



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT**

67773

C (45) Patenti on myönnetty 12.10.1985
Patentti on julkaistu

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ A 23 B 4/00

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	824239
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	09.12.82
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	15.04.82
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	09.12.82
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	28.02.85
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	PCT/N082/00022
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	15.04.81
Norja-Norge(N0)	811317

(71)(72) Kjell Rolf Opshaug, Singasteinvn. 4, Oslo 1, Norja-Norge(N0)

(74) Oy Heinänen Ab

(54) Menetelmä kalan, kuten sillin nopeaksi entsymaattiseksi kypsyttämiseksi
- Förfarande för snabb enzymatisk mogning av fisk, såsom sill

(57) TIIVISTELMÄ

Menetelmä sopivan suolamäärän sisältävän kalan nopeaksi entsymaattiseksi kypsyttämiseksi, jolloin kala filetoidaan, siitä poistetaan nahka, se puhdistetaan sekä tehdään diffuusiota vastaanottavaksi pakastattaessa, mahdollisesti suolattaessa tai vakuuimissa, ennen filetoimista, sen aikana tai sen jälkeen.

Fileisiin annetaan vaikuttaa säilöliemen alhaisessa lämpötilassa alle 10° C:ssa, mieluiten alle 5° C:ssa, joka liemi sisältää suolamäärän laskettuna kokonaisvesimäärästä sillissä ja liemessä sekä mahdollisesti fileen suolasta, joka siinä oli pantaessa säilöliemeen, jolla määrällä saadaan 4-8 %, edullisesti 6 %, suolaa valmiiksi kypsytettyyn fileetuotteeseen.

Edelleen liemi sisältää 0-8 % sokeria ja mahdollisesti mausteita ja muita aineita, joilla voi olla merkitystä makuun, liuotettuna tai hienojakoisena.

Samoin lisätään kypsymiseen tarvittavat entsyymit filetoidusta sillistä saatujen sisälmysten muodossa luonnontuotteena, edullisesti hienojakoisessa muodossa, tai tämä korvataan tuoreella tai säilötyllä vastaavalla sisälmyksellä muusta kalasta tai vastaavalla määrällä kaupasta saatavaa kiteistä proteolyyttistä entsyymiä tai entsyymivalmistetta.

1-5 vuorokauden kypsymisajan jälkeen entsyymitoiminta pysäytetään, tuotteen laadun ollessa parhaimmillaan, tunnetulla tavalla pakastamalla tai kemiallisesti inaktivoimalla sinänsä tunnetulla tavalla.

(57) SAMMANDRAG

Förfarande för att låta fisk med lämplig salthalt mogna snabbt enzymatiskt varvid fisken fileras, flås, rengörs och görs öppen för diffusion genom djupfrysning, eventuellt saltning eller vakuum, under eller efter fileringen.

Filfäerna exponeras i en lake med låg temperatur - under 10°C , helst under 5°C som innehåller en saltmängd som kalkylerats utgående från den totala vattenmängden i sill och lake samt eventuell salt i filén vid inläggningen i laken, med vilken mängd erhålles 4-8 %, företrädesvis 6 % salt i den färdigt mognade filproduktan.

Vidare innehåller laken 0-8 % socker och eventuella kryddor och andra ämnen i upplöst eller finfördelt tillstånd som kan ha betydelse för smaksättningen.

Likaså tillsättes de för mogningen nödvändiga enzymerna i form av inälvor från den filerade sillen i naturlig, företrädesvis finfördelad form eller detta ersättes med färska eller konserverade motsvarande inälvor från annan fisk eller med motsvarande mängd på annat vis kommersiellt tillgängliga kristallina proteolytiska enzymer eller enzympreparat.

Efter en mogningstid på 1-5 dygn stoppas enzymaktiviteten vid optimal produktkvalitet på känt vis genom djupfrysning eller kemisk inaktivering på i och för sig känt sätt.

MENETELMÄ KALAN, KUTEN SILLIN NOPEAKSI ENTSYMAATTISEKSI KYPSYTTÄMISEKSI - FÖRFARANDE FÖR SNABB ENZYMATISK MOGNING AV FISK, SÅSOM SILL

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä kalan, kuten sillin nopeaksi entsyymaattiseksi kypsyttämiseksi, jossa menetelmässä kalaan lisätään suolaa sekä kypsymisprosessiin tarvittavat entsyymit sisälmyksen, kuten luonnollisen hienoksi jauhetun kalan umpisuolen (*pylorus caecae*) muodossa tai kaupallisena tuotteena saatavana vesiliukoisena, proteolyyttisenä entsyyminä tai entsyymivalmisena, sekä mahdollisesti sokeria ja/tai muita aineita, kuten mausteita liuenneessa tai helposti liukenevassa muodossa, ja jossa menetelmässä kalan ja säilöliemen lämpötila pidetään vesifaasin jäätympisteen ja 10°C:n välillä siksi, kunnes kala on saavuttanut halutun, sille ominaisen maun ja konsistenssin, ja sen jälkeen entsyymitoiminta keskeytetään esim. syväjäädätyksellä tai kemiallisella inaktivoinnilla.

Nykyisin käytetyt fermentoitujen kalavalmisteiden, kuten suola- ja maustesillin, valmistusmenetelmät ovat hankalia ja hitaita tai niissä käytetään lisäaineita, jotka eivät ole sallittuja ravintoainelainsäädännön mukaisesti. Perinteisessä ja tavallisesti käytetyssä menetelmässä esim. maustesillin suolakypsytyksessä on tavallista poistaa sillistä pää, minkä jälkeen kala pannaan tynnyreihin ja sen jälkeen lisätään 12-15 % suolaa, 0-8 % sokeria, luonnonmausteseoksia sekä mahdollisesti salpietaria värireaktion saavuttamiseksi.

Suolan päätehtävänä on säilyttäminen. Suuri väkevyys aikaansaa sen, että proteiinit denaturoituvat, jolloin vapautuu vettä. Sillistä tulee silloin kovaa.

Tyydyttävän koostumuksen ja maun saavuttamiseksi silliä voidaan varastoida 3-7 kuukautta. Tänä aikana lohkaisevat läsnäolevat entsyymit proteiinimolekyylit vesiliukoisiksi yhdisteiksi, jolloin saavutetaan tasainen rakenne ja tyyppillinen aromi.

Sillin syötävien osien - fileiden - suolapitoisuus on tässä vai-

heessa aivan liian suuri, jotta kalaa voitaisiin käyttää sellaisenaan. Suolapitoisuus on siksi alennettava liottamalla 5-8 %:iin - edullisesti 6 suolaprocenttiin fileessä, ennen kuin se kelpaa syötäväksi.

Tavallisen maustesillin lisäkäsittelyssä esim. haarukkapaloiksi tulee erikoisesti kiinnittää huomiota fileen suolapitoisuuteen lisättäessä suolaa käytettyyn maustekastikkeeseen.

Edelleenjalostuksessa saadaan lisäksi suuria määriä suolapitoisia fileestä leikkaamalla poistettuja osia. Näillä ei ole mitään käyttöä ja perinteisen maustesillin edelleenjalostuksessa, kun silleistä poistetaan päät, syntyy siksi jäteongelmia.

Ennestään on tunnettua, että sillin sisälmyksistä - erityisesti umpisuolista - saatava entsyymi aikaansaa sillin biokemialliset kypsymisprosessit.

Nopeuteen, jolla entsyymit hajoittavat sillin lihaskudoksen, vaikuttavat useammat tekijät, mutta erikoisesti ympäristön suolapitoisuus ja lämpötila. Lisääntyvä suolapitoisuus vaikuttaa estävästi, kun taas kohoava lämpötila kiihdyttää reaktioita tietyissä rajoissa.

Ennestään tunnetaan useita menettelytapoja sillin kypsymisprosessin säätämiseksi erilaisilla keinoilla ja aineilla.

Norjalaisesta patenttijulkaisusta 131629 tunnetaan menetelmä, jolle on tunnusomaista, että silliin lisätään kemiallisesti puhdistettua ja kuivattua entsyymivalmistetta (entsyymitiivistettä), joka on saatu kalansisälmyksistä, jolloin lisätyn entsyymivalmisteen määrä on 0,1-0,5 kg 100 sillikiloa kohti.

Patentissa keksinnön tarkoituksena on säätää kypsymisprosessia, kun raaka-aine on pyydystetty vuodenaikana, jona sillin sisälmyksen entsyymivaikutus on liian vähäinen normaalin kypsymisen tapahtumiseksi.

Selityksestä selviää edelleen, että kypsyminen tapahtuu, kun suolapitoisuus ja sokeri- ja salpietarimäärä ovat tavanomaiset.

Selostettuun menetelmään liittyy oleellisia haittoja. Entsyymi-valmisteen valmistus on monimutkaista ja tulee kalliiksi. Sitä paitsi ei saavuteta mitään etuja valmiin tuotteen suhteen verrattaessa tavanomaisiin menetelmiin. Niinpä tuote on käyttöä varten liotettava ja edelleen käsiteltäessä saadaan samat määrät käytettäväksi kelpaamattomia jätteitä.

Norjalaisesta patenttijulkaisusta 124811 tunnetaan menetelmä kalan suolaamiseksi ja kypsyttämiseksi, jossa menetelmässä tärkeimpänä tarkoituksena on aikaansaada tuote, jonka suolapitoisuus on sopiva suoraa käyttöä varten.

Kyseiselle menetelmälle on tunnusomaista se, että kypsyminen tapahtuu säilöliemessä, jonka 8-20 % suolamäärän lisäksi sisältää aina 3 prosenttiin asti glukonihappo-deltalaktonia. Osoitukseksi menetelmän haitoista riittää se, että glukonihappo-deltalaktonin lisääminen ravintoaineisiin ei ole luvallista lainsäädännön perusteella.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on välttää haittoja sekä tavanomaisissa että uudemmissa kalankypsytyksmenetelmissä, erityisesti sillin kypsytyksessä.

Keksinnön tarkoituksena on siten saavuttaa:

- Järkiperäinen tuotanto tehokkaasti lyhentäen sekä tavanomaisille että uudemmille menetelmille ominaista pitkää kypsytyksaika, tähänastisesta 7 kuukaudesta aina 1 vuorokauteen.
- Parempi raaka-aineen hyväksikäyttö, koska sivutuotteet, kuten mätä ja maiti, voidaan käyttää ihmisravinnoksi, sekä leikkausjätteet sen lisäksi arvokkaaksi rehuksi, erityisesti kalankasvatuksessa.
- Suoraan syötäväksi valmiin fileet tuotteen valmistus, jonka suolapitoisuus on sopiva, edullisesti 6 %.
- Tasainen tuotantotoiminta ilman huippuja, jotka ovat seurausena kausivaihteluista kalastuksessa.
- Raaka-aineen korkeampi jalostusaste edelleenjalostuksessa.

Keksinnölle tunnusomaiset seikat käyvät selville patenttivaatimuksista.

Keksinnön tarkoitukset saavutetaan käyttämällä raaka-aineena jäädytettyä tai suolattua nahatonta fileetä tai vastaavaa pakastesilliä. Tämä tarkoittaa sitä, että sivu- ja jätetuotteet ovat tuoreina, kun suolaus- ja kypsytyprosessi alkaa. Tällöin on samalla perustana seuraavalle nopealle prosessille se, että vain se osa sillistä, joka on valmiina tuotteena - fileet - on mukana menetelmässä.

Fileen vesi- ja kuiva-ainemäärään lasketaan keksinnössä etukäteen niiden lisäaineiden määrä, jotka ovat mukana antamassa halutun kypsyysasteen, suolapitoisuuden, sokeripitoisuuden ja mausteen maun valmiissa kypsytetyssä tuotteessa.

Tämä tarkoittaa ensinnäkin sitä, että lisätty entsyymivalmisteeseen, suolan ja muiden aineiden määrä reaktionesteessä, säilöliemessä, lasketaan koko sillimäärän vesisisällöstä ja säilöliemestä, samalla kun liuotetut aineet ovat jakautuneet tasaisesti koko vesimäärään ennen kuin tuotteen laatu on parhaimmillaan ja kypsytyprosessi keskeytetään pakastamalla tai lopettamalla entsyymien happovaikutus sinänsä tunnetulla tavalla.

Optimi-reaktionopeus edellyttää kuitenkin optimaalista diffuusionopeutta kaikille aineille, joiden edellytetään diffundoituvan solukudokseen ja osallistuvan käymistapahtumaan sekä lisäksi maun antamiseen.

Edellytykset toteutetaan keksinnön mukaisesti raaka-aineen edellä mainitulla pakastamisella ennen prosessin käyntiinlähtöä ja/tai käyttämällä suurvakuumia - viimeistään silloin, kun filee saateetaan säilöliemen vaikutuksena alaiseksi. Suolakyllästystä voidaan myös käyttää. Tällöin saavutetaan kudoksen solujen rikkoutuminen, mikä lisää diffuusionopeutta huomattavasti. Kun kaikki fyysiset esteet aineiden tunkeutumisen estämiseksi - nahka ja muut kalvot - on poistettu, joutuu puhdistettu filee suoraan säilöliemen vaikutukselle alttiiksi, jossa liemessä niiden aineiden,

joiden on tarkoitus tunkeutua fileeseen, on edellytetty olevan liuotettuina tai muulla tavalla helposti saatavassa muodossa, esim. kolloidaalisesti jakautuneita.

Se entsyymimäärä, joka tarvitaan katalysoimaa biokemiallista hajottamisprosessia perinteisesti kypsytetyssä sillissä, erottuu sillin luonnollisista sisälmyksistä saaduista ruuansulatusentsyymeistä. Näitä on erityisesti tavallisesti suola- ja maustesilliin käytettävän sillilaadun umpisuolessa ja ne jäävät silliin suolattaessa. Tämä tarkoittaa sitä, että keksinnön mukaista kypsytyprosessia katalysoi fileoitaessa kerätty umpisuolimäärä.

Tämä tai vastaava määrä muusta kalasta saatuja umpisuoлия voidaan säilyttää keksinnön mukaisesti jäädytettynä siihen asti kunnes tarvetta ilmenee. Sitä käytetään luonnontilassa samassa suhteessa kuin sitä on luonnossa sillissä. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää vastaavia määriä kaupasta saatavia proteolyttisiä entsyymejä tai entsyymivalmisteita, jotka on määritetty standardimittausmenetelmillä.

Lisäämällä umpisuolet suoraan säilytysliemeen luonnollisessa muodossa - edullisesti kolloididispersiona tai muussa helposti saatavissa olevassa muodossa - saadaan keksinnön mukaisesti entsyymit liukenemaan silmänräpäyksellisesti säilöliemeen. Tällöin alkavat hajottamisprosessit heti fileen pinnassa.

Samanaikaisesti tulee suolan pitoisuus kuitenkin fileiden pinnassa keksinnön mukaisesti olemaan maksimaalinen, ja sen seurauksena myös proteiinien denaturoituminen suolan vaikutuksesta. Tällöin entsyymitoiminta tulee jarrutetuksi ja pysyy tasapainossa siten, että solukudos ei liukene pinnasta.

Keksinnön yllättävä vaikutus ilmenee siinä, että tasapaino saavutetaan parhaiten, kun ympäristön suolamäärä on sellainen, että saadaan valmiiksi kypsytettyjä fileevalmisteita, joissa on parhaana pidetty suolapitoisuus - n. 6 %.

Kypsytysprosessin nopeuden lisäsäätöä varten sekä mikro-organis-

mien kasvun pitämiseksi alhaisena alennetaan lämpötila alle 10° C:n, edullisesti alle 5°C:n ennen entsyymipreparaatin lisäystä. Koska suolamolekyylit ovat pienempiä kuin muut molekyylit- ja ionidispersioaineet, joilla on merkitystä prosessissa, nämä tunkeutuvat ensin kudokseen, jollei niitä ole siellä jo ennestään, sekä vähitellen denaturoivat proteiinit riittävässä määrin niin, että saavutetaan tyypillinen tasainen rakenne ja aromi.

Tällä tavoin ylläpidetään tasapaino elektrolyyttien denaturoivan vaikutuksen ja entsyymien proteiineja liuottavan vaikutuksen välillä koko fileessä kypsymisjakson aikana.

Samalla ylläpidetään myös biologinen tasapaino. Elektrolyyttiväkevyys ei ole kyllin korkea estämään mikro-organismien kasvua, mutta matalien lämpötilojen yhteydessä, jotka ovat tarpeen entsyymitoiminnan säätämiseksi, pysyy ei-toivottujen mikro-organismien kasvu vähäisenä lyhyenä kypsymisaikana, joka on 1-5 vuorokautta.

Siitä, että suola kuvatulla tavalla tunkeutuu tileeseen ja denaturoi proteiinit ennen kuin suuremmat molekyylit pääsevät sisään, seuraa se, että sanotulla tavalla keksinnön mukaisesti voidaan käyttää myös raaka-ainetta, joka on säilötty suolalla mutta kysymätöntä.

Fileen suolapitoisuus prosessin alussa on silloin suurempi kuin sen lopussa, koska kaikki liukenevat aineet jakautuvat tasaisesti veteen. Keksinnön mukaisesti on kokonaissuolapitoisuus kaikessa länsäolevassa vedessä ratkaiseva lopputulokselle. Epätasaisen kypsymisen vaara voidaan välttää keksinnön mukaisesti pitämällä yllä niin alhaista lämpötilaa ympäristössä, että hajoamisprosessit hidastuvat oleellisesti tai pysähtyvät kokonaan kunnes suolapitoisuus, vesipitoisuus ja entsyymiväkevyys ovat tasoittuneet, ja minkä jälkeen lämpötilaa nostetaan ja biokemiallinen uudelleenmuodostus tapahtuu edellytetyllä tavalla.

Seuraava esimerkki valaisee erästä tyypillistä menetelmää kek-

67773

sinnön soveltamiseksi käytäntöön:

10 kg nahatonta sillifileetä, jossa oli 60 % vettä, pantiin säilöliemeen, jossa oli 600 g liuotettua ja hienojakoista pylorus caecaea (umpisuolia), jotka oli otettu sillistä ja jäädytetty fileoimisen jälkeen. Säilöliemeen oli liuotettu 1600 g suolaa, 800 g sokeria ja mausteutetta 10 litraan vettä.

5 vuorokauden seisottamisen jälkeen 3°C:ssa silli oli täysin kypsytetty ja sen koostumus oli joustava ja aromi hyvä.

Maustesillifileet pakastettiin ja arvioitiin sen jälkeen "Hermetikkindustriens Kontrollinstitut":issa Stavangerissa. Ne luokiteltiin "hyväksi tavaraksi". Suolapitoisuuden perusteella, joka mitattiin 5,9 %:ksi, silli luokiteltiin "sopivaksi suoraan käytettäväksi".

Sama koe on toistettu useita kertoja käyttäen sekä käsittelemätöntä että hienoksi jauhattua pylorus caecaea eri kalaladuista sekä vielä kaupasta saatavia entsyymipreparaatteja.

Entsyymiväkevyydellä ja ympäristön lämpötilalla on vaikutusta kypsymisaikaan tietyissä rajoissa. Näiden olosuhteiden optimoinnilla saavutetaan suolasillille kypsymisajaksi aina niinkin lyhyt aika kuin 1 vuorokausi.

Käytetyllä entsyymilaadulla on jossakin määrin vaikutusta saavutettavaan makuun, mutta se ei ole kriittinen keksinnön käytännön sovellutuksessa.

67773

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä kalan, kuten sillin nopeaksi entsyymaattiseksi kypsyttämiseksi, jossa menetelmässä kalaan lisätään suolaa sekä kypsymisprosessiin tarvittavat entsyymit sisälmyksen, kuten luonnollisen hienoksi jauhetun kalan umpisuolen (pylorus caecae) muodossa tai kaupallisena tuotteena saatavana vesiliukoisena, proteolyyttisenä entsyyminä tai entsyymivalmisteena, sekä mahdollisesti sokeria ja/tai muita aineita, kuten mausteita liuenneessa tai helposti liukenevassa muodossa, ja jossa menetelmässä kalan ja säilöliemen lämpötila pidetään vesifaasin jäätymispisteen ja 10° C:n välillä siksi, kunnes kala on saavuttanut halutun, sille ominaisen maun ja konsistenssin, ja sen jälkeen entsyymitoiminta keskeytetään esim. syväjäädätyksellä tai kemiallisella inaktivoinnilla, t u n n e t t u siitä, että kalan solukudos tehdään avoimeksi diffuusiolle jäädäyttämällä ja/tai vakuumikäsittelyllä sekä poistamalla siitä osia, sopivimmin siten, että muodostuu puhdistettu, nahaton filee, että kalaan lisätään suolaa siten, että fileen lihaskudoksessa tulee olemaan 4-8 %, sopivimmin 6 % suolaa laskettuna sillä perusteella, että suola on tasaisesti jakautuneena lihaskudoksen ja säilöliemen koko vesimäärään, ja että kalan ja säilöliemen lämpötila pidetään mainitulla lämpötilavälillä ainakin yhden vuorokauden ajan, muttei oleellisesti yli viittä vuorokautta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalan ja säilöliemen lämpötilaa pidetään lähempänä mainitun lämpötilavälin alarajaa, jossa entsyymitoiminta on vähäistä, siksi kunnes suola- ja entsyymipitoisuudet kalassa ja säilöliemessä ovat samat, ja että tämän jälkeen kala ja säilöliemi saatetaan mainitulla lämpötilavälillä olevaan korkeampaan lämpötilaan, joka säilytetään kypsytysperiodin loppuajan.

PATENTKRAV

1. Förfarande för snabb enzymatisk mogning av fisk, såsom sill, i vilket förfarande till fisk tilläggs salt samt de till mogningsprocessen nödvändiga enzymen i form av inälvor, såsom naturlig finfördelad blindtarm (pylorus caecae) från fisk, eller som ett kommersiellt tillgängligt, vattenlösligt, proteolytiskt enzym eller enzympreparat, samt möjligtvis socker och/eller andra ämnen, såsom kryddor i upplöst eller lätt upplösligt tillstånd, och i vilket förfarande temperaturen av fisken och laken hålles mellan vattenfasens fryspunkt och 10°C tills fisken har uppnått den önskade tillhöriga smaken och konsistensen och därefter enzymaktiviteten avbrytes genom t.ex. djupfrysning eller kemisk inaktivering, k ä n n e t e c k n a t därav, att fiskens cellvävnad göra öppen för diffusion genom nedfrysning och/eller vakuumbehandling samt genom avlägsnande av delar, företrädesvis till en rengjord, skinnfri filé, att till fisken tilläggs salt så att filéns muskelvävnad kommer att innehålla 4-8 %, företrädesvis 6 % salt, räknat på grund av en jämn fördelning av salt i den totala vattenmängden i muskelvävnaden och laken, och att temperaturen hos fisken och laken hålles inom den nämnda temperaturintervallen åtminstone för ett dygn men inte väsentligt över fem dygn.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen hos fisken och laken hålles närmare till den lägre gränsen av den nämnda temperaturintervallen, där enzymaktiviteten är låg, tills salt och enzymen har samma koncentrationer i fisken och i laken, och att därefter fisken och laken bringas till en högre temperatur inom den nämnda temperaturintervallen som bibehålles för den återstående delen av mogningsperioden.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 001 575 (53 c 2).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Norja-Norge(NO) 131 629 (A 23 B 4/02).

Ruotsi-Sverige(SE) 369 664 (A 23 b 3/00), 394 242 (A 23 B 4/00).