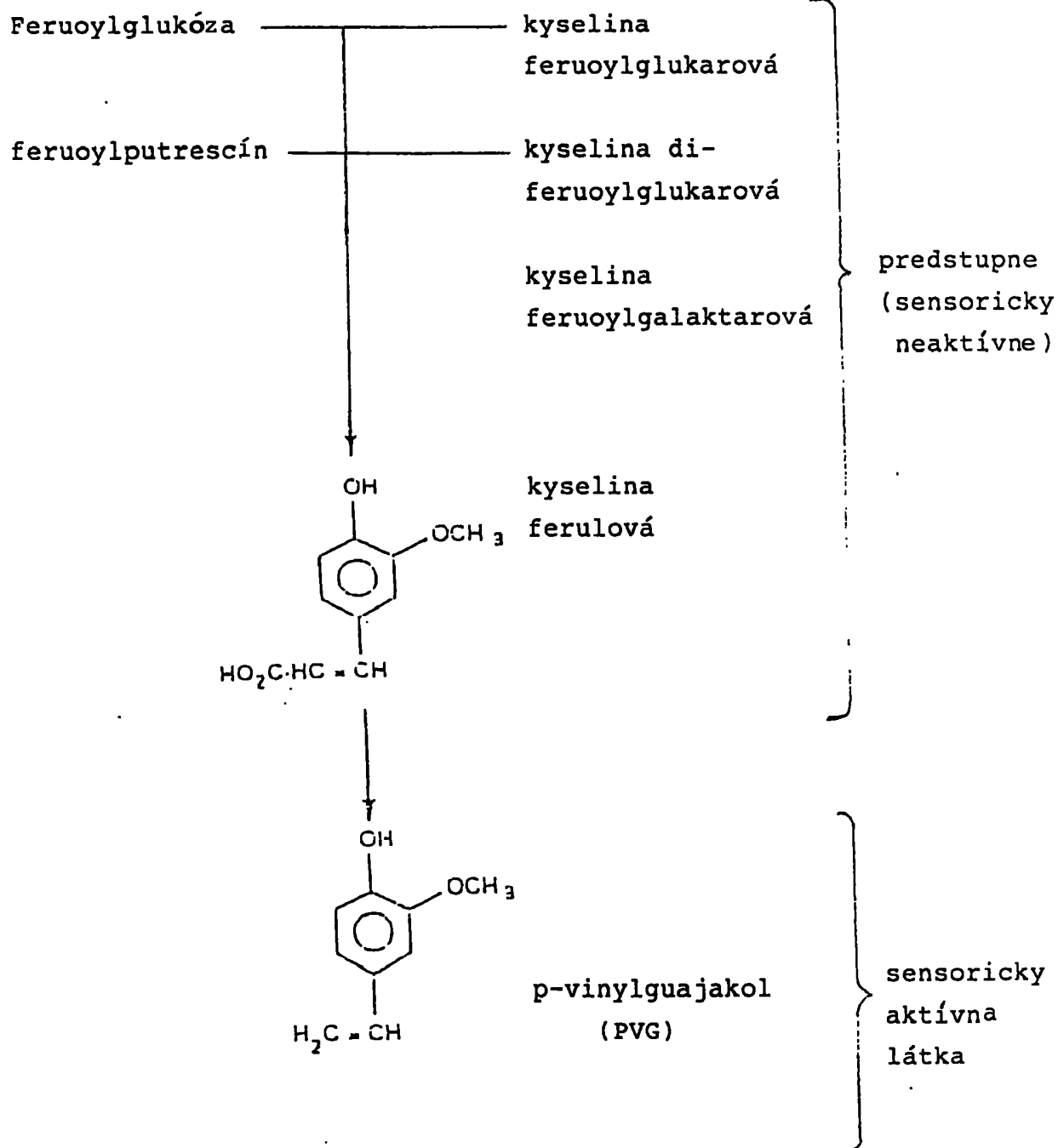
Jedna z podstatných reakcií, ktoré vedú ku tvorbe "off-flavour" v šťavách, je napríklad Maillardova reakcia. Ďalšia známa reakcia je vznik p-vinylguajakolu, takisto "off-flavour" z kyseliny ferulovej, ktorá je napríklad prítomná ako predstupeň v citrusových šťavách. Spoločné pre tieto reakcie je, že sa tepelným pôsobením, ktoré sa používa pri obvyklom spracovaní nápojov pre zvýšenie trvanlivosti, ich priebeh urýchľuje. Ďalej prebiehajú tiež pri skladovaní v závislosti na teplote skladovania a tiež na dobe skladovania.

Aj pri zachovaní konvenčných a zároveň bezpečných tepelných postupov pre zvýšenie trvanlivosti a zvyklostí pri skladovaní pri teplote miestnosti, obvyklých pre plnené nápoje, obsahujúce ovocné šťavy, je potrebné prakticky vždy počítať s prírastkom "off-flavour" komponentov, čo súčasne predstavuje znižovanie kvality produktov.

Tvorba vadného senzorického zafarbenia počas skladovania pri teplote miestnosti je vo svojom rozsahu rozhodujúcim spôsobom ovplyvňovaná obsahom rastlinného surového materiálu, pomerom extrakt/kyselina a hodnotou pH nápoja. Toto zníženie kvality, ktoré sa môže sledovať cez chemické parametre a senzorickými skúškami, vedie k nápojom, ktoré sa vyznačujú zvýšeným obsahom napríklad p-vinylguajakolu, hydroxymetylfurfuralu a a-terpineolu.

V porovnaní s čerstvo vyrobenými alebo alebo pri nízkych teplotách skladovanými produktami, vedie toto k podstatnému ovplyvneniu senzoričky, ktoré je tiež označované ako takzvané "skladovacie senzoričné zafarbenie".

Senzoričky inaktívne predstupne pre tvorbu senzoričky aktívnych, negatívnych zlúčenín, sú prítomné vo všetkých rastlinných materiáloch. Jedná sa tu napríklad o hydroxyškoricové kyseliny. Pod výrazom hydroxyškoricové kyseliny sa rozumejú zlúčeniny kyseliny kávovej, kyseliny ferulovej, kyseliny kumarovej a kyseliny sinapovej, nachádzajúce sa ubiquitárne v rastlinných materiáloch. Vždy podľa druhu rastliny sa vyskytujú jednotlivé hydroxyškoricové kyseliny navzájom v rôznych pomeroch. Prevažná časť hydroxyškoricových kyselín sa v čerstvých rastlinných materiáloch nachádza prevažne esterovo viazaná. Počas skladovania nápojov na rastlinnej báze, napríklad pri teplote miestnosti, sa hydrolytickými postupmi najprv uvoľňujú kyseliny zo svojich esterov. Tieto vždy ešte senzoričky inaktívne zlúčeniny sa potom odbúravajú na jednoduché fenolické zlúčeniny. Pod týmito jednoduchými fenolickými zlúčeninami sa, vždy podľa zodpovedajúcej hydroxyškoricovej kyseliny rozumejú: p-vinylguajakol (PVG), (2-metoxi-4-vinylfenol), 2-hydroxy-4-vinyl-fenol, 4-vinylfenol a 1,2-metoxi-4-vinylfenol. Tieto jednoduché vinylfenoly sú na rozdiel od hydroxyškoricových kyselín senzoričky veľmi aktívne a sú uznávané ako senzoričky závadné zafarbenie v skladovaných nealkoholických nápojoch. Príkladná reakčná cesta v prípade kyseliny ferulovej sa môže znázorniť pomocou nasledujúcej reakčnej schémy:



Nápoje, ktoré by naproti tomu pri skladovacích podmienkach, obvyklých pre tieto produkty, mali po skladovaní po dobu 12 mesiacov pri teplote 20⁰C znížený obsah zlúčenín, spôsobujúcich vadné senzorické zafarbenie, zatiaľ čo by ich ostatné obsahové látky a súčasti rozhodne pre ich hodnotu zostali prakticky celkom nezmenené, neboli ešte doteraz popísané.

Až pomocou vysokotlakovej kvapalinovej chromatografie (HPLC) mohli byť malé množstvá voľných hydroxyškoricových kyselín v rastlinných materiáloch kvantitatívne stanovené, čím bolo umožnené poznanie ich úlohy pri tvorbe "off-flavour". V niekoľkých prácach popisujú Nagy a Rouseff rolu kyseliny ferulovej ako predstupňa pre vznik "off-flavour" komponenty p-vinylguajakolu v pomarančovej šťave, skladovanej pri vyšších teplotách. Metódy stanovenia pre viazanú a voľnú kyselinu ferulovú a pre p-vinylguajakol sú tu uvedené. V závislosti od doby skladovania a na teplote skladovania boli nájdené pribúdajúce hodnoty pre voľnú kyselinu ferulovú a pre p-vinylguajakol. Tiež bolo týmito autormi pozorované zhoršenie senzoriky pri zodpovedajúcom skladovaní. Súhrnne je možné poukázať s ohľadom na výsledky práce Nagyho a Rouseffa na nasledujúce zverejnenie: Off-Flavours in Foods and Beverages, Developments in Food Science, G. Charalambous ed.; str. 211-227, Off-Flavour Development in Citrus Juice Products; R.L.Rouseff, S.Nagy, M. Naim, U.Zahavi. Elsevier Science Publishers B.V.Amsterdam, 1992.

V uvedených zverejneniach sa však nezaoberajú možnosťou odstraňovať hydroxyškoricové kyseliny ako predstupeň pre tvorbu senzoricky negatívnych jednoduchých fenolov. Uvažované je naproti tomu s možným prídavkom síru obsahujúcich aminokyselín pre zamedzenie tvorby hydroxymetylfurfuralu a p-vinylguajakolu (J. Agric. Food Chem. 41/1993/, 1355-1361). V patentovom spise US č. 5 126 153 sú popísané metódy spracovania produktov cysteínom pre zamedzenie hnednutia. US patent č. 5 171 597 popisuje použitie glutamínu a glutationu pre konzerváciu nápojov, obzvlášť piva.

Pokusy však ukázali, že prídavky síru obsahujúcich aminokyselín, popísané v literatúre ako prostriedky pre potlačenie tvorby hydroxymetylfurfuralu a p-vinylguajakolu, skôr samé vedú k vadnému senzorickému zafarbeniu v šťave, pretože tieto aminokyseliny majú nepríjemné sírovodíkové vedľajšie zafarbenie. Odstránením vadného senzorického zafarbenia, navrhovaným podľa predloženého vynálezu, v kombinácii s prídavkom síru obsahujúcich aminokyselín, sa môže výskyt tohto sírovodíkového tónu odstrániť, čím sa až teraz otvára možnosť získania senzoricky akceptovateľných produktov. Pokusy ďalej ukázali, že potom tiež pri nasledujúcom skladovaní pri teplote miestnosti môže byť zreteľne potlačená tvorba hydroxymetylfurfuralu.

Samotný prídavok síru obsahujúcich aminokyselín, ako je popísané v literatúre, nie je pre zlepšenie senzorickej stability pri skladovaní dostatočný tiež preto, že tvorba p-vinylguajakolu je ovplyvňovaná iba nepatrne, čo po zodpovedajúcom skladovaní vedie k novému výskytu vadného senzorického zafarbenia. Prídavok iónov medi pre potlačenie tvorby p-vinylguajakolu, ktorý popisuje Peleg a kol. (J. Agric. Food Chem. 40/1992/ 764-767), je pri nápojoch zakázaný na základe toxicity medi a vedie okrem toho súčasne k urýchleniu tvorby hydroxymetylfurfuralu.

Úlohou predloženého vynálezu je príprava nápojov z rastlinných materiálov, výhodne nápojov z ovocných plodov, ktoré by sa mohli skladovať po dobu aspoň 12 mesiacov bez strát na kvalite a u ktorých by sa behom skladovania neprejavovali zápach a chuť, označované ako takzvané "skladovacie senzorické zafarbenie". Doteraz sa toto podarilo dosiahnuť len vtedy, keď sa produkty hlboko zmrazili na teploty asi -18°C , alebo keď sa uchovávali pri nízkych teplotách, čo znamená asi 4°C . Vo všetkých prípadoch, kedy sa z najrôznejších dôvodov nepodarilo realizovať skladovanie produktov za hlbokého zmrazenia alebo pri nízkych teplotách a prebiehalo skladovanie pri teplote miestnosti, bolo toto spojené s ovplyvnením senzorickej kvality

a teda so znížením hodnoty produktu.

Podstata vynálezu

Predmetom predloženého vynálezu teda je nealkoholický nápoj so zníženým obsahom zlúčenín, spôsobujúcich vadné senzorické zafarbenie, a tým so zlepšenou stabilitou pri skladovaní pri zachovaní ostatných vlastností a obsahových látok nápoja, ktorého podstata spočíva v tom, že

- obsah rastlinnej šťavy činí 20 až 100 % hmotnostných, výhodne 40 až 100 % hmotnostných,
 - hodnota pH je v rozmedzí 2,8 až 5,2,
 - celkový extrakt je v rozmedzí 2 až 16 g/100 g, výhodne 4 až 16 g/100 g a
 - pomer celkového extraktu, vyjadreného v g/100 g, k celkovým kyselinám, vyjadreným ako g/100 g kyseliny citrónovej, činí 5 až 50,
- a že nápoj po skladovaní po dobu dvanásť mesiacov pri teplote 20°C nepresiahne obsah
- 1,2 mg/l voľných hydroxyškoricových kyselín a
 - 0,2 mg/l jednoduchých vinylfenolov, počítané ako p-vinylguajakol.

Výhodne je uvedený nápoj vyrobený z ovocnej šťavy a/alebo ovocnej drene, koncentrátu ovocnej šťavy a/alebo ovocnej drene, zeleninovej šťavy a/alebo zeleninovej drene alebo koncentrátu zeleninovej šťavy jednotlivo alebo v kombinácii.

Obsah celkového extraktu uvedeného nápoja je výhodne 40 až 88 g/100 g.

Pre nápoj podľa predloženého vynálezu sa výhodne použijú citrusové šťavy, ako je napríklad pomarančová šťava a grapefruitová šťava a/alebo koncentráty pomarančovej šťavy a grapefruitovej šťavy, alebo sa použijú šťavy a/alebo koncentráty z jadrového ovocia a/alebo bobuľového ovocia.

Uvedený nealkoholický nápoj neprestúpi po skladovaní po dobu 12 mesiacov pri teplote 20 °C v produkte určenom pre pitie

- obsah hydroxyškoricových kyselín 0,6 mg/l,
- obsah jednoduchých vinylfenolov, počítané ako p-vinylguaajakol, 0,05 mg/l a
- obsah 5-hydroxy-2-metylfurfuralu 0,5 mg/l.

Predmetom predloženého vynálezu je rovnako spôsob výroby uvedeného nealkoholického nápoja, ktorého podstata spočíva v tom, že sa zlúčeniny, spôsobujúce pri skladovaní vadné senzorické zafarbenie, behom výroby alebo po nej selektívne odstránia alebo premenia, k čomu sa predstupne, rozpustené v nápoji, oddelia pomocou vhodných deliacich postupov a/alebo selektívne premenia pomocou vhodných enzýmov a/alebo mikroorganizmov a/alebo prísad.

Pred odstránením alebo premenením uvedených predstupňov sa výhodne pridávajú redukujúce organické zlúčeniny, obsahujúce síru.

Predmetom predloženého vynálezu je tiež obalový materiál pre skladovanie uvedeného nealkoholického nápoja a/alebo prísady, ktoré sa do nápoja pred naplnením a skladovaním pridávajú. Tento obalový materiál, prípadne prísady, majú tú vlastnosť, že selektívne odstraňujú alebo premieňajú zlúčeniny, spôsobujúce pri skladovaní vadné senzorické zafarbenie.

Prekvapivé bolo zistenie, že sa ďalekosiahle získanie kvality behom skladovania pri teplote miestnosti, teda pri teplote asi 20 °C, dosiahne vtedy, ak sa odstránením hydroxyškoricových kyselín ovplyvní len jedna z reakcií pre vytváranie vadného senzorického zafarbenia pri skladovaní a ostatné reakcie ďalej prebiehajú. Senzorická stabilita po 12 mesiacov pri teplote miestnosti sa dokonca práve podstatne zlepší, ak sa odstráni najreaktívnejší predstupň pre jednoduché vinylfenoly a nevykonáva sa úplné odstránenie predstupňa. Efekt opatrení pre zníženie tvorby p-vinylguaajakolu sa ešte podčiarkne tým, že sa

dosiahne senzoricky zlepšenej stability pri skladovaní tiež bez zníženia tvorby hydroxymetylfurfuralu.

Pri súčasnom odstránení zlúčenín z Maillardovej reakcie, pre ktorú predstavuje hydroxymetylfurfural riadiacu substanciu, sa tento efekt ešte zlepší. Vzhľadom k tomu, že sa u predstupňov Maillardovej reakcie jedná o cenné zložky ovocnej šťavy, ako je cukor, aminokyseliny a vitamín C, ktoré sa zo šťavy nemôžu odstrániť, tvorí sa pri skladovaní hotového nápoja znovu hydroxymetylfurfural, takže sa stabilita pri skladovaní dá v tomto prípade zlepšiť vtedy, ak sa pomocou prísad zasiahne do tejto reakcie a táto sa potlačí, alebo sa vznikajúce zlúčeniny behom skladovania stále odstraňujú, napríklad adsorbciou na materiáli obalu.

Kombinácia vyššie uvedených opatrení, to znamená čiastočné alebo úplné odstránenie hydroxyškoricových kyselín, potlačenie Maillardovej reakcie a prídavok aminokyselín obsahujúcich síru, vedie k produktom, ktorých chuťový profil zostane pri skladovaní po dobu asi 12 mesiacov pri teplote miestnosti celkom zachovaný, čím sa môžu vylúčiť zmeny, vyskytujúce sa pri skladovaní takýchto produktov a s tým spojené ovplyvnenie kvality.

Porovnateľné zlepšenie stability pri skladovaní pri teplote miestnosti pri skladovacom období asi 12 mesiacov doteraz nebolo popísané.

Patentová prihláška EP č. 0 198 591 popisuje koncentráty citrusovej šťavy a nápoja s čerstvou chuťou a vysokou stabilitou pri skladovaní, čo sa v podstate dosiahne nízkym podielom silice zo šupiek a vysokým obsahom ľahko prchavých aromatických komponentov, takzvanej vodnej fázy. Z koncentrátov pomarančovej šťavy popísaného zloženia sa po skladovaní po dobu jedného mesiaca pri teplote -15°C , prípadne po dobu 5 týždňov pri teplote -23°C vyrobí nápoje, ktoré v porovnaní s nápojmi z koncentrátu pomarančovej šťavy s vyšším obsahom silice, ktoré boli skladované za rovnakých podmienok, boli posudzované ako

čerstvejšie. Nižšie obsahy zlúčenín, spôsobujúcich vadné senzorické zafarbenie a opatrenia pre ich odstránenie, tu nie sú popisované.

Patentová prihláška EP č. 0 292 046 popisuje koncentráty pomarančovej šťavy so zníženým vadným senzorickým zafarbením, vyvolaným varom. Tieto produkty sa vyznačujú svojím obsahom extraktu, svojou viskozitou a pektinesterázovou aktivitou. Tiež tu nie je zmieňovaný cieľ predloženého vynálezu, totiž zlepšenie senzorickej stability pri skladovaní ovplyvnením tvorby vadného senzorického zafarbenia.

EP 0 292 047 popisuje produkt z pomarančovej šťavy s ručne lisovaným charakterom, ktorý sa vyznačuje svojím obsahom sušiny, svojou viskozitou, svojou pektinesterázovou aktivitou, svojím obsahom titrovateľných olejov a zložením pomarančových aromatických komponentov, ako i pomerom žiadúcich aromatických komponent k menej žiadúcim aromatickým komponentám. EP 0 292 048 popisuje spôsob výroby komerčne plnenej šťavy z pomarančových plodov s ručne lisovaným charakterom. Vedľa žiadúcich aromatických komponentov sú tu popísané tiež nežiadúce aromatické komponenty, ktoré sa týkajú ale len komponentov, zistiteľných tam popísanými metódami plynovej chromatografie. Ani v EP 0 292 047, ani v EP 0 292 048 sa nespomína odstraňovanie vadného senzorického zafarbenia, vznikajúceho pri skladovaní pri teplote miestnosti ani sa nespomína odstraňovanie zlúčenín, spôsobujúcich toto vadné senzorické zafarbenie, pričom tieto skutočnosti ani nemožno v rámci tu popísanej analytiky vôbec zistiť.

Pri výrobe nealkoholických nápojov so zníženým obsahom zlúčenín, spôsobujúcich vadné senzorické zafarbenie, sa ukázalo, že sa tu môžu uplatniť spôsoby, ktoré sú obvyklé pri výrobe nápojov. Dôležitá úprava podľa vynálezu spočíva v tom, že sa výroba uvedených nápojov volí tak, že sa dosiahne vysoká selektivita voči zlúčeninám, spôsobujúcim vadné senzorické zafarbenie, pričom ostatné obsahové látky a senzorické znaky nápoja zostávajú prakticky celkom zachované.

Vo WO 89/10703 sa popisuje spôsob selektívneho odstraňovania neprchavých zlúčenín, ako je cukor a/alebo kyseliny a/alebo nesprávnú chuť spôsobujúce látky, z nealkoholických a alkoholických nápojov. Na to sa používajú membránové deliace postupy a ďalšie spôsoby. Sú tu tiež uvádzané kombinácie s postupmi pivničného spracovania, adsorbčnými a absorpčnými postupmi, enzymatickými postupmi alebo fermentáciami. V týchto prihláškach sa však neuvažuje o získaní ostatných senzorických a analytických vlastností, k čomu je nutná voľba postupu za vyššie uvedených aspektov.

Aktívne uhlie sa používa už dlhú dobu pre odfarbovanie dodatočne stmavnutých štiav. Nerozpustný polyamid sa používa na odstraňovanie fenolických zlúčenín (DE patent č. 25 78 547). Obzvlášť pri výrobe piva a vína bola vypracovaná a zverejnená rada prác pre odstraňovanie vadného senzorického zafarbenia pomocou uvedených adsorbentov.

Polystyrénové živice a cyklodextríny sa používajú k odhorčovaniu citrusových štiav. V US patente č. 4 514 427 je popísaná kombinácia zbavovania kyselín a odhorčovania grapefruitovej šťavy pomocou iontomeničovej živice v bázeickej forme. V US patente č. 4 439 458 je popísané odhorčovanie citrusových štiav pomocou polystyrénového kopolyméru. Patentová prihláška EP č. 0 334 641 A2 popisuje odhorčovanie citrusových štiav pomocou obzvlášť vhodného adsorbentu na báze styrenového a divinylbenzénového kopolyméru.

Pokusne sa pri odhorčovaní citrusových štiav používa extrakcia nadkritickým oxidom uhličitým.

V US-A 4 975 289 je popísané odstraňovanie off-flavour, spôsobeného aldehydmi so stredne dlhým reťazcom za použitia octových baktérií. Iné mikroorganizmy tu nie sú uvádzané. V EP 0 328 322 A2 je popísané odstraňovanie vadného senzorického zafarbenia zo sójového mlieka, pri ktorom sa používa glukóza,

glukózooxidáza a kataláza. V prípade postupu podľa predloženého vynálezu sa však pracuje s inými mikroorganizmami alebo enzýmami, než sú vyššie uvedené.

V EP 0 162 527 A2 je popísaný spôsob výroby čajového koncentrátu, pri ktorom sa vhodnými krokmi odstránia zlúčeniny, spôsobujúce off-flavour odparením. Tu sa čajový extrakt pred odstraňovaním off-flavour okyseluje. Prídavok kyseliny sa pri postupe podľa predloženého vynálezu nepredpokladá a skôr odporuje selektívnemu odstraňovaniu off-flavour.

Porovnávacou degustáciou produktov, spracovaných pomocou vhodných opatrení a nespracovaných produktov - vždy čerstvých a po skladovaní - môže byť ukázané, že opatrenia podľa predloženého vynálezu poskytujú zreteľné kvalitatívne zlepšenia produktov. Okrem toho sa môže účinnosť opatrení tiež sledovať analyticky, meraním zodpovedajúcich off-flavour komponentov a ich predstupňov. Takéto zo senzoričky vychádzajúce cielené sledovanie účinnosti opatrení pomocou analytických metód je možné až v novšej dobe za pomoci modernej inštrumentálnej analytiky, ako je napríklad vysokotlaková kvapalinová chromatografia (HPLC) a vysokorozlišovacia plynová chromatografia (HRGC).

Kombináciou vyššie uvedených metód, senzoričky a analytiky, je možné zvoliť z postupov, prichádzajúcich do úvahy, taký, ktorý by umožnil cielené selektívne odstránenie zlúčenín, spôsobujúcich vadné senzorické zafarbenie a získanie produktov, ktoré by mali podstatne zlepšenú senzorickú stabilitu pri skladovaní pri súčasnom ďalekosiahlom zachovaní ich ostatných vlastností a obsahových látok.

Ako vhodné sa ukázali obzvlášť enzýmy, ale tiež mikroorganizmy s vlastnosťami pre selektívnu látkovú premenu, pretože dovoľujú úplné odstránenie predstupňov pre vadné senzorické zafarbenie z hydroxyškoricových kyselín.

Vhodné kombinácie spôsobov majú tú výhodu, že sa môžu

spracovávať tiež zakalené produkty. K tomu môžu byť potrebné kombinácie niekoľkých pracovných krokov. Tak sa napríklad môžu šťavy pred spracovaním zbaviť kalu pomocou membránovej filtrácie. Produkt sa potom spracuje a potom sa kal opäť pridá. Je tiež možné vykonávať spracovanie adsorbentami s kalnými produktami postupom s kvapalným lôžkom alebo po len čiastočnom oddelení pulpy centrifugáciou. Obzvlášť pri použití enzýmov sa môže však pracovať priamo v kalných šťavách, čo je obzvlášť jednoducho prevediteľné.

Selektívnym odstránením zlúčenín, spôsobujúcich vadné senzorické zafarbenie, sa dosiahne trvalé senzorické zlepšenie stability pri skladovaní, takže sa tiež po skladovaní po dobu 12 mesiacov pri teplote 20 °C dosiahne kvantitatívne vysoko cenený a plne chutnajúci produkt, ktorý nemá takzvaný "skladovací tón", obvyklý inak u takýchto produktov.

V prípade p-vinylguajakolu je možné potlačiť tento off-flavour komponent úplným alebo čiastočným odstránením kyseliny ferulovej ako predstupňa. V prípade hydroxymetylfurfuralu sa nemôžu predstupne, napríklad uhľovodíky, zo šťavy odstrániť, bez toho, aby sa tieto úplne premenili. Aby sa zastavili zmeny pri skladovaní, súvisiace obzvlášť s tvorbou hydroxymetylfurfuralu, musí sa skôr spomaliť Maillardova reakcia, pre ktorú je tvorba hydroxymetylfurfuralu riadiacim komponentom. Kombináciou vyššie uvedeného spracovania a prídavku organickej sírnej zlúčeniny vo forme cysteínu a/alebo glutationu a/alebo potravinárskej látky bohatej na cysteín a glutation, napríklad kvasiniek, ktoré Maillardovu reakciu spomaľujú, sa to môže dosiahnuť. Vzhľadom k tomu, že samotný prídavok organických sírnych zlúčenín, ako pokusy ukázali, vedie k výskytu sírovodíkového vadného senzorického zafarbenia, vykonáva sa podľa predloženého vynálezu odstránenie vadného senzorického zafarbenia po prídavku organických sírnych zlúčenín, pretože týmto spôsobom sa tieto zlúčeniny, pochádzajúce z rastlinnej suroviny a spôsobujúce vadné senzorické zafarbenie, odstránia spoločne so sírovodíkovým vadným zafarbením sírnych zlúčenín.

Spracovanie pre potlačenie zlúčenín, spôsobujúcich vadné senzorické zafarbenie, sa môže vykonávať bezprostredne v čerstvo vyrobených rastlinných šťavách alebo tiež v koncentrátoch, vyrobených z nich pomocou známych postupov a hlboko schladených až do ďalšieho spracovania. Pre túto variantu je k dispozícii poznatok, že pri skladovaní pri hlbokom schladení, prípadne pri inom skladovaní za šetrných podmienok, nedochádza k merateľnej tvorbe zlúčenín, spôsobujúcich senzoricky vadné zafarbenie.

Adsorbpcia aromatických komponentov z pomarančovej šťavy na obalové materiály limonenu je známa (Pieper a kol. , J. Food Sci. 57/1992/ 1408-1411 a tu citované predchádzajúce práce). Adsorbpciou zlúčenín, spôsobujúcich vadné senzorické zafarbenie na obalové materiály, ako je napríklad polystyrén a kopolyméry polystyrénu, polyamidy, polyolefíny, nízkohustotné a/alebo vysokohustotný polyetylén, kopolyméry polypropylénu, homopolyméry polypropylénu, polyvinylchlorid, etylénvinylacetát - tiež čiastočne hydrogenovaný, regenerovaná celulóza, nitrát celulózy a acetát celulózy, navrhované podľa predloženého vynálezu, však doteraz nebola popísaná. Pri tom sa môžu tiež použiť materiály, ktoré boli vyššie popísané pre adsorbtívne odstraňovanie vadného senzorického zafarbenia.

Príklady uskutočnenia vynálezu

P r í k l a d 1

Stanovenie predstupňov pre zlúčeniny, spôsobujúce vadné senzorické zafarbenie, ktoré môžu vznikať z hydroxyškoricových zlúčenín, obzvlášť kyseliny ferulovej, a ich vlastné senzoricky nežiadúce zlúčeniny p-vinylguajakolu (PVG) a hydroxymetylfurfuralu (HMF) v nápojoch:

Pre zistenie dát, uvádzaných v nasledujúcich príkladoch, boli použité nasledovné analytické metódy:

a) Stanovenie voľných hydroxyškoricových kyselín, obzvlášť kyseliny ferulovej, v nápojoch:

Princíp: Hydroxyškoricové kyseliny sa zo vzorky extrahujú pomocou etylesteru kyseliny octovej, pomocou vysokotlakovej kvapalinovej chromatografie (HPLC) na stĺpci z reverznej fázy C 18 sa rozdelia na jednotlivé zlúčeniny a kvantitatívne sa stanovujú v prietoku detekciou v ultrafialovej oblasti.

Príprava vzorky:

15 ml nápoja sa trikrát extrahuje vždy 15 ml etylesteru kyseliny octovej. Etylacetátové extrakty sa spoja v odparovacej banke a za vákua sa pri teplote 35 °C zahustia do sucha. Získaný zvyšok sa rozpustí v 2 ml etylalkoholu.

Podmienky chromatografie :

Stĺpec: LiChrospher RP18 5µm 250 x 4 mm; predstĺpec LiChrospher RP18 5µm 10 x 4 mm;

Eluent: 78 objemových dielov vody s 3 g kyseliny mravčej/l , zmiešaných s 22 objemovými dielmi metylalkoholu;

Prietok: 1 ml/min;

Tlak: 20,0 MPa;

Teplota: 28 °C;

Injektovaný objem: 15 µl;

Detekcia: 324 nm;

Kalibrácia: cez externý štandard hydroxyškoricových kyselín rôznych koncentrácií.

Prítomnosť hydroxyškoricových kyselín v šťavách:

Vyššie uvedenou metódou sa zistili množstvá voľných hydroxyškoricových kyselín (mg/l) v čerstvých šťavách, uvedené v nasledujúcej tabuľke:

Šťava	kyselina ferulová	kyselina p-kumarová	kyselina kávová	kyselina sinapová
pomarančová	0,3	0,05	<0,05	0,2
grapefruitová	0,25	<0,05	<0,05	0,2
ananášová	0,05	0,05	0,2	0,05
jablčná	<0,05	0,2	0,5	<0,05
hroznová	0,05	0,1	0,25	<0,05

Súčasne sa vyskytujú ešte asi 10 až 100 násobné množstvá hydroxyškoricových kyselín, viazaných vo forme esterov, ktoré sa môžu pri skladovaní nápojov čiastočne uvoľňovať, ako je zrejmé z ďalších príkladov.

b) Stanovenie p-vinylguajakolu (PVG) a iných vinylfenolov v nápojoch :

Princíp :

PVG sa oddelí od rušivých substancií z centrifugovanej vzorky pomocou extrakcie v pevnej fáze a pomocou vysokotlakovej kvapalinovej chromatografie (HPLC) na stĺpci s C 18 reverznej fázy sa rozdelí na jednotlivé zlúčeniny a kvantitatívne sa stanovia v prietoku cez fluorescenciu a detekciu v ultrafialovej oblasti.

Príprava vzorky

Zakalené vzorky sa najprv vyčíria odstredením. 2 ml číreho roztoku sa dá na predom kondicionovanú C18-kartusche a premyje sa 2 ml vody. PVG sa potom eluuje celkom 6 ml metylalkoholu. Eluát sa zahustí v prúde dusíka na objem 2 ml.

Podmienky chromatografie:

Eluent: A - voda s 15 g/l kyseliny octovej;

B- metylalkohol s 15 g/l kyseliny octovej;

Stípec: LiChrospher RP18 5um 250 x 4 mm; predstípec
LiChrospher RP18 5um 10 x 4 mm;

Prietok: 1 ml/min;

Tlak: 15,0 MPa;

Teplota: 25 °C;

Injektovaný objem: 20 µl;

Detekcia: fluorescencia, aktivácia 300 nm, emisia 340 nm pre
PVG a 280 nm;

Gradient: 75 % A a 15 % B po 0 % A a 100 % B v 20 minútach;

Kalibrácia: cez externý štandard PVG rôznych koncentrácií.

Prítomnosť PVG v šťavách: Pozri nasledujúce príklady.

Zistené obsahy ostatných vinylfenolov sú počítané ako PVG.

c) Stanovenie hydroxymetylfurfuralu (HMF) v nápojoch:

Princíp:

HMF sa oddelí od rušivých substancií z centrifugovanej vzorky pomocou extrakcie v pevnej fáze a pomocou vysokotlakovej kvapalinovej chromatografie (HPLC) na stípci s C 18 reverznou fázou sa rozdelí na jednotlivé zlúčeniny a kvantitatívne sa stanoví v prietoku v ultrafialovej oblasti.

Príprava vzorky

Zakalené vzorky sa najprv vyčíria odstredením. 2 ml číreho roztoku sa dá na predom kondicionovanú C18-kartusche a premyje sa 2 ml vody. HMF sa potom eluuje celkom 6 ml metylalkoholu. Eluát sa zahustí v prúde dusíka na objem 2 ml.

Podmienky chromatografie:

Eluent: A - voda s 15 g/l kyseliny octovej;

B - metylalkohol s 15 g/l kyseliny octovej;

Stípec: LiChrospher RP18 5 μ m 250 x 4 mm; predstípec
LiChrospher RP18 5 μ m 10 x 4 mm;

Prietok: 0,5 ml/min;

Tlak: 8,0 MPa;

Teplota: 30 °C;

Injektovaný objem: 20 μ l;

Detekcia: UV 280 nm;

Gradient: izokratický 75 % A a 15 % B;

Kalibrácia: cez externý štandard HMF rôznych koncentrácií.

Prítomnosť HMF v šťavách: Pozri nasledujúce príklady.

P r í k l a d 2

Voľba vhodného adsorbčného materiálu pre odstránenie zlúčenín, ktoré pri skladovaní spôsobujú senzorické ovplyvnenie p-vinylguajakolom (PVG) v pomarančovej šťave

Pre výrobu šťavy, určenej pre pitie, sa koncentrát pomarančovej šťavy zriedi demineralizovanou vodou na 11,5 g celkového extraktu/100 g. Jemná pulpa sa oddelí odstredením. 5 litrov získaného číreho séra sa zmieša s nasledujúcimi adsorbentami (použité množstvá a doby sa zistia predbežnými pokusmi):

Pokus 1: bez prísad (slepý pokus)

Pokus 2: 20 g/l styrén-divinylbenzénovej živice

Pokus 3: 20 g/l slabo bázičného ionomeniča

Pokus 4: 10 g/l nerozpustného polyamidu

Pokus 5: 5 g/l aktívneho uhlia

Adsorbenty sa vždy do vzorky vmiešajú a táto vzorka sa nechá stáť po dobu jednej hodiny. Potom sa kvapalina oddelí od adsorbentu. Pôvodne oddelená jemná pulpa a vodná fáza sa opäť zmiešajú v zodpovedajúcom pomere spracováanej kvapaliny. Po odbere vzorky pre senzorické a analytické vyhodnotenie sa získaný zbytok materiálu naplní do fliaš z hnedého skla o objeme 0,2 litra a zahriatím na teplotu asi 80 °C sa zaistí jeho trvanlivosť. Vzorky sa pre sledovanie zmien pri skladovaní uložia pri teplote 4 °C, 20 °C a 37 °C. Po stanovených dobách sa odoberú vzorky pre senzorické a analytické vyhodnotenie.

Výsledky:

a) Senzorika:

Z vyhodnotenia pokusu testom podľa ISO 8587 vyplýva, že priamo po výrobe a po jednomesačnom, trojmesačnom, šesťmesačnom a dvanásťmesačnom skladovaní pri teplote 20 °C a 37 °C sú pokusy 5 a 2 hodnotené lepšie, než slepý pokus, skladovaný za rovnakých podmienok a po rovnakom období. Ostatné pokusy boli naproti tomu hodnotené horšie ako slepý pokus.

b) Analytika kyseliny ferulovej a p-vinylguajakolu:

Výsledky, zhrnuté v obr. 2a a 2b ukazujú, že obsahy voľnej kyseliny ferulovej sú v spracovávaných vzorkách bezprostredne po výrobe zreteľne nižšie v porovnaní so slepým pokusom. Po jednomesačnom, trojmesačnom, šesťmesačnom a dvanásťmesačnom skladovaní pri teplote 20 °C a 37 °C sú pri všetkých vzorkách zrejmé prírastky, ktoré ale vyzerajú v porovnaní

s nespracovanou vzorkou ako nepatrné. Najmenšie prírastky sú pozorované pri pokuse 2 a 5. Tiež tvorba PVG je pri všetkých spracovaných pokusoch potlačená. Ako najlepšie sa javia pokusy 2 a 5. Zatiaľ čo pri všetkých vzorkách bola po troch mesiacoch skladovania pri teplote 20 °C prekročená prahová hodnota zápachu pre PVG, bola pri pokuse 2 dosiahnutá až po 6 mesiacoch.

Výsledky radu pokusov sú objasnené v priložených obrázkoch 2a až 4b.

c) Ostatné obsahové látky:

Celkový extrakt, celkové kyseliny, hodnota pH, formolová hodnota a obsah vitamínu C ako riadiacej substancie pre ostatné obsahové látky neboli pri pokusoch 1, 2, 4 a 5 zmenené. Len pri pokuse 3 klesol obsah celkových kyselín zo 7,7 na 5,2 g/l.

Vyhodnotenie výsledkov:

Za zahrnutie všetkých výsledkov je pre odstránenie zlúčenín, spôsobujúcich vadné senzorické zafarbenie, najlepšie vhodná styrén-divinylbenzénová živica. Pre cielenú voľbu adsorbentu je potrebné zohľadniť všetky kritériá, uvedené v odstavcoch a až c.

P r í k l a d 3

Výroba pomarančovej šťavy so zníženým obsahom zlúčenín, spôsobujúcich vadné senzorické zafarbenie a tým zlepšenú stabilitu pri skladovaní spracovaním adsorbentami

100 l pomarančovej šťavy, vyrobenej z koncentrátu pomarančovej šťavy dodatočným nariedením na 11,5 g celkového extraktu/100 g, sa pomocou vhodného keramického modulu (veľkosť pórov 0,45 µm) rozdelí na sérum a jemnú pulpu. Číre, slabožlté sérum sa nasadí na kolónu pri prietoku 10 objemov lôžka/h,

naplnenou styrén-divinylbenzénovou živitou (dĺžka: 50 cm; priemer: 5 cm). Eluát sa zhromažďuje a opäť sa potom zmieša so zodpovedajúcim množstvom jemnej pulpy a vodnej fázy. Získaný nápoj sa potom naplní do sklenených fliaš s objemom 0,7 l a pasterizáciou sa zaistí trvanlivosť. Analytické skúšky boli vykonané po pasterizácii a po zodpovedajúcom skladovaní, pričom boli zahrnuté porovnávacie pokusy nespracovanej pomarančovej šťavy.

Získané výsledky sú uvedené v obr. 4a a 4b. V týchto pokusoch bol dodatočne stanovený HMF. Spracovanie viedlo k asi 40 % redukcii obsahu HMF v čerstvom produkte. Po skladovaní sa hodnoty HMF už nelíšili. Vzhľadom k tomu, že spracovaním bol odstránený len HMF samotný, nie však tiež jeho predstupne, to znamená ovociu vlastný cukor, je obsah HMF len bezprostredne po pasterizácii nižší než u slepého pokusu, nie však už u skladovaného produktu. Pri skladovaní sa HMF vytvára z cukrov ovociu vlastných, takže sa už neobjavujú žiadne rozdiely. Ovplyvnenie tvorby HMF je možné pomocou kombinácie s opatreniami podľa nasledujúceho príkladu 4.

Pri senzorických skúškach spracovaných a nespracovaných vzoriek, ktoré boli skladované počas rovnakého obdobia pri teplote 20 °C a 37 °C, sa prejavilo jednoznačné zvýhodnenie spracovaných vzoriek. Senzorické stanovenia sa vykonávali vždy za prítomnosti 20 školených hodnotiteľov. Spracované vzorky, skladované pri teplote 20 °C, zodpovedali po dobe skladovania asi 10 mesiacov svojim chuťovým profilom celkom čerstvo vyrobenej pomarančovej šťave, zatiaľ čo nespracované vzorky mali značné skladovacie senzorické zafarbenie. Pri spracovaných vzorkách, skladovaných pri teplote 37 °C, bolo možné zistiť skladovacie senzorické zafarbenie po asi 4 mesiacoch, zatiaľ čo u nespracovaných vzoriek už po štyroch týždňoch skladovania pri teplote 37 °C bolo možné zistiť zreteľne skladovacie senzorické zafarbenie.

Nápoj mal po dvanásťmesačnom skladovaní pri teplote 20 °C nasledujúce charakteristické hodnoty:

Obsah ovocia	100 % hmotnostných
hodnota pH	3,6
celkový extrakt	11,5 g/100g
celkové kyseliny, počítané ako	
kyselina citrónová	0,80 g/100g
pomer celkový extrakt : celkové kyseliny	14,4
voľné hydroxyškoricové kyseliny	0,95 mg/l
jednoduché vinylfenoly, počítané ako	
PVG	95 µg/l
HMF	910 µg/l

Po preskúšaní obsahov typických obsahových látok pre pomarančovú šťavu, ako je glukóza, fruktóza, vitamín C, sacharóza, kyselina citrónová, kyselina jablčná, draslík, vápnik a horčík, bolo zistené, že ich obsah zostal so zreteľom na nespracovaný východiskový materiál nezmenený. Zodpovedajú obsahu týchto látok v pomarančovej šťave.

P r í k l a d 4

Kombinované použitie redukovaných organických sírnych zlúčenín a adsorbentov pre zlepšenie stability pomarančovej šťavy pri skladovaní.

Pred spracovaním s adsorbentom sa koncentrát pomarančovej šťavy, vyrobený podľa príkladu 3, rozdelí na nasledujúce časti:

Pokus 1: slepý pokus nespracovaný

Pokus 2: slepý pokus spracovaný (bez prísady)

Pokus 3: prísada 1 mmol/l cysteínu

Pokus 4: prísada 1 mmol/l glutationu

Potom sa vykoná spracovanie adsorbentom rovnako, ako je uvedené v príklade 3. Hodnoty HMF vzoriek po skladovaní (obr. 2) ukazujú, že kombinácia spracovania a prísad sa potom pri

skladovaní potlačí nielen ako v príklade 3 tvorba PVG, ale tiež tvorba HMF. Charakteristické hodnoty produktov zodpovedajú hodnotám z príkladu 3, pričom boli odchylné hodnoty HMF po dvanásťmesačnom skladovaní pri teplote 20 °C 360 µg/l (pokus 3) a 405 µg/l (pokus 4).

Test senzorickej kvality podľa poradia podľa ISO 8587 dával pre vzorky, skladované vždy pri rovnakej teplote (20 °C a 37 °C) a počas rovnakej doby, vždy lepšie hodnotenie pre vzorky 3 a 4.

Toto ukazuje v zhode s analytikou, že kombináciou oboch opatrení je docieliteľné najtrvalejšie zlepšenie stability pri skladovaní.

Namiesto cysteínu alebo glutationu sa môže použiť tiež N-acetylcysteín alebo potravinárske látky, bohaté na cysteín alebo glutation, alebo kombinácia týchto prísad.

P r í k l a d 5

Výroba grapefruitovej šťavy so senzorickejšou stabilitou pri skladovaní za použitia bezbunečných extraktov z mikroorganizmov

K tomuto vhodné mikroorganizmy, ako je napríklad *Pyknoporus cinnabarinus*, *Pseudomonas acidovorans* alebo *Bacillus subtilis*, boli kultivované na živnom médiu, obsahujúcom kyselinu ferulovú. Asi jeden gram extraktu, získaného po oddelení a rozrušení buniek pomocou ultrazvuku sa pridá k 100 ml grapefruitovej šťavy, po dvoch hodinách sa enzýmy inaktivujú teplom. Po tomto spracovaní, ktoré sa vykonáva priamo na kalnej šťave, nemožno dokázať ani voľnú kyselinu ferulovú, ani viazanú kyselinu ferulovú, ani PVG. Týmto spôsobom bolo možné z grapefruitovej šťavy úplne odstrániť zlúčeniny, spôsobujúce vyššie uvedené vadné senzorické zafarbenie, bez toho, že by sa znížila typická ľahká horkosť.

V porovnaní s nespracovanými vzorkami bola stabilita pri skladovaní pri spracovaných vzorkách podstatne zlepšená. Zatiaľ čo spracované vzorky, skladované pri teplote 20 °C po dobu 12 mesiacov boli voči čerstvo vyrobenému produktu iba nepatrne zmenené, vykazujú nespracované vzorky po dvanásťmesačnom skladovaní typické senzorické zafarbenie stariny.

P r í k l a d 6

Výroba grapefruitovej šťavy podľa príkladu 6, za súčasného prídavku redukujúcich organických sírnych zlúčenín, ktoré sú popísané v príklade 4. Kombináciou vyššie uvedených opatrení sa získa produkt, ktorý po dvanásťmesačnom skladovaní pri teplote 20 °C má nasledujúce charakteristické hodnoty:

Obsah ovocia	10 % hmotnostných
hodnota pH	3,4
celkový extrakt	10,2 g/100 g
celkové kyseliny, počítané ako	
kyselina citrónová	1,24 g/100g
pomer celkový extrakt : celkové kyseliny	8,2
voľné hydroxyškoricové kyseliny	0,2 mg/l *
jednoduché vinylfenoly, počítané ako	
PVG	20 µg/l *
HMF	150 µg/l

* Hranice dôkazu

Spracované vzorky sa skladujú pri teplote 20 °C a v pravidelných intervaloch po obdobie 12 mesiacov sa skúšajú v porovnaní s nespracovanými vzorkami. Pri tom sa ukázalo, že nespracované vzorky vykazujú po dvanásťmesačnom skladovaní ešte menšie zmeny, aké boli zistené pri vzorkách, vyrobených podľa príkladu 5. Tiež tu bolo možné dosiahnuť prísadou organických sírnych zlúčenín ešte silnejšie zlepšenie stability pri skladovaní.

P r í k l a d 7

Výroba zakalenej jablčnej šťavy so senzoricky zlepšenou stabilitou pri skladovaní

1000 l prírodne zakalenej jablčnej šťavy sa odstredením zbaví zákalových látok. Šťava sa potom za miešania zmieša s 5 g nerozpustného polyamidu. Vytvorená suspenzia sa potom mieša ešte po dobu 30 minút. Potom sa nerozpustný polyamid filtráciou vo vrstve oddelí. Kal a šťava sa potom opäť zmiešajú.

Takto získaná šťava mala len ešte 30 % pôvodného obsahu hydroxyškoricových kyselín. Senzorická stabilita pri skladovaní spracovanej šťavy bola v porovnaní s nespracovanou porovnávacou vzorkou podstatne zlepšená.

Spracovaný produkt vykazoval po dvanástmesačnom skladovaní pri teplote 20 °C nasledujúce charakteristické hodnoty:

Obsah ovocia	10 % hmotnostných
hodnota pH	3,7
celkový extrakt	11,8 g/100 g
celkové kyseliny, počítané ako	
kyselina citrónová	0,65 g/100g
pomer celkový extrakt : celkové kyseliny	18,1
voľné hydroxyškoricové kyseliny	0,4 mg/l *
jednoduché vinylfenoly, počítané ako	
PVG	45 µg/l *
HMF	800 µg/l

Súčasným použitím redukujúcich organických sírnych zlúčenín sa vyrobí nápoj, ktorý po dvanástmesačnom skladovaní pri teplote 20 °C má obsah iba 180 µg HMF/l.

P r í k l a d 8

Šťavy so senzoricky zlepšenou stabilitou pri skladovaní, docielenou pomocou vhodného obalového materiálu

V predbežných pokusoch sa na sklenené fľaše naniesú rôzne plastové materiály, tieto sa naplnia šťavou a po zaistení trvanlivosti sa skladujú po dobu jedného roka pri teplote miestnosti. Sledujú sa tu hodnoty obsahu PVG a HMF.

Mnohé materiály adsorbovali PVG a HMF, čím sa získali šťavy, ktoré po jednom roku nevykazovali žiadny zistiteľný obsah PVG a HMF.

V ďalších pokusoch bola do kombinovaného obalu naplnená za studena sterilná pomarančová šťava, pripravená z koncentrátu pomarančovej šťavy nariadením demineralizovanou vodou. Obaly boli opatrené na vnútornej strane prevrstvením z polystyrénu, kopolymérov polystyrénu, polyamidu, kopolymérov polypropylénu, celulózy alebo derivátov celulózy. Pre porovnanie bola tiež za studena sterilná pomarančová šťava naplnená do hnedých sklenených fliaš. Vzorky boli skladované pri teplote 20 °C po dobu 12 mesiacov a skúšané v pravidelných intervaloch. Nápoje, skladované v kombinovaných obaloch, vykazovali znížené obsahy zlúčenín, spôsobujúcich vadné senzorické zafarbenie a podstatne zlepšenú stabilitu pri skladovaní.

P r í k l a d 9

Výroba pomarančového nektáru so senzoricky zlepšenou stabilitou pri skladovaní za použitia čisteného bezbunečného extraktu z mikroorganizmov

a) Výroba a čistenie bezbunečného extraktu

Po výrobe bezbunečného extraktu mikroorganizmu *Pyknoporus*

cinnabarinus podľa príkladu 5 sa tento rozdelí pomocou gélovej filtrácie na rôzne proteínové frakcie v rôznych oblastiach molekulovej hmotnosti. Jednotlivé frakcie sa skúšajú v sére pomarančovej šťavy na odbúravanie kyseliny ferulovej. Dve z celkom šiestich frakcií, ktoré odbúravali kyselinu ferulovú, boli spojené ako čistený bezbunečný extrakt.

b) výroba pomarančového nektáru z koncentrátu pomarančovej šťavy a odstránenie kyseliny ferulovej

Z koncentrátu pomarančovej šťavy, invertného cukru a demineralizovanej vody sa vyrobí pomarančový nektár s obsahom ovocnej šťavy 60 % hmotnostných. Nápoj sa zmieša s 1 ml/l extraktu, vyrobeného podľa odstavca a) a ponechá sa stáť po dobu 5 hodín pri teplote miestnosti. Po tomto spracovaní nie je už voľná, ani viazaná kyselina ferulová dokázateľná. Nápoj sa zmieša so zodpovedajúcim množstvom pomarančovej vodnej fázy, naplní sa do sklenených fliaš a obvyklým spôsobom sa zahriatím zaistí trvanlivosť.

Po dvanásťmesačnom skladovaní pri teplote miestnosti nie je rozdiel od porovnávacích vzoriek PVG dokázateľná; senzorické vlastnosti sú oproti zrovnávacím vzorkám zreteľne zlepšené a produkt zodpovedá svojim chuťovým profilom neskladovaným nespracovaným vzorkám.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Nealkoholický nápoj so zníženým obsahom zlúčenín, spôsobujúcich vadné senzorické zafarbenie, a tým so zlepšenou stabilitou pri skladovaní pri zachovaní ostatných vlastností a obsahových látok nápoja,
v y z n a č u j ú c i s a t ý m , ž e

- obsah rastlinnej šťavy je 20 až 100 % hmotnostných, výhodne 40 až 100 % hmotnostných,
- hodnota pH je v rozmedzí 2,8 až 5,2,
- celkový extrakt je v rozmedzí 2 až 16 g/100 g, výhodne 4 až 16 g/100 g a
- pomer celkového extraktu, vyjadreného v g/100g, k celkovým kyselinám, vyjadreným ako g/100 g kyseliny citrónovej, činí 5 až 50,

a že nápoj po skladovaní po dobu dvanástich mesiacov pri teplote 20 °C nepresiahne obsah

- 1,2 mg/l voľných hydroxyškoricových kyselín a
- 0,2 mg/l jednoduchých vinylfenolov, počítané ako p-vinylguaajakol.

2. Nealkoholický nápoj podľa nároku 1,
v y z n a č u j ú c i s a t ý m , ž e j e v y r o b e n ý z o v o c n e j š ť a v y a / a l e b o o v o c n e j d r e n e , k o n c e n t r á t u o v o c n e j š ť a v y a / a l e b o o v o c n e j d r e n e , z e l e n i n o v e j š ť a v y a / a l e b o z e l e n i n o v e j d r e n e a l e b o

koncentrátu zeleninovej šťavy jednotlivo alebo v kombinácii.

3. Nealkoholický nápoj podľa nárokov 1 alebo 2 v koncentrovanej forme,

v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že obsah celkového extraktu je 40 až 88 g/100 g.

4. Nealkoholický nápoj podľa niektorého z nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa ako východiskový materiál použijú citrusové šťavy, ako je pomarančová šťava a grapefruitová šťava a/alebo koncentráty pomarančovej šťavy a grapefruitovej šťavy.

5. Nealkoholický nápoj podľa niektorého z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa použijú šťavy a/alebo koncentráty z jadrového ovocia, kôstkového ovocia a/alebo bobuľového ovocia.

6. Nealkoholický nápoj podľa niektorého z nárokov 1 až 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že nápoj vhodný pre pitie nepresiahne po skladovaní po dobu dvanástich mesiacov pri teplote 20 °C obsah

- 0,6 mg/l voľných hydroxyškoricových kyselín a

- 0,05 mg/l jednoduchých vinylfenolov, počítané ako p-vinylguajakol.

7. Nealkoholický nápoj, výhodne vyrobený z citrusových plodov, podľa niektorého z nárokov 1 až 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že nápoj vhodný na pitie nepresiahne po skladovaní po dobu dvanástich mesiacov pri teplote 20 °C obsah

- 5-hydroxy-2-metylfurfuralu 0,5 mg/l.

8. Spôsob výroby nápoja podľa niektorého z nárokov 1 až 7,

v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa zlúčeniny, spôsobujúce pri skladovaní vadné senzorické zafarbenie, selektívne odstránia alebo premenia behom výroby alebo po nej, k čomu sa predstupne, rozpustené v nápoji, selektívne odstránia pomocou vhodných deliacich postupov a/alebo sa selektívne premenia pomocou enzýmov a/alebo mikroorganizmov a/alebo prísad.

9. Spôsob podľa nároku 8,

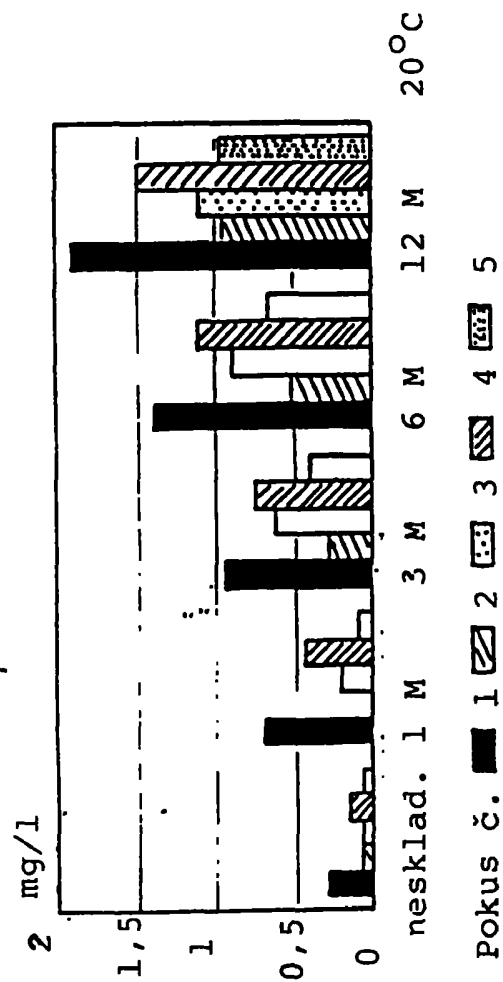
v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa pred odstránením alebo premenením predstupňov pridajú redukujúce organické sírne zlúčeniny.

10. Obalový materiál pre skladovanie nápoja podľa niektorého z nárokov 1 až 7 a/alebo prísady, ktoré sa do nápoja pridávajú pred plnením a skladovaním,

v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že obalový materiál, prípadne prísady, majú vlastnosť, že selektívne odstraňujú alebo premieňajú zlúčeniny, spôsobujúce vadné senzorické zafarbenie pri skladovaní.

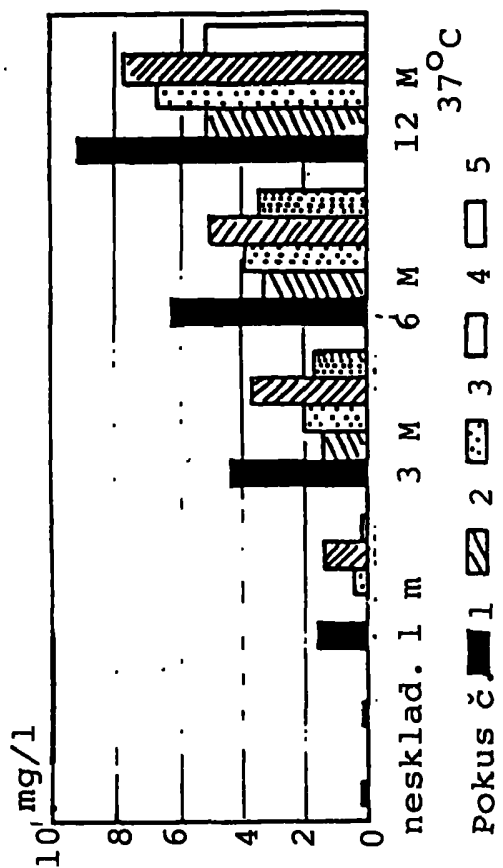
Obr. 1a

Voľná kyselina ferulová po skladovaní
pri 20°C

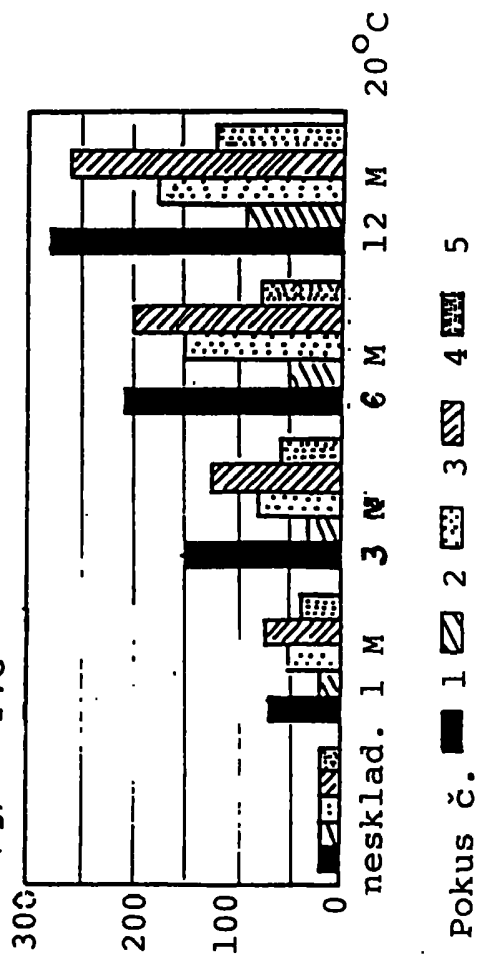


Obr. 1b

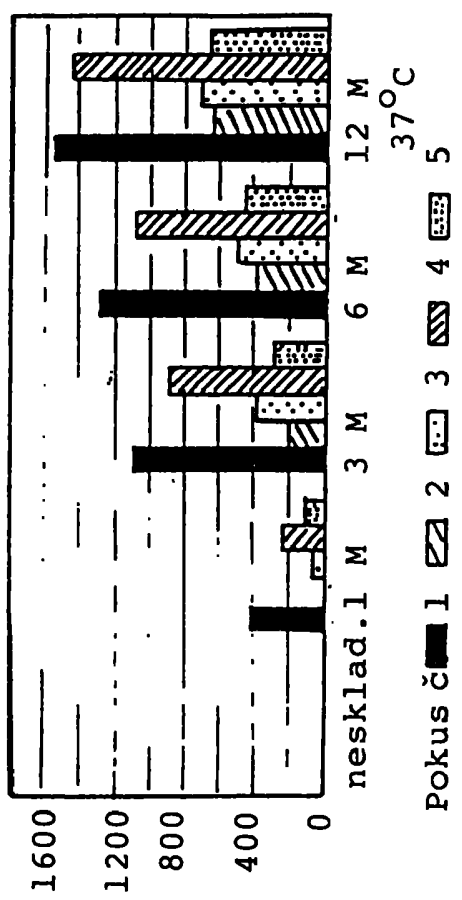
Voľná kyselina ferulová po skladovaní
pri 37°C



Obr. 2a
PVG po skladování při 20°C

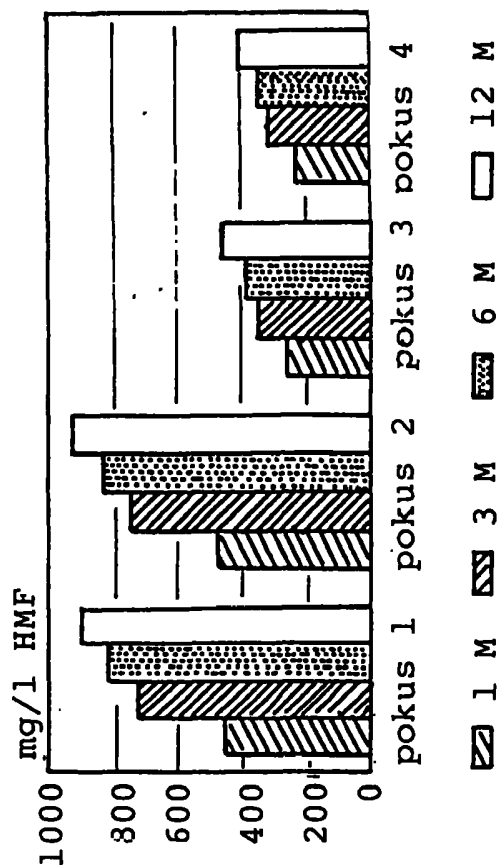


Obr. 2b
PVG po skladování při 37°C



Obr. 3a

HMF po skladování při 20°C



Obr. 3b

HMF po skladování při 37°C

