РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 345 540** (13) **C2**

(51) МПК
A23B 7/02 (2006.01)
A23L 1/29 (2006.01)
A23L 1/216 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2007108096/13, 23.08.2005**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.08.2005

(30) Конвенционный приоритет:
31.08.2004 US 10/931,021

(43) Дата публикации заявки: **10.10.2008**

(45) Опубликовано: **10.02.2009 Бюл. № 4**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 6599547 B1, 29.07.2003. US 5514387 A, 07.05.1996. US 6210720 B1, 03.04.2001. GB 335214 A, 19.09.1930.**

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу:
02.04.2007

(86) Заявка PCT:
US 2005/030030 (23.08.2005)

(87) Публикация PCT:
WO 2006/026278 (09.03.2006)

Адрес для переписки:
188663, Ленинградская обл., Всеволожский р-н, ОС Кузьмолово, а/я 5, пат.пов. Е.К.Аверьянову

(72) Автор(ы):
ЭЛДЕР Винсент Аллен (US),
ФУЛЧЕР Джон Грегори (US),
ЛЕУНГ Генри Кин-Ханг (US),
ТОПОР Михаэль Грант (US)

(73) Патентообладатель(и):
Фрито-Лей Норс Америка, Инк. (US)

(54) СПОСОБ УМЕНЬШЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АКРИЛАМИДА В ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу уменьшения количества акриламида в термически обработанных пищевых продуктах. Способ изготовления сухого пищевого продукта, включающий разрушение клеточной структуры крахмалистого пищевого продукта, содержащего аспарагин, добавление одного или нескольких реагентов, выбранных из хлорида кальция и пищевой кислоты, высушивание этой смеси для получения сухого пищевого продукта. Таким образом, можно изготовить обезвоженные картофельные хлопья, из которых впоследствии можно приготовить тесто. При обжаривании приготовленного теста в готовом изделии образуются более низкие уровни акриламида. 3 н. и 18 з.п. ф-лы, 12 ил., 25 табл.

RU 2345540 C2

RU 2345540 C2

RUSSIAN FEDERATION

(19) RU (11) 2 345 540 (13) C2

(51) Int. Cl.
A23B 7/02 (2006.01)
A23L 1/29 (2006.01)
A23L 1/216 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007108096/13, 23.08.2005**

(24) Effective date for property rights: **23.08.2005**

(30) Priority:
31.08.2004 US 10/931,021

(43) Application published: **10.10.2008**

(45) Date of publication: **10.02.2009 Bull. 4**

(85) Commencement of national phase: **02.04.2007**

(86) PCT application:
US 2005/030030 (23.08.2005)

(87) PCT publication:
WO 2006/026278 (09.03.2006)

Mail address:
188663, Leningradskaja obl., Vsevolozhskij r-n, OS Kuz'molovo, a/ja 5, pat.pov. E.K.Aver'janovu

(72) Inventor(s):
EhLDER Vinsent Allen (US),
FULChER Dzhon Gregori (US),
LEUNG Genri Kin-Khang (US),
TOPOR Mikhaehl' Grant (US)

(73) Proprietor(s):
Frito-Lej Nors Amerika, Ink. (US)

(54) METHOD FOR REDUCING ACRYLAMIDE FORMATION IN HEAT TREATED FOOD PRODUCTS

(57) Abstract:

FIELD: food products.

SUBSTANCE: method for producing a dry food product, which involves cellular structure destruction of a starchy asparagine-containing food product, addition of one or two agents selected from calcium chloride and edible acid, drying of this mixture to obtain dry food product. Thus, dehydrated potato flakes can be made, which can be further used for making dough.

EFFECT: lower acrylamide levels in fried final product.

21 cl, 13 dwg, 25 tbl

RU 2345540 C2

RU 2345540 C2

Предпосылки создания изобретения

Перекрестные ссылки на родственные заявки

Данная заявка является частичным продолжением рассматриваемых заявок на патенты США 10/372738 и 10/372154, обе из которых поданы 21 февраля 2003 года и обе из которых являются частичным продолжением рассматриваемой заявки на патент США 10/247505, поданной 19 сентября 2002 года.

Область техники

Данное изобретение относится к способу уменьшения количества акриламида в термически обработанных пищевых продуктах и позволяет изготавливать пищевые продукты, имеющие значительно более низкие уровни акриламида. Конкретнее, данное изобретение относится к: а) добавлению двух или более реагентов, понижающих содержание акриламида, в процессе изготовления искусственно изготовленного пищевого продукта и б) использованию различных реагентов, понижающих содержание акриламида, в процессе изготовления картофельных хлопьев или других промежуточных продуктов, используемых при изготовлении искусственно изготовленного пищевого продукта.

Описание уровня техники

Химическое соединение акриламид в виде полимера используется в промышленности в течение длительного времени для обработки воды, улучшения регенерации масла, изготовления бумаги, во флокулирующих агентах, загустителях для обработки руды и тканей, сохраняющих складку. Акриламид выпадает в виде белых кристаллов, не имеет запаха и хорошо растворим в воде (2155 г/л при 30°С). К синонимам акриламида относятся: 2-пропенамид, этилен карбоксамид, амид акриловой кислоты, винил амид и амид пропеновой кислоты. Акриламид имеет молекулярную массу 71,08, точку плавления 84,5°С и точку кипения 125°С при 25 мм рт. столба.

В последнее время самые различные пищевые продукты дали положительные результаты при тестировании на присутствие в них мономера акриламида. Особенно большое количество акриламида было обнаружено в углеводных пищевых продуктах, подвергнутых высокотемпературной обработке. К пищевым продуктам, давшим положительные пробы на акриламид, относятся кофе, крупы, печенье, картофельные чипсы, крекеры, картофель, жаренный по-французски, хлеб и булочки, жареное панированное мясо. В общем случае относительно низкое содержание акриламида было обнаружено в нагретых богатых протеинами пищевых продуктах, в то время как относительно высокое содержание акриламида было обнаружено в богатых углеводами пищевых продуктах по сравнению с необнаруженными уровнями в нагретых и отваренных пищевых продуктах. Согласно имеющейся информации уровни акриламида обнаружены в различных одинаково обработанных пищевых продуктах находятся в интервале 330-2300 мкг/кг в картофельных чипсах, в интервале 300-1100 мкг/кг в картофеле, жаренном по-французски, в интервале 120-180 мкг/кг в кукурузных чипсах, и в интервале от необнаружимого значения до 1400 мкг/кг в различных крупяных продуктах для завтрака.

В настоящее время считается, что акриламид образуется вследствие присутствия аминокислот и редуцирующих сахаров. Например, считается, что реакция между свободным аспарагином, аминокислотой, обычно присутствующими в сырых овощах, и свободными редуцирующими сахарами объясняет появление большей части акриламида, обнаруживаемого в жареных пищевых продуктах. Аспарагин составляет приблизительно 40% общего содержания свободных аминокислот в сыром картофеле, приблизительно 18% общего содержания свободных аминокислот во ржи с высоким содержанием протеина и приблизительно 14% общего содержания свободных аминокислот в пшенице.

Возможно также образование акриламида из аминокислот, отличных от аспарагина, но это еще не было подтверждено с достаточной степенью надежности. Например, сообщалось об образовании некоторого количества акриламида в опытах с глютамином, метионином, цистеином и аспартановой кислотой в качестве предшественников. Эти данные, однако, трудно подтвердить вследствие скрытого присутствия примесей аспарагина в совокупности аминокислот. Тем не менее аспарагин был признан в качестве

аминокислоты - предшественника, более всего ответственной за образование акриламида.

Поскольку присутствие акриламида в пищевых продуктах является недавно обнаруженным фактом, то точный механизм его образования еще не был подтвержден. Однако в настоящее время считается, что наиболее вероятный путь образования акриламида включает реакцию Майара. Реакция Майара давно признана в пищевой промышленности в качестве важнейшей химической реакции при обработке пищевых продуктов и может влиять на вкус, цвет и пищевую ценность продукта. Реакция Майара требует наличия тепла, влаги, редуцирующих сахаров и аминокислот.

Реакция Майара включает целый ряд сложных реакций с образованием многочисленных промежуточных продуктов, но в общем случае может быть описана, как включающая три шага. Первый шаг реакции Майара включает соединения свободной аминогруппы (из свободных аминокислот и/или протеинов) с редуцирующим сахаром (таким как глюкоза) для образования рекомбинированных продуктов Амадори или Хейнса. Второй шаг включает разложение рекомбинированных продуктов различными альтернативными путями, включающими деоксиозоны, фрагментацию или разложение Стрекера. Сложный ряд реакций, включающих дегидратацию, элиминирование, циклизацию, фрагментацию и измельчение, приводит к образованию совокупности обусловливающих вкус промежуточных продуктов и соединений. Третий шаг реакции Майара характеризуется образованием коричневых азотосодержащих полимеров и сополимеров. Используя реакцию Майара как возможный путь образования акриламида, Фиг.1 иллюстрирует упрощенный вид возможных путей образования акриламида, начиная с аспарагина и глюкозы.

Вредные воздействия акриламида на человеческий организм не было установлено, но его присутствие в пищевых продуктах, особенно на повышенных уровнях, является нежелательным. Как отмечалось выше, относительно высокие концентрации акриламида обнаружены в пищевых продуктах, которые подверглись нагреванию или термической обработке. Уменьшение содержания акриламида в таких пищевых продуктах может быть достигнуто путем уменьшения содержания или полного устранения соединений - предшественников, которые образуют акриламид, создания препятствий образованию акриламида во время обработки пищевого продукта, разрушения или взаимодействия мономера акриламида при его образовании в пищевом продукте или удаления акриламида из продукта до его потребления. Понятно, что каждый пищевой продукт предъявляет особые требования к реализации любой из вышеуказанных возможностей. Например, пищевые продукты, которые нарезаются тонкими ломтиками и подвергаются кулинарной обработке как однородные кусочки, не могут быть легко смешаны с различными добавками без физического разрушения клеточной структуры, которая придает пищевым продуктам особые свойства при кулинарной обработке. Другие требования к обработке некоторых пищевых продуктов могут точно также сделать стратегии уменьшения содержания акриламида несовместимыми или чрезвычайно сложными.

В качестве примера на Фиг.2 показаны хорошо известные в данной области способы изготовления картофельных чипсов из сырого картофеля. Сырой картофель, который содержит около 80% или более воды по весу, сперва поступает на шаг 21 снятия кожицы. После того, как сырой картофель очищен, картофелины транспортируются на шаг 22 нарезания. Толщина каждого ломтика картофеля на шаге 22 нарезания зависит от желаемой толщины конечного продукта. Известные из уровня техники примеры включают нарезания картофеля ломтиками толщиной приблизительно 0,053 дюйма. Затем эти ломтики транспортируются на шаг 23 промывания, на котором поверхностный крахмал на каждом ломтике удаляется при помощи воды. Затем промытые ломтики картофеля транспортируются на шаг 24 кулинарной обработки. Этот шаг 24 кулинарной обработки обычно включает обжаривание ломтиков в обжарочном аппарате непрерывного действия при температуре, например, приблизительно 177°С в течение приблизительно 2,5 минут. На шаге кулинарной обработки содержание влаги в чипсе уменьшается, в общем случае, до значения менее 2% по весу. Например, типичный жареный картофельный чипс выходит

из обжарочного аппарата с влажностью приблизительно 1,4% по весу. Затем обжаренные картофельные чипсы транспортируются на шаг 25 заправки пряностями, на котором во вращающемся барабане добавляются приправы. Наконец, приправленные чипсы следуют на шаг 26 упаковки. Обычно этот шаг 26 упаковки включает подачу приправленных чипсов на один или несколько весов, которые затем направляют чипсы к одной или нескольким заполняющим и запечатывающим машинам вертикальной формы для упаковки в гибкие пакеты. Упакованный продукт поступает в торговую сеть и покупается потребителем.

Малейшие изменения в некоторых шагах обработки картофельных чипсов, описанных выше, могут привести к значительным изменениям в характеристиках конечного продукта. Например, продолжительное время пребывания ломтиков в воде на шаге 23 промывания может привести к выщелачиванию из ломтиков соединений, которые придают конечному продукту картофельный вкус, цвет и текстуру. Увеличение времени пребывания или температуры нагревания на шаге 24 кулинарной обработки могут привести к увеличению майаровских уровней потемнения в чипсах, а также к более низкому содержанию влаги. Если желательно внедрить какие-либо ингредиенты в ломтики картофеля до обжаривания, то может возникнуть необходимость установить механизм, который обеспечивал бы поглощение добавленных ингредиентов во внутренние части ломтиков без разрушения клеточной структуры чипсов или выщелачивания необходимых соединений из ломтика.

В качестве другого примера нагреваемого пищевого продукта, предъявляющего особые требования к уменьшению уровней акриламида в готовом продукте, можно рассмотреть сухие закуски, которые могут быть также изготовлены из теста. Термин "искусственно изготовленная закуска" обозначает сухую закуску, для изготовления которой в качестве исходных ингредиентов используется что-то отличное от первоначального неизменного крахмалосодержащего исходного материала. Например, изготовленные сухие закуски включают изготовленные картофельные чипсы, в которых в качестве исходного материала используется обезвоженный продукт из картофеля, и кукурузные чипсы, в которых в качестве исходного материала используется кукурузная мука. Следует отметить, что обезвоженный картофельный продукт может представлять собой картофельную муку, картофельные хлопья, картофельные гранулы или любую другую форму, в которой существует обезвоженный картофель. Когда в данной заявке используются любые из этих терминов, следует понимать, что включены все эти варианты.

Рассмотрим снова Фиг.2. Искусственно изготовленные картофельные чипсы не требуют шага 21 снятия кожицы, шага 22 нарезания тонкими ломтиками или шага 23 промывания. Вместо этого производство искусственно изготовленных картофельных чипсов начинается с обезвоженного картофельного продукта, такого как картофельные хлопья. Обезвоженный картофельный продукт смешивается с водой и другими второстепенными ингредиентами для образования теста. Затем это тесто раскатывается в лист и разрезается до поступления на шаг кулинарной обработки. Шаг кулинарной обработки может включать обжаривание или выпечку. Затем чипсы поступают на шаг заправки пряностями и шаг упаковки. Перемешивание картофельного теста в общем случае облегчает добавление других ингредиентов. И наоборот, добавление таких ингредиентов к сырому пищевому продукту, такому как ломтики картофеля, требует разработки механизма, позволяющего ингредиентам проникать в клеточную структуру продукта. Однако добавление любых ингредиентов на шаге смешивания должно выполняться с учетом того, что эти ингредиенты могут отрицательно повлиять на характеристики теста в отношении раскатывания, а также на характеристики готовых чипсов.

Было бы желательно разработать один или несколько способов уменьшения уровня содержания акриламида в конечном продукте при нагревании или термической обработке пищевых продуктов. В идеальном случае такой способ должен существенно уменьшить или полностью исключить содержание акриламида в конечном продукте, не оказывая при этом отрицательного влияния на качество и характеристики конечного продукта. Кроме того, этот способ не должен вызывать сложностей при внедрении, и желательно не увеличивать существенно стоимость всего процесса.

Краткое изложение сущности изобретения

В предлагаемом в данном изобретении технологическом процессе клеточная структура крахмалистого пищевого продукта, содержащего аспарагин, разрушается, и реагент, уменьшающий содержание акриламида, добавляется к крахмалистому пищевому продукту до его высушивания. В одном варианте выполнения изобретения крахмалистый пищевой продукт представляет собой картофель. Реагент может содержать любой двухвалентный или трехвалентный катион или сочетание таких катионов, кислоту или аминокислоту. Реагент можно добавлять во время помола, сухого перемешивания, мокрого перемешивания или какого-либо иного введения примесей таким образом, чтобы эти реагенты присутствовали во всем искусственно изготовленном пищевом продукте. В предпочтительных вариантах выполнения изобретения используются катионы кальция в сочетании с фосфорной кислотой, лимонной кислотой и/или цистеином. Сочетание реагентов можно подобрать таким образом, чтобы образование акриламида в готовом продукте снизилось до требуемого уровня, а качество и характеристики конечного продукта пострадали бы минимальным образом.

Краткое описание чертежей

Новые черты данного изобретения, которые можно считать отличительными, изложены в прилагаемых пунктах патентных притязаний. Однако само изобретение, а также предпочтительный способ его использования, дополнительные цели и преимущества будут понятны лучше всего при рассмотрении следующего описания взятых в качестве иллюстрации вариантов осуществления вместе с прилагаемыми чертежами, на которых:

Фиг.1 иллюстрирует в упрощенном виде предполагаемый путь образования акриламида, начинающийся с аспарагина и глюкозы;

Фиг.2 иллюстрирует хорошо известные к настоящему времени способы изготовления обжаренных картофельных чипсов из сырого картофеля;

Фиг.3А и 3В иллюстрируют способы изготовления искусственно изготовленной сухой закуски согласно двум различным способам осуществления изобретения;

Фиг.4 графически иллюстрирует уровни акриламида, обнаруженные в серии испытаний, при которых добавлялись цистеин и лизин;

Фиг.5 графически иллюстрирует уровни акриламида, обнаруженные в серии испытаний, при которых $CaCl_2$ сочетался с фосфорной кислотой или лимонной кислотой;

Фиг.6 графически иллюстрирует уровни акриламида, обнаруженные в серии испытаний, при которых $CaCl_2$ и фосфорная кислота добавлялись в картофельные хлопья с различными уровнями содержания редуцирующих сахаров;

Фиг.7 графически иллюстрирует уровни акриламида, обнаруженные в серии испытаний, при которых $CaCl_2$ и фосфорная кислота добавлялись в картофельные хлопья;

Фиг.8 графически иллюстрирует уровни акриламида, обнаруженные в серии испытаний, при которых $CaCl_2$ и лимонная кислота добавлялись в смесь для изготовления кукурузных чипсов;

Фиг.9 графически иллюстрирует уровни акриламида, обнаруженные в картофельных чипсах, изготовленных с цистеином, хлоридом кальция и либо фосфорной, либо лимонной кислотой;

Фиг.10 графически иллюстрирует уровни акриламида, обнаруженные в картофельных чипсах, когда хлорид кальция и фосфорная кислота добавлялись либо на шаге изготовления хлопьев, либо на шаге изготовления чипсов;

Фиг.11 графически иллюстрирует влияние аспарагиназы и буферного раствора на уровень акриламида в картофельных чипсах;

Фиг.12 - графически иллюстрирует уровни акриламида, обнаруженные в картофельных чипсах, обжаренных в масле, содержащем розмарин.

Подробное описание изобретения

Для образования акриламида в термически обработанных пищевых продуктах требуется источник углерода и источник азота. Имеется гипотеза, что источником углерода являются углеводы, а источником азота - протеины или аминокислоты. Многие

ингредиенты пищевых продуктов, имеющие растительное происхождение, такие как рис, пшеница, кукуруза, ячмень, соя, картофель и овес, содержат аспарагин и являются в основном углеводами, содержащими незначительное количество компонентов аминокислот. Типично такие ингредиенты пищевых продуктов имеют небольшой пул аминокислот, в который входят и другие аминокислоты, помимо аспарагина.

Под термином "термически обработанный" понимается пищевой продукт или ингредиент пищевого продукта, в котором компоненты пищевого продукта, такие как смесь ингредиентов пищевого продукта, нагреваются при температуре не менее 80°С. Предпочтительно термическая обработка пищевых продуктов или ингредиентов пищевых продуктов происходит при температурах приблизительно от 100°С до 250°С. Ингредиенты пищевого продукта могут обрабатываться при повышенных температурах отдельно друг от друга до того, как они образуют конечный пищевой продукт. Примером термически обработанного ингредиента пищевого продукта могут служить картофельные хлопья, которые вырабатываются из сырого картофеля, и в ходе этого технологического процесса картофель подвергается воздействию температуры до 170°С. Термины "картофельные хлопья", "картофельные гранулы", "картофельная мука" используются в данном описании взаимозаменяемо и обозначают любой дегидратированный продукт на основе картофеля. Примерами других термически обработанных ингредиентов пищевых продуктов могут служить обработанный овес, отваренный и высушенный рис, кулинарные изделия из сои, кукурузный полуфабрикат, жареные кофейные бобы и жареные бобы какао. В другом случае сырые ингредиенты пищевых продуктов могут использоваться в приготовлении конечного пищевого продукта, и производство конечного пищевого продукта включает шаг нагревания. Одним примером обработки сырого материала, при котором конечный пищевой продукт получается в результате нагревания, может служить производство картофельных чипсов из ломтиков сырого картофеля на этапе их обжаривания при температуре приблизительно от 100 до 205°С или производство картофеля, жаренного по-французски при таких же температурах.

Влияние аминокислот на образование акриламида

Однако в соответствии с настоящим изобретением было обнаружено, что значительное образование акриламида имеет место тогда, когда аминокислота аспарагин нагревается в присутствии редуцирующего сахара. Нагревание других аминокислот, таких как лизин и аланин, в присутствии редуцирующего сахара, такого как глюкоза, не приводит к образованию акриламида. Но вызывает удивление тот факт, что добавление других аминокислот к смеси аспарагина с сахаром может как увеличить, так и уменьшить количество образующегося акриламида.

Установив, что быстрое образование акриламида имеет место при нагревании аспарагина в присутствии редуцирующего сахара, можно добиться уменьшения содержания акриламида в термически обработанных пищевых продуктах путем инактивирования аспарагина. Под термином "инактивирование" подразумевается удаление аспарагина из пищевого продукта или перевод аспарагина в неактивное состояние по ходу процесса образования акриламида путем его преобразования или связывания с другим химическим продуктом, который препятствует образованию акриламида из аспарагина.

I. Влияние цистеина, лизина, глютамина и глицина на образование акриламида

Поскольку аспарагин вступает в реакцию с глюкозой с образованием акриламида, увеличение концентрации других свободных аминокислот может повлиять на реакцию между аспарагином и глюкозой и уменьшить образование акриламида. Для этого эксперимента приготавливается раствор аспарагина (0,176%) и глюкозы (0,4%) в буферном растворе фосфата натрия с pH=7,0. Четыре других аминокислоты: глицин (GLY), лизин (LYS), глютамин (GLN) и цистеин (CYS) добавлялись в той же концентрации, что и глюкоза, на молярной основе. План эксперимента был полностью факториальным без дублирования, поэтому были протестированы все возможные комбинации добавленных аминокислот. Растворы нагревались при 120°С в течение 40 минут, затем производились замеры содержания акриламида. В Таблице 1 приведены концентрации и результаты.

Таблица 1
Влияние цистеина, лизина, глютамина и глицина на образование акриламида

	глюкоза	аспарагин	глицин	лизин	глютамин	цистеин	акриламид
порядок	%	%	%	%	%	%	(миллиардных долей)
1	0,4	0,176	0	0	0	0	1679
2	0,4	0,176	0	0	0	0,269	4
3	0,4	0,176	0	0	0,324	0	5378
4	0,4	0,176	0	0	0,324	0,269	7
5	0,4	0,176	0	0,325	0	0	170
6	0,4	0,176	0	0,325	0	0,269	7
7	0,4	0,176	0	0,325	0,324	0	1517
8	0,4	0,176	0	0,325	0,324	0,269	7
9	0,4	0,176	0,167	0	0	0	213
10	0,4	0,176	0,167	0	0	0,269	6
11	0,4	0,176	0,167	0	0,324	0	2033
12	0,4	0,176	0,167	0	0,324	0,269	4
13	0,4	0,176	0,167	0,325	0	0	161
14	0,4	0,176	0,167	0,325	0	0,269	4
15	0,4	0,176	0,167	0,325	0,324	0	127
16	0,4	0,176	0,167	0,325	0,324	0,269	26

Как видно из приведенной выше таблицы, глюкоза и аспарагин без добавления какой-либо другой аминокислоты образовали 1679 миллиардных долей акриламида. Добавленные аминокислоты оказывали воздействие трех типов.

1) Цистеин почти полностью устранял образование акриламида. Любое добавление цистеина приводило к концентрации акриламида менее 25 миллиардных долей (98% уменьшение).

2) Лизин и глицин уменьшали образование акриламида, но не в такой степени, как цистеин. Любое добавление лизина и/или глицина, но без глютамина и цистеина, приводило к концентрации акриламида менее 220 миллиардных долей (85% уменьшение).

3) Удивительно, но глютамин увеличивал образование акриламида до 5378 миллиардных долей (200% увеличение). Глютамин с цистеином не образовывали акриламида. Добавление глицина и лизина к глютамину уменьшало образование акриламида.

Эти опыты продемонстрировали эффективность цистеина, лизина и глицина для уменьшения образования акриламида. Однако результаты тестов с глютамином показали, что не все аминокислоты являются эффективными для уменьшения образования акриламида. Сочетание цистеина, лизина или глицина с аминокислотой, которая сама по себе может ускорить образование акриламида (такой как глютамин), может точно также уменьшить образование акриламида.

II. Влияние цистеина, лизина, глютамина и метионина при различных концентрациях и температурах

Как сообщалось выше, цистеин и лизин уменьшали содержание акриламида, когда их добавляли в той же концентрации, что и глюкозу. Следующий эксперимент был разработан, чтобы ответить на следующие вопросы:

1) Как более низкие концентрации цистеина, лизина, глютамина и метионина влияют на образование акриламида?

2) Такое же влияние оказывает добавление цистеина и лизина в том случае, когда раствор нагревается при температурах 120°C и 150°C?

Приготавливался раствор аспарагина (0,176%) и глюкозы (0,4%) в буферном растворе фосфата натрия с pH=7,0. Добавлялись аминокислоты (цистеин (CYS), лизин (LYS), глютамин (GLN) или метионин (MET)) с двумя различными концентрациями. Эти две концентрации составляли 0,2 и 1,0 моль аминокислоты на моль глюкозы. В половине опытов 2 мл раствора нагревались при 120°C в течение 40 минут, в другой половине 2 мл нагревались при 150°C в течение 15 минут. После нагревания концентрация акриламида измерялась при помощи GC-MS. Результаты испытаний приведены в Таблице 2.

Контрольным являлся опыт с раствором аспарагина и глюкозы без добавления аминокислот.

Таблица 2
Влияние температуры и концентрации аминокислот на уровень акриламида

	Уровень акриламида				
Аминокислота/Температура, °С	Контрольный опыт	Аминокислота с концентрацией 0,2	Процент от контрольного опыта, %	Аминокислота с концентрацией 0,1	Процент от контрольного опыта, %
лизин-120	$1332 \cdot 10^{-9}$	$1109 \cdot 10^{-9}$	83	$280 \cdot 10^{-9}$	21
цистеин-120	$1332 \cdot 10^{-9}$	$316 \cdot 10^{-9}$	24	$34 \cdot 10^{-9}$	3
лизин-150	$3127 \cdot 10^{-9}$	$1683 \cdot 10^{-9}$	54	$536 \cdot 10^{-9}$	17
цистеин-150	$3127 \cdot 10^{-9}$	$1146 \cdot 10^{-9}$	37	$351 \cdot 10^{-9}$	11
глютамин-120	$1953 \cdot 10^{-9}$	$4126 \cdot 10^{-9}$	211	$6795 \cdot 10^{-9}$	348
метионин-120	$1953 \cdot 10^{-9}$	$1978 \cdot 10^{-9}$	101	$1132 \cdot 10^{-9}$	58
глютамин-150	$3866 \cdot 10^{-9}$	$7223 \cdot 10^{-9}$	187	$9516 \cdot 10^{-9}$	246
метионин-150	$3866 \cdot 10^{-9}$	$3885 \cdot 10^{-9}$	100	$3024 \cdot 10^{-9}$	78

В опытах с цистеином и лизином в контрольном испытании образовалось 1332 миллиардных долей акриламида после выдержки в течение 40 минут при 120°С, и 3127 миллиардных долей акриламида после выдержки в течение 15 минут при 150°С. Цистеин и лизин уменьшили образование акриламида как при 120°С, так и при 150°С, при этом уменьшение концентрации акриламида было примерно пропорциональным концентрации добавленных цистеина или лизина.

В опытах с глютамином и метионином в контрольном испытании образовалось 1953 миллиардных долей акриламида после 40-минутного пребывания при 120°С и 3866 миллиардных долей акриламида после 15-минутного пребывания при 150°С. Глютамин увеличивал образование акриламида при 120°С и при 150°С. Метионин с концентрацией 0,2 моля на моль глюкозы не влиял на образование акриламида. Метионин с концентрацией 1,0 моля на моль глюкозы уменьшал образование акриламида менее чем на 50%.

III. Влияние девятнадцати аминокислот на образование акриламида в растворе глюкозы и аспарагина

Влияние четырех аминокислот (лизина, цистеина, метионина и глютамина) на образование акриламида описывалось выше. Испытывались также пятнадцать дополнительных аминокислот. Приготавливался раствор аспарагина (0,176%) и глюкозы (0,4%) в буферном растворе фосфата натрия с pH=7,0. Пятнадцать аминокислот добавлялись в той же концентрации, как и глюкоза, на молярной основе. Контрольный опыт проводился с раствором аспарагина и глюкозы без каких-либо других аминокислот. Растворы нагревались при температуре 120°С в течение 40 минут, а затем содержание акриламида измерялось при помощи GC-MS. Результаты приведены в Таблице 3.

Таблица 3
Влияние других аминокислот на образование акриламида

	Образование акриламида	
Аминокислота	миллиардных долей	% от контрольного опыта
контроль	959	100
гистидин	215	22
аланин	478	50
метионин	517	54
глютаминовая к-та	517	54
аспартановая к-та	529	55
пролин	647	67
фенилалалин	648	68
валин	691	72
аргинин	752	78
триптофан	1059	111
треонин	1064	111
тирозин	1091	114
лейцин	1256	131

серин	1296	135
изолейцин	1441	150

Как видно из приведенной выше таблицы, ни одна из пятнадцати дополнительных аминокислот не оказалась столь эффективной для уменьшения образования акриламида, как цистеин, лизин или глицин. Девять из дополнительных аминокислот уменьшали содержание акриламида до уровня от 22% до 78% от контрольного, а шесть других аминокислот увеличивали содержание акриламида до уровня от 111% до 150% от контрольного.

В приведенной ниже Таблице 4 подводится итог для всех аминокислот, причем аминокислоты перечислены в порядке их эффективности. Цистеин, лизин и глицин оказались эффективными ингибиторами, которые уменьшали количество образованного акриламида до менее 15% от образованного в контрольном опыте. Следующие девять аминокислот оказались менее эффективными ингибиторами, при участии которых общее количество образованного акриламида составляло 22-78% от образованного в контрольном опыте. Следующие семь аминокислот увеличивали образование акриламида. Глютамин вызывал наибольшее увеличение содержания акриламида, доходящее до 320% от контрольного опыта.

Таблица 4
Образование акриламида в присутствии 19 аминокислот

Аминокислота	Образование акриламида как % контрольного опыта, %
контрольный опыт	100
цистеин	0
лизин	10
глицин	13
гистидин	22
аланин	50
метионин	54
глютаминовая к-та	54
аспартановая к-та	55
пролин	67
фенилаланин	68
валин	72
аргинин	78
триптофан	111
треонин	111
тирозин	114
лейцин	131
серин	135
изолейцин	150
глютамин	320

IV. Картофельные хлопья с добавлением L-цистеина в количестве 750 миллионных долей

Для целей опыта были изготовлены картофельные хлопья, содержащие 750 миллионных долей добавленного L-цистеина. Контрольные картофельные хлопья не содержали добавленный L-цистеин. Три грамма картофельных хлопьев отвешивалось и помещалось в стеклянный сосуд. Сосуды плотно закрывались и нагревались в течение 15 или 40 минут при температуре 120°C. Концентрация акриламида измерялась при помощи GC-MS в миллиардных долях.

Таблица 5
Уменьшение акриламида в зависимости от времени в опытах с цистеином

Картофельные хлопья	Акриламид (10^9), 15 мин при 120°C	Уменьшение концентрации акриламида после 15 мин, %	Акриламид (10^9), 40 мин при 120°C	Уменьшение концентрации акриламида после 40 мин, %
контроль	1662	-	9465	-
750 миллионных долей L-цистеина	653	60	7529	20

V. Выпеченные искусственно изготовленные картофельные чипсы

На основании приведенных выше результатов был разработан предпочтительный вариант выполнения изобретения, в котором к композиции для искусственно изготовленной сухой закуски, в данном случае выпеченных искусственно изготовленных картофельных чипсов, добавлялся цистеин или лизин. Технологический процесс приготовления такого продукта изображен на Фиг.3А. На шаге 30 приготовления теста картофельные хлопья, вода и другие ингредиенты соединяются и образуют тесто (Термин "картофельные хлопья" и "картофельная мука" используется здесь взаимозаменяемо, и любой из них предназначен для обозначения всех сухих продуктов, независимо от размера частиц.) На шаге 31 раскатывания в тонкий лист тесто прогоняется через раскатывающее устройство, которое сплющивает тесто, а затем нарезается на отдельные кусочки. На шаге 32 кулинарной обработки нарезанные кусочки выпекаются до тех пор, пока они не достигнут заданного цвета и влажности. К полученным в результате этого чипсам затем добавляются специи на шаге 33 кондиционирования, и они упаковываются в пакеты на шаге 34 упаковки.

Первый вариант выполнения изобретения иллюстрируется при использовании описанного выше процесса. Для того, чтобы проиллюстрировать этот вариант выполнения, производится сравнение между контрольной партией и испытуемой партией, к которой добавлялся цистеин в одной из трех концентраций и лизин в одной концентрации. В предоставленной ниже Таблице 6 приведены ингредиенты, используемые в различных партиях.

Таблица 6
Влияние лизина и различных уровней содержания цистеина на уровень акриламида

Ингредиент		Контрольная партия	Цистеин# 1	Цистеин # 2	Цистеин# 3	Лизин
картофельные хлопья или модифицированный крахмал		5496 g	5496 g	5496 g	5496 g	5496 g
сахар		300 g	300 g	300 g	300 g	300 g
растительное масло		90 g	90 g	90 g	90 g	90 g
разрыхлители		54 g	54 g	54 g	54 g	54 g
эмульгатор		60 g	60 g	60 g	60 g	60 g
L-Цистеин (растворимый в воде) [1]		0 g	1,8 g	4,2 g	8,4 g	0 g
L-Лизин моногидрохлорид		0 g	0 g	0 g	0 g	42 g
общая масса сухого продукта		6000 g	6001,8 g	6004,2 g	6008,4 g	6042 g
вода		3947 мл	3947 мл	3947 мл	3947 мл	3947 мл
Замеры после кулинарной обработки чипсов						
H_2O, %		2,21	1,73	2,28	2,57	2,68
Масло, %		1,99	2,15	2,05	2,12	1,94
Акриламид, (миллиардных долей)		1030	620	166	104	456
Цвет	L	72,34	76,53	79,02	78,36	73,2
	A	1,99	-1,14	-2,02	-2,14	1,94
	B	20,31	25,52	23,2	23,0	25,77

[1] - Можно ожидать, что D-изомер или рацемическая смесь D- и L-изомеров аминокислот будет столь же эффективна, хотя, возможно, L-изомер окажется лучшим и менее дорогим источником.

Во всех партиях сухие ингредиенты сперва перемешивались между собой, затем к каждой сухой смеси добавлялось растительное масло, и все перемешивалось. Цистеин или лизин растворялись в воде до того, как добавлялись в тесто. Уровень влажности теста до раскатывания составлял от 40% до 45% по весу. Тесто раскатывалось с образованием листа толщиной от 0,020 дюйма до 0,030 дюйма, разрезалось на кусочки по размерам чипсов и выпекалось.

После кулинарной обработки производились измерения влажности, содержания масла и цвета по шкале L-A-B Хантера. Образцы тестировались и определялись уровни акриламида в конечном продукте. В представленной выше Таблице 6 приведены результаты этих испытаний.

В контрольной партии чипсов уровень акриламида после окончательной кулинарной обработки составил 1030 миллиардных долей. Добавление цистеина с любым испытуемым уровнем концентрации, также как и лизина, значительно снижало конечный уровень акриламида. На Фиг.4 приведены в графической форме полученные уровни акриламида.

На данном чертеже уровень акриламида, обнаруженный в каждом образце, показан в виде обведенного жирной линией столбца 402. Непосредственно под каждым столбцом имеется подпись, указывающая параметры данного испытания, а шкала концентрации акриламида приведена с левой стороны чертежа. Также для каждого испытания показан уровень влажности изготовленных чипсов в виде отдельной точки 404. Значения точек 404 соответствуют шкале влажности в процентах, приведенной с правой стороны чертежа. Линия 406 соединяет отдельные точки 404 для большей наглядности. Вследствие выраженного влияния низкой влажности на уровень содержания акриламида важно иметь такой уровень влажности, чтобы правильно оценить активность каждого реагента, понижающего содержание акриламида.

Добавление к тесту цистеина или лизина значительно снижало уровень акриламида в конечном продукте. Образцы цистеином показывают, что уровень акриламида понижается приблизительно в прямой пропорциональной зависимости от количества добавленного цистеина. Однако необходимо учитывать побочное влияние на характеристики (такие, как цвет, вкус и текстура) конечного продукта добавления аминокислоты в процессе его изготовления.

Также проводились дополнительные испытания, в которых добавлялся цистеин, лизин и сочетание каждой из этих двух аминокислот с $CaCl_2$. В этих опытах использовалась та же самая процедура, что и в описанных выше опытах, но используемые картофельные хлопья имели различные уровни содержания редуцирующих сахаров, а также добавлялись различные количества аминокислот и $CaCl_2$. В представленной ниже Таблице 7, партия 1 картофельных хлопьев содержала 0,81% редуцирующих сахаров (эта партия в таблице воспроизводит результаты из приведенных выше опытов), партия 2 содержала 1,0%, а партия 3 содержала 1,8% редуцирующих сахаров.

Таблица 7
Влияние изменения концентрации цистеина, лизина, редуцирующих сахаров

Партия хлопьев #	$CaCl_2$, % по весу от общей сухой массы	Цистеин, (миллионные доли) от общей сухой массы	Лизин, % от общей сухой массы	Конечное содержание H_2O, % по весу	Цветовой показатель конечного продукта	Акриламид (миллиардных долей)
1	0	0	0	2,21	72,34	1030
1	0	300	0	1,73	76,53	620
1	0	700	0	2,28	79,02	166
1	0	1398	0	2,57	78,36	104
1	0	0	0,685	2,68	73,20	456
2	0	0	0	1,71	72,68	599
2	0	0	0	1,63	74,44	1880
2	0	0	0	1,69	71,26	1640
2	0	0	0	1,99	71,37	1020
2	0	700	0	2,05	75,81	317
2	0,646	0	0,685	1,74	73,99	179
3	0	0	0	1,80	73,35	464
3	0	0	0	1,61	72,12	1060
3	0	700	0	1,99	75,27	290
3	0	1398	0	1,96	75,87	188
3	0	0	0,685	1,90	76,17	105
3	0,646	0	0,685	2,14	75,87	47
3	0,646	700	0	1,83	77,23	148

Как показывают данные, представленные в этой таблице, добавление как цистеина, так и лизина значительно снижает уровень содержания акриламида при всех проверенных уровнях содержания редуцирующих сахаров. Сочетание лизина с хлоридом кальция почти полностью исключает образование акриламида, несмотря на то, что данный опыт проводился при самом высоком уровне содержания редуцирующих сахаров.

VI. Опыты с картофельными чипсами из обжаренных ломтиков картофеля

Аналогичные результаты могут быть получены для картофельных чипсов, изготовленных из ломтиков картофеля. Однако необходимую аминокислоту невозможно просто смешать с ломтиками картофеля, что осуществлялось в проиллюстрированных

выше вариантах выполнения, поскольку это нарушило бы целостность кусочков. В одном варианте выполнения ломтики картофеля погружаются в водный раствор, содержащий добавку из требуемой аминокислоты, на время, достаточное для того, чтобы аминокислота мигрировала в клеточную структуру ломтиков картофеля. Это может быть осуществлено, например, во время шага 23 промывания, как показано на Фиг.2.

В представленной ниже Таблице 8 приводятся результаты добавления одного весового процента цистеина к промывному раствору, как было описано выше для шага 23 на Фиг.2. Все промывные растворы имели комнатную температуру в течение указанного времени; в контрольном промывном растворе к воде ничего не добавлялось. Чипсы обжаривались в хлопковом масле при температуре 178°С в течение указанного времени.

Таблица 8
Влияние цистеина в промывном растворе для ломтиков картофеля на содержание акриламида

	Время обжаривания (сек)	Содержание H_2O в конечном продукте, % по весу, (%)	Содержание масла в конечном продукте, % по весу, (%)	Содержание акриламида в конечном продукте, (миллиардные доли)
Контрольный опыт, промывание - 2-3 мин	140	1,32	42,75	323
1% цистеина, промывание - 15 мин	140	1,86	45,02	239
Контрольный опыт, промывание - 2-3 мин	110	1,72	40,87	278
Контрольный опыт, промывание - 15 мин	110	1,68	41,02	231
1% цистеина, промывание - 15 мин	110	1,41	44,02	67

Как видно из этой таблицы, погружение ломтиков картофеля толщиной 0,053 дюйма на 15 минут в водный раствор, содержащий цистеин с концентрацией 1% по весу, является достаточным, чтобы снизить уровень содержания акриламида в конечном продукте приблизительно на 100-200 миллиардных долей.

Данное изобретение также иллюстрируется добавлением цистеина к кукурузному тесту (или полуфабрикату) при изготовлении кукурузных чипсов. Растворенный L-цистеин добавлялся к термически обработанной кукурузе в процессе разламывания таким образом, что цистеин был равномерно распределен в кукурузном полуфабрикате, изготовленном во время размалывания. Добавление 600 миллионных долей L-цистеина уменьшало содержание акриламида со 190 миллиардных долей в контрольном продукте до 75 миллиардных долей в продукте, обработанном L-цистеином.

В описанном здесь изобретении может использоваться любое количество аминокислот при условии, что производится корректировка с учетом побочных эффектов от одного или нескольких дополнительных ингредиентов, например изменения вкуса, цвета и текстуры пищевого продукта. Хотя во всех представленных полимерах использовались α-аминокислоты (в которых группа NH_2 связана с α-атомом углерода), заявители предполагают, что можно использовать и другие изомеры, такие как β- или γ-аминокислоты, хотя β- и γ-аминокислоты не имеют широкого применения в качестве добавок к пищевым продуктам. В предпочтительном варианте выполнения данного изобретения используются цистеин, лизин и/или глицин. Однако также возможно использовать другие аминокислоты, такие как гистидин, аланин, метионин, глютаминовая кислота, аспартановая кислота, пролин, фенилаланин, валин и аргинин. Также аминокислоты, и в особенности цистеин, лизин и глицин, являются относительно недорогими и широко используются в качестве добавок к пищевым продуктам. С целью уменьшения количества акриламида в конечном продукте эти наиболее эффективные аминокислоты можно использовать поодиночке или в сочетании. Кроме того, аминокислота может быть добавлена в пищевой продукт до его нагревания либо путем добавления промышленно выпускаемой аминокислоты к исходному материалу пищевого продукта, либо путем добавления другого ингредиента пищевого продукта, который содержит свободную аминокислоту с высоким уровнем концентрации. Например, казеин содержит свободный лизин, а желатин содержит свободный глицин. Таким образом, когда Заявители

указывают, что какая-то аминокислота добавляется к рецептуре пищевого продукта, следует понимать, что эта аминокислота может быть добавлена в виде промышленно изготавливаемой аминокислоты или в виде пищевого продукта, в котором концентрация одной или нескольких аминокислот выше, чем присущий данному пищевому продукту естественный уровень аспарагина.

Количество аминокислоты, которое следует добавить к пищевому продукту, с целью снизить содержание акриламида до приемлемого уровня, можно выразить несколькими способами. Количество добавляемой аминокислоты, для того чтобы оно было экономически приемлемым, должно быть достаточным, чтобы понизить конечный уровень образующегося акриламида по крайней мере на 20% по сравнению с продуктом, не подвергшимся такой обработке. Было бы предпочтительнее, чтобы уровень образующегося акриламида понижался на величину в диапазоне 35-95%. В еще более предпочтительных вариантах уровень образующегося акриламида должен понижаться на величину в диапазоне 50-95%. В предпочтительном варианте выполнения изобретения с использованием цистеина было установлено, что добавление по крайней мере 100 миллионных долей может эффективно уменьшить содержание акриламида. Однако предпочтительный диапазон добавления цистеина расположен от 100 миллионных долей до 10000 миллионных долей, а наиболее предпочтительный диапазон значений количества находится около 1000 миллионных долей. В предпочтительных вариантах выполнения изобретения с использованием других эффективных аминокислот, таких как лизин и глицин, мольное отношение добавляемой аминокислоты к редуцирующему сахару, присутствующему в продукте, составляющее по крайней мере 0,1 моля аминокислоты к одному молю редуцирующих сахаров (0,1:1), оказалось эффективным для уменьшения образования акриламида. Более предпочтительным мольным отношением добавленной аминокислоты к редуцирующим сахарам следует считать отношение между 0,1:1 и 2:1, а самым предпочтительным является отношение около 1:1.

Механизмы, благодаря которым выбранные аминокислоты уменьшают количество обнаруженного акриламида, к настоящему моменту остаются неизвестными. Возможно, эти механизмы включают конкуренцию реагентов и разведение предшественника, что приводит к образованию меньшего количества акриламида, а механизм реакции с акриламидом приводит к его разрушению. Возможные механизмы включают (1) подавление реакции Майара, (2) потребление глюкозы и других редуцирующих сахаров, (3) реакцию с акриламидом. Цистеин, имеющий свободную тиольную группу, действует как ингибитор реакции Майара. Поскольку предполагается, что акриламид образуется из аспарагина вследствие реакции Майара, цистеин должен уменьшать скорость реакции Майара и образования акриламида. Лизин и глицин быстро реагируют с глюкозой и другими редуцирующими сахарами. Если глюкоза поглощается лизином и глицином, то остается меньше глюкозы для реакции с аспарагином и образования акриламида. Аминогруппа аминокислот может вступать в реакцию с двойной связью акриламида, т.е. в реакцию присоединения Майкла. Свободный тиол цистеина также может вступать в реакцию с двойной связью акриламида.

Следует понимать, что добавление аминокислоты может вызвать нежелательные изменения характеристик конечного продукта, например изменения цвета, вкуса и текстуры. Эти изменения характеристик продукта в соответствии с данным изобретением могут быть компенсированы различными другими средствами. Например, цветовую характеристику картофельных чипсов можно регулировать, контролируя количество сахаров в исходном продукте. Некоторые вкусовые характеристики можно изменить, добавляя различные ароматизаторы к конечному продукту. Физическую текстуру продукта можно регулировать, например, добавляя разрыхлители или различные эмульгаторы.

Влияние двух- и трехвалентных катионов на образование акриламида.

В другом варианте выполнения изобретения уменьшение образования акриламида достигается путем добавления двухвалентного или трехвалентного катиона к рецептуре сухой закуски до начала кулинарной или термической обработки сухой закуски. Химикам

понятно, что катионы не существуют в изоляции, но находятся в присутствии аниона, имеющего ту же валентность. Хотя здесь рассматривается соль, содержащая двухвалентный или трехвалентный катион, считается, что именно катион, присутствующий в соли, обеспечивает уменьшение образования акриламида вследствие уменьшения растворимости аспарагина в воде. В данном описании эти катионы также называются катионом с валентностью не менее двух. Интересно, что катионы с валентностью, равной единице, оказались неэффективными, если их использовать, как предполагается в данном изобретении. При выборе подходящего соединения, содержащего катион с валентностью не менее двух в сочетании с анионом, учитывались такие факторы, как растворимость в воде, безопасность пищевого продукта и наименьшее изменение характеристик конкретного пищевого продукта. Возможно использование сочетания различных солей, хотя здесь они рассматриваются только как отдельные соли.

Химики говорят о валентности атома как о мере его способности соединяться с другими элементами. В частности, двухвалентный атом обладает способностью образовывать две ионные связи с другими атомами, а трехвалентный атом может образовать три ионные связи с другими атомами. Катион представляет собой положительно заряженный ион, т.е. атом, который потерял один или несколько электронов, в результате чего получил положительный заряд. Значит, двухвалентный или трехвалентный катион представляет собой положительно заряженный ион, который доступен для образования соответственно двух или трех ионных связей.

Для того, чтобы проверить влияние двухвалентных или трехвалентных катионов на образование акриламида, можно использовать простую модель. Акриламид может образовываться при нагревании аспарагина и глюкозы в мольном соотношении 1:1. Количественные сравнения содержания акриламида при добавлении соли и без нее являются мерой способности соли ускорять или подавлять образование акриламида. Использовались два приготовленных образца и два способа нагрева. Один способ включал смешивание сухих компонентов, добавление одинакового количества воды и нагревание в неплотно закрытом сосуде. Концентрация реагентов увеличивалась во время нагревания, когда испарялась большая часть воды, что соответствовало условиям кулинарной обработки. При этом могут образовываться густые сиропы или вары, которые затрудняют извлечение акриламида. Результаты этих опытов представлены ниже в Примерах 1 и 2.

Второй способ предполагает использование герметичных сосудов и позволяет более точно контролировать эксперимент. Растворы испытуемых компонентов соединялись и нагревались под давлением. Испытуемые компоненты можно добавлять в тех концентрациях, в которых они встречаются в пищевых продуктах, а буферные вещества могут сделать pH как в обычных пищевых продуктах. В этих опытах вода не испаряется, что упрощает извлечение акриламида, как показано в представленном ниже Примере 3.

I. Двухвалентные, трехвалентные катионы уменьшают содержание акриламида, одновалентные не уменьшают.

Стеклянный сосуд объемом 20 мл, содержащий L-аспарагин моногидрат (0,15 г, 1 ммоль), глюкозу (0,2 г, 1 ммоль) и воду (0,4 мл), накрывался алюминиевой фольгой и нагревался в печи для газовой хроматографии (GC) по следующей программе: нагревание от 40 до 220°C со скоростью 20°C в минуту, выдерживание 220°C в течение двух минут, а затем охлаждение от 220 до 40°C со скоростью 20°C в минуту. Остаток извлекался при помощи воды и анализировался на содержание акриламида с использованием метода газовой хроматографии - масс-спектроскопии (GC-MS). При анализе было обнаружено приблизительно 10000 миллиардных долей акриламида. Два дополнительных сосуда, содержащих L-аспарагин моногидрат (0,13 г, 1 ммоль), глюкозу (0,2 г, 1 ммоль), безводный хлорид кальция (0,1 г, 1 ммоль) и воду (0,4 мл), нагревались и подвергались анализу. При анализе было обнаружено 7 и 30 миллиардных долей акриламида, что соответствовало более чем 99% уменьшение.

Имея неожиданные результаты, показывающие, что соли кальция значительно уменьшали образование акриламида, был проведен дополнительный отбор солей, и было

обнаружено, что двухвалентные и трехвалентные катионы (магний, алюминий) оказывали аналогичное действие. Отмечается, что подобные эксперименты с добавленными катионами, т.е. 0,1/0,2 г бикарбоната натрия и карбоната аммония (в виде карбамата (соли карбаминовой кислоты) аммония и бикарбоната аммония) увеличивали образование акриламида, как видно из Таблицы 9.

Таблица 9

Соль	Микромоли, соль	Микромоли, акриламид после нагревания, миллиардные доли
Никакой (контроль)	0	9857
Бикарбонат натрия	1200	13419
Карбонат аммония	1250	22027
Карбонат аммония	2500	47897

II. Хлорид кальция и хлорид магния

Во втором эксперименте испытания проводились аналогично тому, как описывалось выше, но вместо безводного хлорида кальция использовались по два различных разведения кальция хлорида и магния хлорида. Сосуды, содержащие L-аспарагин моногидрат (0,15 г, 1 ммоль), глюкозу (0,2 г, 1 ммоль), смешивались с одним из следующих веществ:

0,5 мл воды (контроль)

0,5 мл 10% раствора хлорида кальция (0,5 ммоль),

0,05 мл 10% раствора хлорида кальция (0,05 ммоль)

и 0,45 мл воды,

0,5 мл 10% раствора хлорида магния (0,5 ммоль), или

0,05 мл 10% раствора хлорида магния (0,05 ммоль)

и 0,45 мл воды.

По два одинаковых образца нагревались и подвергались анализу, как описано в Примере 1. Результаты усреднялись, итог приведен в Таблице 10.

Таблица 10
Влияние хлорида кальция, хлорида магния на образование акриламида

Соль	Добавленное количество, микромоли	Образование акриламида, микромоли	Уменьшение акриламида, %
Никакой (контроль)	0	408	0
Хлорид кальция	450	293	27
Хлорид кальция	45	864	отсутствие
Хлорид магния	495	191	53
Хлорид магния	50	2225	отсутствие

III. Влияние pH и буферного вещества.

Как говорилось выше, данный опыт не подразумевал потерю воды из сосуда, но проводился под давлением. Сосуды, содержащие 2 мл раствора следующих веществ в буфере (15 ммолей аспарагина, 15 ммолей глюкозы, 500 ммолей фосфата или ацетата) и 0,1 мл раствора соли (1000 ммолей), нагревались в бомбе Парра, помещенной в печь для газовой хроматографии, по следующей программе: нагревание от 40° до 150°C со скоростью 20°C в минуту и выдерживание при 150°C в течение двух минут. Затем бомба вынималась из печи и охлаждалась в течение 10 минут. Содержимое извлекалось при помощи воды и анализировалось на содержание акриламида в соответствии с методами GC-MS. Для каждого сочетания pH и буферного вещества проводился контрольный опыт без добавления соли, а также опыт с тремя различными солями. Результаты двух одинаковых испытаний усреднялись, итог приведен в Таблице 11.

Таблица 11
Влияние pH и буферного вещества на уменьшение содержания акриламида двухвалентными/трехвалентный катионами

Соль, содержащая двухвалентный или трехвалентный катион	pH	Используемое буферное вещество (ацетат, фосфат)	Акриламид, мкг	Акриламид, мкг, с добавлением соли	Уменьшение акриламида, %
Хлорид кальция	5,5	ацетат	337	550	19
Хлорид кальция	7,0	ацетат	990	1205	18
Хлорид кальция	5,5	фосфат	154	300	49
Хлорид кальция	7,0	фосфат	762	855	11
Хлорид магния	5,5	ацетат	380	550	16
Хлорид магния	7,0	ацетат	830	1205	31

Хлорид магния	5,5	фосфат	198	300	34
Хлорид магния	7,0	фосфат	773	855	10
Калий алюминий сульфат	5,5	ацетат	205	550	31
Калий алюминий сульфат	7,0	ацетат	453	1205	62
Калий алюминий сульфат	5,5	фосфат	64	300	79
Калий алюминий сульфат	7,0	фосфат	787	855	8

Из всех используемых солей наибольшее уменьшение произошло в опытах с использованием ацетата с pH 7,0 и фосфата с pH 5,5.

IV. Повышение уровня кальция хлорида понижает уровень акриламида.

По результатам модельных испытаний были проведены мелкомасштабные лабораторные испытания, в которых хлорид кальция добавлялся к картофельным хлопьям перед нагреванием. Три миллилитра 0,4%, 2% или 10% раствора хлорида кальция добавлялись к 3 г картофельных хлопьев. В контрольном опыте 3 г картофельных хлопьев смешивались с 3 мл деионизированной воды. Хлопья смешивались до образования относительно однородной пасты, а затем нагревались в герметично закрытом стеклянном сосуде при температуре 120°C в течение 40 минут. После нагревания содержание акриламида измерялось при помощи методов GC-MS. До нагревания контрольная партия картофельных хлопьев содержала 46 миллиардных долей акриламида. Результаты испытаний отражены в Таблице 12.

Таблица 12
Влияние концентрации раствора кальция хлорида на понижение уровня акриламида

Смесь	Акриламид, (миллиардных долей)	Уменьшение акриламида, %
Контроль(вода)	2604	отсутствие
0,4% раствор $CaCl_2$	1877	28
2% раствор $CaCl_2$	338	76
10% раствор $CaCl_2$	86	97

С учетом приведенных выше результатов были проведены испытания, в которых соль кальция добавлялась к рецептуре искусственно изготовленной сухой закуски, в данном случае к искусственно изготовленным выпеченным картофельным чипсам. Процесс приготовления искусственно изготовленных выпеченных картофельных чипсов состоит из шагов, показанных на Фиг.3B. На шаге 35 приготовления теста картофельные хлопья соединяются с водой, парой катион/анион (в данном случае хлоридом кальция) и другими второстепенными ингредиентами, которые тщательно перемешиваются для образования теста. (Снова, термин "картофельные хлопья" охватывает здесь все сухие картофельные полуфабрикаты в виде хлопьев, гранул или порошка, независимо от размера частиц). На шаге 36 раскатывания/нарезания тесто прогоняется через раскатывающее устройство, которое сплющивает тесто, а затем оно нарезается на отдельные кусочки. На шаге 37 кулинарной обработки образовавшиеся кусочки подвергаются кулинарной обработке до достижения нужного цвета и содержания воды. В получившиеся в результате этого чипсы затем на шаге 38 заправки пряностями добавляются специи, и они упаковываются на шаге 39 упаковки.

В первом испытании две партии искусственно изготовленных картофельных чипсов были изготовлены и подверглись кулинарной обработке согласно рецепту, приведенному в Таблице 13; единственное различие между этими партиями состояло в том, что испытуемая партия содержала хлорид кальция. В обеих партиях сухие ингредиенты сперва перемешивались между собой, затем в каждую сухую смесь добавлялось растительное масло, и все перемешивалось. Хлорид кальция растворялся в воде до того, как его добавляли в тесто. Влажность теста до раскатывания составляла от 40% до 45% по весу. Тесто раскатывалось до толщины от 0,020 дюйма до 0,030 дюйма, нарезалось на кусочки по размеру чипсов и выпекалось.

После кулинарной обработки производились измерения влажности содержания масла и цвета в соответствии со шкалой Хантера L-a-b. Образцы подвергались тестированию на содержание акриламида в конечном продукте. В представленной ниже Таблице 13 приведены результаты этих испытаний.

Таблица 13
Влияние $CaCl_2$ на содержание акриламида в чипсах

Ингредиент		Контроль	Испытание $CaCl_2$
Картофельные хлопья и модифицированный крахмал		5496 г	5496 г
Сахар		300 г	300 г
Растительное масло		90 г	90 г
Разрыхлители		54 г	54 г
Эмульгаторы		60 г	60 г
Хлорид кальция (растворенный в воде)		0 г	39 г
Общая масса сухой смеси		6000 г	6039 г
Вода		3947 мл	3947 мл
Испытания, выполненные после кулинарной обработки чипсов			
H_2O, %		2,21	2,58
Растительное масло, %		1,99	2,08
Акриламид, миллиардные доли		1030	160
Цвет	L	72,34	76,67
	A	1,99	-1,67
	B	20,31	24,21

Как показывают эти результаты, добавление хлорида кальция к тесту при отношении по весу хлорида кальция к картофельным хлопьям приблизительно равно 1:125, значительно снижает уровень акриламида, находящегося в конечном продукте, при этом конечные уровни акриламида понижались с 1030 миллиардных долей до 160 миллиардных долей. Кроме того, оказалось, что добавление хлорида кальция не влияет на процентное содержание растительного масла и воды в конечном продукте. Однако отмечается, что $CaCl_2$ может вызывать изменение вкуса, текстуры и цвета продукта в зависимости от используемого количества.

Уровень двухвалентных или трехвалентных катионов, которые добавляются к пищевому продукту для уменьшения содержания акриламида, может быть выражен несколькими способами. Для того, чтобы этот уровень был экономически приемлемым, количество добавляемого катиона должно быть достаточным, чтобы снизить конечный уровень образовавшегося акриламида, по крайней мере, на 20%. Было бы предпочтительнее, чтобы уровень образовавшегося акриламида снизился на значение, находящееся в диапазоне от 35% до 95%. Было бы еще лучше, чтобы уровень образовавшегося акриламида снижался на значение, находящееся в диапазоне от 50% до 95%. Если выразить это иначе, то количество двухвалентных или трехвалентных катионов, которые необходимо добавить, может быть определено как отношение количества молей катиона к количеству молей свободного аспарагина, присутствующего в пищевом продукте. Отношение молей двухвалентного или трехвалентного катиона к молям свободного аспарагина должно быть, по крайней мере, один к пяти (1:5). Предпочтительнее, если это отношение составляет, по крайней мере, 1:3, а еще лучше, если оно составляет 1:2. В предпочтительном в настоящее время варианте выполнения изобретения отношение молей катионов к молям аспарагина находится приблизительно между 1:2 и 1:1. В случае использования магния, который оказывает на вкус меньшее влияние, чем кальций, мольное отношение катиона к аспарагину может достигать приблизительно 2:1.

Были проведены дополнительные опыты, в которых использовалась та же процедура, что и описанная выше, но брались различные партии картофельных хлопьев, содержащие различные уровни редуцирующих сахаров, и добавлялись различные количества хлорида кальция. В представленной ниже Таблице 14 чипсы, содержащие 0,8% редуцирующих сахаров, воспроизводят описанное выше испытание.

Таблица 14
Влияние $CaCl_2$ при различных уровнях содержания редуцирующих сахаров и катионов

$CaCl_2$, г	Редуцирующий сахар, %	Влажность, %	Цветовой показатель значение L	Ариламид, миллиардные доли
0	0,8	2,21	72,34	1030
39	0,8	2,58	76,67	160
0	1	1,80	73,35	464
0	1	1,61	72,12	1060

17,5	1	1,82	74,63	350
39	1	2,05	76,95	80
39	1	1,98	75,86	192
0	1,8	1,99	71,37	1020
0	1,8	1,71	72,68	599
0	1,8	1,69	71,26	1640
0	1,8	1,63	74,44	1880
39	1,8	1,89	76,59	148
39	1,8	1,82	75,14	275

Как видно из этой таблицы, добавление $CaCl_2$ постоянно снижало уровень акриламида в конечном продукте, даже в том случае, когда отношение по весу добавленного $CaCl_2$ к картофельным хлопьям составляло менее 1:250.

В описанном здесь изобретении можно использовать любое количество солей, которые образуют двухвалентный ли трехвалентный катион (или, иными словами, создают катион с валентностью не менее двух), при условии, что производится корректировка с учетом побочных эффектов от этого дополнительного ингредиента. Кажется, что эффект снижения уровня акриламида имеет место благодаря двухвалентному или трехвалентному катиону, а не спаренному с ним аниону. Ограничения на использование пары катион/анион помимо валентности связано с возможностью их использования в пищевых продуктах, т.е. безопасностью, растворимостью, а также их влиянием на вкус, запах, внешний вид и текстуру. Например, эффективность катиона может находиться в прямой зависимости от его растворимости. Соли, имеющие высокую растворимость, как например, соли, содержащие анионы уксусной кислоты или анионы соляной кислоты, являются наиболее предпочтительными добавками. У солей, имеющих меньшую растворимость, как, например, у солей, содержащих анионы угольной кислоты или гидроксидов, можно повысить растворимость, добавляя фосфорную или лимонную кислоты или разрушая клеточную структуру крахмалистого пищевого продукта. Предлагаемые к использованию катионы включают кальций, магний, алюминий, железо, медь и цинк. Применимые соли с этими катионами включают хлорид кальция, цитрат кальция, лактат кальция, малеат кальция, глюконат кальция, фосфат кальция, ацетат кальция, кальциево-натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, глицерофосфат кальция, гидроокись кальция, лактобионат кальция, окись кальция, пропионат кальция, карбонат кальция, стеароил-лактат кальция, хлорид магния, цитрат магния, лактат магния, малеат магния, глюконат магния, фосфат магния, гидроокись магния, карбонат магния, сульфат магния, гексагидрат хлорида алюминия, гидроокись алюминия, амиачные квасцы, алюминиево-калиевые квасцы, алюминиево-натриевые квасцы, сульфат алюминия, хлорное железо, глюконат железа, цитрат железистого аммония, пирофосфат железа, фумарат железа, лактат железа, сульфат железа, хлорид меди, глюконат меди, сульфат меди, глюконат цинка, окись цинка, сульфат цинка. В предпочтительном в настоящее время варианте выполнения данного изобретения используется хлорид кальция, считается, что лучше всего отвечает требованиям сочетание солей с одним или несколькими подходящими катионами. Многие из солей, такие как соли кальция, и в особенности хлорид кальция, являются сравнительно недорогими и широко используются как пищевые продукты. Хлорид кальция можно использовать в сочетании с цитратом кальция, уменьшив тем самым побочное влияние $CaCl_2$ на вкусовые характеристики. Кроме того, любое количество солей кальция можно использовать в сочетании с одной или несколькими солями магния. Специалисту будет понятно, что конкретный состав необходимых солей может быть скорректирован в зависимости от рассматриваемого пищевого продукта и требуемых характеристик конечного продукта.

Следует понимать, что изменения характеристик конечного продукта, такие как изменения цвета, вкуса и консистенции, могут быть скорректированы различными способами. Например, цветовую характеристику в картофельных чипсах можно скорректировать, регулируя количество сахаров в исходном продукте, некоторые вкусовые характеристики можно изменить, добавляя к конечному продукту различные

ароматизаторы. Физическую текстуру продукта можно регулировать, например, добавляя разрыхлители или различные эмульгаторы.

Сочетание реагентов при изготовлении теста

В проведенных выше подробных описаниях вариантов выполнения данного изобретения особое внимание обращалось на уменьшение содержания акриламида при использовании единственного реагента, такого как двухвалентный или трехвалентный катион или одна или несколько аминокислот, чтобы добиться более низкого уровня содержания акриламида, обнаруживаемого в сухих закусках, подвергшихся тепловой обработке. Другие варианты выполнения данного изобретения предполагают использование сочетания различных реагентов, таких как сочетание хлорида кальция и других реагентов, чтобы обеспечить значительное понижение уровня акриламида без значительного изменения вкусовых характеристик чипсов.

I. Сочетание хлорида кальция, лимонной кислоты и фосфорной кислоты

Авторы данного изобретения обнаружили, что ионы кальция более эффективно понижают уровни содержания акриламида при кислотном pH. В описанном ниже испытании добавление хлорида кальция в присутствии какой-либо кислоты изучалось и сравнивалось с образцом, содержащим только кислоту.

Таблица 15
Влияние сочетания $CaCl_2$ с фосфорной кислотой или лимонной кислотой на образование акриламида

Ингредиент		Контрольный образец	Фосфорная кислота	Фосфорная кислота и $CaCl_2$	Лимонная кислота и $CaCl_2$
Картофельные хлопья/модифицированный крахмал (г)		5490	5490	5490	5490
Сахар		360	360	360	360
Масло		90	90	90	90
Лимонная кислота					30
Фосфорная кислота			30	30	
$CaCl_2$				30	30
Бикарбонат натрия и монокальций фосфат		54			
Эмульгатор (г)		60	60	60	60
Общее количество сухой смеси (г)		600	600	600	600
Вода (мл)		3950	3950	3950	3950
Влажность (%)		2,16	2,34	2,07	1,6
Цветовой показатель	L	67,69	71,39	72,70	73,27
	A	5,13	3,24	1,62	0,95
	B	26,51	26,91	26,05	26,24
Акриламид (миллиардные доли, 10^{-9})		1191	332	84	83

Как видно из представленной выше Таблицы 15, добавление одной фосфорной кислоты уменьшает образование акриламида на 73%, в то время как добавление $CaCl_2$ и какой-либо кислоты понижает уровень акриламида на 93%. На Фиг.5 показаны эти результаты в графической форме. На этом чертеже контрольный образец имеет весьма высокий уровень 502 содержания акриламида (1191), который значительно понижается, когда добавляется только фосфорная кислота, и понижается еще больше, когда добавляется хлорид кальция и какая-либо кислота. В то же время уровень влажности 504 различных чипсов оставался в одном диапазоне, хотя у чипсов с добавленным реагентом он был несколько ниже. Таким образом, было показано, что хлорид кальция и какая-либо кислота могут эффективно понижать уровень акриламида.

Были проведены дополнительные испытания с использованием хлорида кальция и фосфорной кислоты в качестве добавок к картофельному тесту. Использовались три различных уровня содержания хлорида кальция, соответствующие 0%, 0,45%, 0,90% по весу от картофельных хлопьев. Они сочетались с тремя различными уровнями фосфорной кислоты, соответствующими 0%, 0,05% или 0,1% от хлопьев. Кроме того, испытания производились с тремя различными уровнями содержания редуцирующего сахара в хлопьях, соответствующими 0,2%, 1,07% и 2,07%, хотя представлены не все сочетания этих уровней. Каждый испытуемый образец перемешивался в тесто, ему придавалась

нужная форма, и он подвергался кулинарной обработке для получения картофельных чипсов. Температура масла при обжаривании, время обжаривания и толщина листа теста оставались постоянными и имели значение 350F, 16 секунд и 0,64 мм соответственно. Для лучшего понимания результаты представлены в виде трех отдельных Таблиц (16A, 16B и 16C), в каждой из которых приводятся результаты для одного уровня содержания сахара в картофельных хлопьях. Кроме того, результаты испытаний представлены таким образом, что контрольные образцы, не содержащие хлорида кальция или фосфорной кислоты, расположены с левой стороны. Внутри таблицы каждый уровень хлорида кальция (ХК) сгруппирован вместе при различных уровнях фосфорной кислоты (ФК).

Таблица 16A
Влияние $CaCl_2$/Фосфорной кислоты на уровень акриламида при содержании редуцирующих сахаров 0,2%

Ячейка		Контрольный образец (16)	Отсутствие ХК, ↓ФК (5)	↓ХК, отсутствие ФК (7)	↓ХК, ↑ФК (4)	↑ХК, ↓ФК (8)
$CaCl_2$, %		-	-	0,45	0,45	0,9
Фосфорная кислота, %		-	0,05	-	0,1	0,05
Влажность		2,36	2,36	2,3	2,3	2,42
Масло		22,83	21,77	23,6	22,2	23,75
Цветовой показатель	L	69,42	74,39	75	75,07	74,39
	A	2,69	0,1	-0,02	-0,13	0,1
	B	28	27,99	27,8	27,64	27,99
Акриламид		171	131	41	46	40

При самом низком уровне редуцирующих сахаров в данном испытании уровни образованного акриламида, как видно из таблицы, находятся нормально в нижнем диапазоне, как и следовало ожидать. При данном уровне содержания сахаров один только хлорид кальция понижал уровень содержания акриламида до значения, меньшего чем 1/4 от контрольного образца, и добавление фосфорной кислоты давало лишь незначительный дополнительный выигрыш. В среднем диапазоне содержания редуцирующих сахаров, соответствующем данным в следующей таблице, сочетание хлорида кальция понижало уровень содержания акриламида с 367 миллиардных долей в контрольном образце до 69 миллиардных долей в ячейке 12. Хотя некоторая доля этого понижения может быть объяснена несколько более высокой влажностью, соответствующей ячейке 12 (2,77 по сравнению с 2,66 для контрольного образца), дальнейшим подтверждением этого факта является значительное уменьшение содержания акриламида даже при вдвое меньших уровнях содержания хлорида кальция и фосфорной кислоты. Это отображено в ячейке 6, в которой наблюдается значительное снижение уровня акриламида и влажность ниже, чем в контрольном образце.

Таблица 16B: Влияние $CaCl_2$/Фосфорной кислоты на уровень акриламида при содержании редуцирующих сахаров 1,07%.

Ячейка		Контрольный образец (15)	Отсутствие ХК, ↑ФК (3)	↓ХК, ↓ФК (2а)	↓ ХК, ↓ФК (2в)	↓ ХК, ↓ФК (6)	↓ ХК , ↓ФК (13)	↑ ХК, 0ФК (9)	↑ ХК, ↑ФК (12)
$CaCl_2$, %		-	-	0,45	0,45	0,45	0,45	0,9	0,9
Фосфорная кислота, %		-	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05	-	0,1
Влажность		2,66	2,59	3,16	2,74	2,61	2,56	2,81	2,77
Масло		23,72	24,24	25,24	22.58	23,48	25,12	23,99	24,71
Цветовой Показатель	L	69,45	67,69	72,23	70,44	70,58	72,06	72,64	73,59
	A	2,73	4,63	0,54	2,32	2,59	2,03	0,84	0,47
	B	28	28,54	26,51	27,55	27,79	27,64	27,05	26,82
Акриламид		367	451	96	170	192	207	39	69

Таблица 16С: Влияние $CaCl_2$/Фосфорной кислоты на уровень акриламида при содержании редуцирующих сахаров 2,07%.

Ячейка		Отсутствие ХК, ↓ФК (11)	↓ ХК, Отсутствие ФК (1а)	↓ ХК, Отсутствие ФК (1в)	↓ ХК, Отсутствие ФК (1с)	↓ ХК, ↑ФК (10)	↑ ХК, ↓ФК (14)
$CaCl_2$, %		-	0,45	0,45	0,45	0,45	0,9
Фосфорная кислота, %		0,05	-	-	-	0,1	0,05
Влажность		2,47	2,68	2,6	3,19	2,8	3,18
Масло		24,7	25,07	24,48	22,81	24,19	23,25
Цветовой Показатель	L	61,84	62,32	63,86	69,42	69,11	72,61
	A	8,10	5,18	6,7	3	3,78	1,28
	B	28,32	26,27	28	27,66	27,7	26,78
Акриламид		667	431	360	112	150	51

Как можно видеть из этих трех таблиц, уровни хлорида кальция и фосфорной кислоты, необходимые для снижения уровня акриламида, повышаются с повышением уровня содержания редуцирующих сахаров, как и следовало ожидать. На Фиг.6 изображен график, соответствующий трем представленным выше таблицам, на котором столбики 602 показывают уровни акриламида, а точки 604 показывают уровни влажности. Результаты снова сгруппированы по уровню содержания редуцирующего сахара, имеющегося в картофеле; внутри каждой группы наблюдается общее снижение при использовании сперва одного, а затем нескольких реагентов, понижающих содержание акриламида, с целью снизить уровень содержания акриламида.

Спустя несколько дней было проведено еще одно испытание согласно тому же протоколу, как и для трех приведенных выше таблиц, но использовались только картофельные хлопья, содержащие 1,07% редуцирующих сахаров, с теми же тремя уровнями хлорида кальция и четырьмя уровнями фосфорной кислоты (0, 0,025%, 0,05% и 0,10%). Результаты представлены в приведенной ниже Таблице 17. на Фиг.7 графически изображены результаты, представленные в таблице, при этом уровни акриламида представлены в виде столбиков 702 в масштабе согласно шкале с левой стороны, а процент влажности представлен в виде точек 704 в масштабе, согласно шкале с правой стороны чертежа. По мере увеличения количества хлорида кальция, т.е. при движении слева направо через всю таблицу, содержание акриламида уменьшается. Точно также для каждого уровня хлорида кальция, т.е. при движении слева направо внутри одного уровня хлорида кальция, уровни акриламида также в общем случае снижаются.

Таблица 17: Влияние $CaCl_2$/Фосфорной кислоты на уровень акриламида при содержании редуцирующих сахаров 1,07%.

Ячейка		Контрольный образец (1)	Отсутствие ХК, ↓ФК (4)	Отсутствие ХК, ↑ФК (7)	↓ ХК, ↓ФК (3)	↓ ХК, ↓ФК (6)	↑ ХК, ↓↓ФК (8)	↑ ХК, ↓ФК (2)	↑ ХК, ↑ФК (5)
$CaCl_2$, %		-	-	-	0,45	0,45	0,9	0,9	0,9
Фосфорная кислота, %		-	0,05	0,1	0,05	0,05	0,025	0,05	0,1
Влажность		2,68	2,52	2,38	2,29	2,55	2,45	2,78	2,61
Масло		23,74	22,57	22,13	24,33	23,84	22,54	24,11	22,73
Цветовой Показатель	L	65,97	64,67	64,55	65,18	66,82	68,36	70,23	68,75
	A	4,75	5,23	5,53	5,06	4,09	3,17	2,19	2,92
	B	27,7	27,83	27,94	27,79	27,64	27,17	26,28	27,06
Акриламид		454	435	344	188	77	233	80	66

II. Хлорид кальция/лимонная кислота с цистеином

В нескольких предыдущих испытаниях, проведенных изобретателями с кукурузными чипсами, количество хлорида кальция и фосфорной кислоты, необходимое, чтобы снизить уровень акриламида до требуемого значения, приводило к появлению нежелательного привкуса. Следующее испытание было разработано, чтобы выявить, позволит ли добавление к картофельному тесту цистеина (который, как было показано, понижает уровни акриламида в чипсах) понизить уровни хлорида кальция и кислоты до приемлемых в отношении вкуса, сохраняя при этом низкий уровень акриламида. В данном испытании три реагента добавлялись к кукурузному тесту в пропорции (i) 0,106% $CaCl_2$ и 0,084% лимонной кислоты и 0,005% L-цистеина в первом опыте; (ii) 0,106% $CaCl_2$ и 0,084% лимонной кислоты, но цистеин во втором опыте не добавляется, и 0,053% $CaCl_2$, 0,042% лимонной кислоты и 0,005% L-цистеина в третьем опыте. Каждый опыт был продублирован и проведен снова, оба результата представлены ниже. Кукурузное тесто имеет влажность около 50%, поэтому концентрации следует приблизительно удвоить, если пересчитать эти пропорции к твердому веществу. Кроме того, в каждом испытании часть испытуемой партии была приправлена сыром nacho в качестве вкусовой добавки, составляющей около 10% от первоначального веса чипсов. Результаты этого испытания представлены в приведенной ниже Таблице 18. В этой таблице для каждого сорта чипсов, например обыкновенных чипсов, контрольной партии, результаты первого проведения опыта обозначены как Акриламид #1; результаты второго опыта обозначены как акриламид #2, а среднее значение из этих двух обозначено, как среднее значение акриламида. Уровень влажности измеряется только один раз, в первом опыте; эти значения приводятся.

Таблица 18: Влияние цистеина с $CaCl_2$/лимонной кислотой на уровень акриламида в кукурузных чипсах.

Ячейка	Обыкновенные чипсы				Чипсы с сыром nacho			
	Контрольная партия	↑ХК ↑лимонная кислота 0 цистеин	↑ ХК ↑лимонная кислота цистеин	↓ ХК ↓лимонная кислота цистеин	Контрольная партия	↑ ХК ↑лимонная кислота 0 цистеин	↑ ХК ↑лимонная кислота цистеин	↓ ХК ↓лимонная кислота цистеин
Хлорид кальция		0,106	0,106	0,053		0,106	0,106	0,053
Лимонная кислота(%)		0,084	0,084	0,042		0,084	0,084	0,042
Цистеин (%)			0,005	0,005			0,005	0,005
Акрил амид #1, миллиардные доли	163	154	70	171	90	55	62	77
Акрил амид #2, миллиардные доли	102	113	74	103	71	53	50	76
Среднее значение акрил амида, миллиардные доли	132,5	133,5	72	137	80,5	54	56	76,5
Влажность (%)	1,07	0,91	1,07	0,95	1,26	1,49	1,23	1,25

При сочетании 0,0106% $CaCl_2$ и 0,084% лимонной кислоты добавление цистеина уменьшало образование акриламида приблизительно в два раза. В чипсах, приправленных вкусовой добавкой nacho, только хлорид кальция и лимонная кислота уменьшали образование акриламида с 80,5 до 54 миллиардных долей, хотя в этой серии испытаний добавление цистеина, видимо, не приводит к дальнейшему снижению уровня акриламида.

На Фиг.8 графически представлены те же данные, что и в приведенной выше таблице. Для каждого типа чипсов, с которыми проводился эксперимент (например, обыкновенные чипсы, контрольная партия) два столбика 802 показывают полученные уровни акриламида. Уровни акриламида 802а, полученные в первом опыте, показаны с левой стороны для каждого типа чипсов, а уровни акриламида 802в, полученные во втором опыте, показаны с правой стороны. Оба столбика со значениями уровня акриламида выполнены в масштабе относительно шкалы с левой стороны графика. Единственный уровень влажности изображен в виде точки 804, расположенной над диаграммой уровней акриламида в

масштабе относительно шкалы с правой стороны графика.

После того, как были выполнены описанные выше испытания, подобные испытания проводились с искусственно изготовленными картофельными чипсами с использованием картофельных хлопьев, содержащих два различных уровня редуцирующих сахаров. Для того, чтобы пересчитать концентрации, используемые в опытах с кукурузными чипсами, для искусственно изготовленных картофельных чипсов, суммарное количество картофельных хлопьев, картофельного крахмала, эмульгаторов и добавленного сахара считалось твердым продуктом. Количество $CaCl_2$, лимонной кислоты и цистеина корректировались таким образом, чтобы получить ту же самую концентрацию, как и в кукурузных чипсах, относительно твердого продукта, Однако в этом опыте при использовании более высоких уровней хлорида кальция и лимонной кислоты использовался также более высокий уровень цистеина. Кроме того, было выполнено сравнение в части испытания с низким содержанием редуцирующего сахара для случая использования хлорида кальция в сочетании с фосфорной кислотой с цистеином и без цистеина. Результаты представлены в Таблице 19.

Из этой таблицы можно видеть, что в картофельных хлопьях с содержанием редуцирующих сахаров 1,25% сочетание хлорида кальция, лимонной кислоты и цистеина при первом указанном выше уровне уменьшало образование акриламида с 1290 миллиардных долей до 594 миллиардных долей, что составляет меньше половины контрольной цифры. При использовании более высоких уровней реагентов при их сочетании образование акриламида уменьшалось до 306 миллиардных долей, что составляет меньше половины от контрольного значения.

При использовании таких же картофельных хлопьев добавление только фосфорной кислоты и хлорида кальция уменьшало образование акриламида с того же значения 1290 миллиардных долей до 366 миллиардных долей, а небольшое количество цистеина, добавленное с фосфорной кислотой и хлоридом кальция, еще больше уменьшало содержание акриламида, до 188 миллиардных долей.

Наконец, добавление хлорида кальция, лимонной кислоты и цистеина в картофельные хлопья, содержащие 2% редуцирующих сахаров, уменьшало образование акриламида с 1420 до 665 миллиардных долей, т.е. наполовину.

Таблица 19: Влияние цистеина с $CaCl_2$/кислотой на уровень акриламида в картофельных чипсах.

Ячейка		Среднее содержание редуцирующих сахаров (1,25%)					Высокое содержание редуцирующих сахаров (2%)	
		Контроль (1B)	↓ ХК ↓лимонная кислота ↓цистеин (2)	↑ ХК ↑лимонная кислота ↑цистеин (3)	ХК фосфорная кислота 0 цистеина (4)	ХК фосфорная кислота цистеин (4A)	Контроль (6)	↓ ХК ↓лимонная кислота ↓ цистеин (7)
Хлорид кальция			10,2	20,4	36	36		10,2
Лимонная кислота			8	16				8
Фосфорная кислота					4	4		
Цистеин			0,48	0,96		0,48		0,48
Акриламид миллиардные доли		1290	594	306	366	188	1420	665
Влажность (%)		1,82	2,06	2,12	2,06	2,33	2,28	2,23
Цветовой показатель	L	56,84	65,47	69,29	66,88	73,09	61,06	63,5
	A	10,2	6,42	4,07	4,42	1,55	9,03	7,93
	B	27,53	28,4	28,17	28,1	27,07	28,07	28

На Фиг.9 графически изображены результаты данного опыта. Результаты представлены сгруппированными сперва по уровню редуцирующих сахаров и затем по количеству добавленного реагента, уменьшающего образование акриламида. Как и на предыдущих графиках, столбики 902, представляющие уровни акриламида, выполнены в масштабе относительно шкалы с левой стороны графика, а точки 904, представляющие уровни влажности, нанесены в масштабе, соответствующем шкале с правой стороны графика.

Описанные выше опыты показали, что реагенты, уменьшающие образование акриламида, не обязательно использовать в отдельности, но их можно сочетать, чтобы получить дополнительный выигрыш. Этот дополнительный выигрыш можно использовать для достижения все более низких уровней акриламида в пищевых продуктах или для достижения низких уровней акриламида без существенных изменений во вкусе или текстуре этих пищевых продуктов. Хотя в представленных конкретных вариантах выполнения изобретения описывается использование хлорида кальция в сочетании с лимонной или фосфорной кислотой и их сочетание с цистеином, любой специалист в данной области поймет, что в подобных сочетаниях могут использоваться другие соли кальция, соли других двухвалентных или трехвалентных катионов, другие пищевые кислоты и любые другие аминокислоты, которые могут понижать акриламид в готовом пищевом продукте. Кроме того, хотя это было продемонстрировано применительно к картофельным чипсам и кукурузным чипсам, любой специалист в данной области поймет,

что точно такое же сочетание реагентов можно использовать в других искусственно изготовленных пищевых продуктах, в которых может образовываться акриламид, например в печенье, крекерах и т.п.

Реагенты, предназначенные для уменьшения образования акриламида, добавляемые при производстве картофельных хлопьев

Было показано, что добавление хлорида кальция и кислоты понижало содержание акриламида в обжаренных и выпеченных сухих закусках, в рецептуру которых входят картофельные хлопья. Считается, что присутствие какой-либо кислоты оказывает подобное действие, понижая pH. Неизвестно, препятствует ли хлорид кальция потере карбоксильной группы или последующей потере аминогруппы из свободного аспарагина, что происходит при образовании акриламида. Кажется, что для потери аминогруппы требуется высокая температура, которая обычно имеет место в конце процесса обезвоживания сухой закуски. Считается, что потеря карбоксильной группы происходит при более низких температурах в присутствии воды.

Картофельные хлопья могут быть изготовлены путем последовательной варки в воде и на пару (традиционный способ), либо путем только варки на пару (при этом происходит меньшее выщелачивание с открытой поверхности картофеля). Вареный картофель затем разминается в пюре и сушится в барабане. Анализ хлопьев показал очень низкий уровень содержания акриламида в хлопьях (менее 100 миллиардных долей), хотя продукты, изготовленные из этих хлопьев, могут иметь значительно более высокие уровни акриламида.

Была предложена теория, согласно которой, если либо снижение pH теста с помощью кислоты, либо добавление к тесту хлорида кальция препятствует потере карбоксильной группы, то введение этих добавок во время процесса изготовления хлопьев может либо а) уменьшить потерю карбоксильной группы и тем самым уменьшить скорость потери амина во время обезвоживания сухой закуски, либо в) при любом механизме обеспечить хорошее распределение препятствующей добавки в тесте, которое подвергается обезвоживанию и превращению в сухую закуску. Первый процесс, если имеет место, скорее всего будет оказывать большее влияние на образование акриламида, чем второй.

Другой добавкой, предназначенной для уменьшения образования акриламида в искусственно приготовленном пищевом продукте, может служить аспарагиназа. Известно, что аспарагиназа разлагает аспарагин на аспарагиновую кислоту и аммиак. Хотя не представляется возможным использовать данный энзим при изготовлении картофельных чипсов из нарезанного ломтиками картофеля, в процессе изготовления хлопьев путем термической обработки и разминания картофеля в пюре (ингредиент пищевого продукта) разрушаются стенки клеток и создается возможность для воздействия аспарагиназы. В предпочтительном варианте выполнения аспарагиназа добавляется к ингредиенту пищевого продукта в чистом виде как аспарагиназа пищевого сорта.

Изобретатели провели следующий ряд опытов с целью изучить эффективность различных реагентов при их введении во время изготовления картофельных хлопьев для уменьшения образования акриламида в продуктах, изготовленных с использованием картофельных хлопьев.

I. Использование хлорида кальция и фосфорной кислоты при использовании картофельных хлопьев

Данная серия испытаний была разработана с целью оценить снижение уровня акриламида при добавлении $CaCl_2$ и/или фосфорной кислоты во время изготовления картофельных хлопьев. Эти испытания также имели целью определить имели ли данные добавки одинаковый эффект с тем случаем, когда они добавлялись позже, на стадии изготовления теста.

Для данного испытания брали картофель, содержащий 20% твердого вещества и 1% редуцированного сахара. Картофель подвергался термической обработке в течение 16 минут и разминался в пюре с добавлением ингредиентов. Во все партии было добавлено 13,7 г эмульгатора и 0,4 г лимонной кислоты. В четыре из шести партий добавлялась

фосфорная кислота в одной из двух концентраций (0,2% и 0,4% от твердой составляющей картофеля), а в три из четырех партий добавлялся $CaCl_2$ в одной из двух концентраций (0,45% и 0,90% от веса твердой составляющей картофеля). После того, как картофель был высушен и размолот в хлопья заданного размера, были проведены различные измерения, и из каждой партии было приготовлено тесто. Для теста использовалось 4629 г картофельных хлопьев и картофельного крахмала, 56 г эмульгатора, 162 мл жидкой сахарозы и 2300 мл воды. Кроме того, в каждую из двух партий, куда не добавлялась фосфорная кислота или $CaCl_2$ во время изготовления хлопьев, были введены указанные добавки с заданными уровнями во время приготовления теста. Тесто раскатывалось до толщины 0,64 мм, разрезалось на куски и обжаривалось при температуре 350°F в течение 20 секунд. В приведенной ниже Таблице 20 представлены результаты этих испытаний для различных партий.

Таблица 20: Влияние добавления $CaCl_2$/фосфорной кислоты к хлопьям или тесту на уровень акриламида.

Партия	0 Ca↓ фосф(C) в хлопьях	↓Ca ↓фосф(B) в хлопьях	↓Ca ↓фосф(F) в тесте	↑Ca ↓фосф(A) в хлопьях	↑Ca ↓фосф(D) в тесте	↑Ca ↑фосф(E) в хлопьях
добавлено к хлопьям						
вес (г) хлорида кальция	0	24,7	0	49,4	0	49,4
вес (г) фосфорной к-ты	11,0	11,0	0	11,0	0	21,9
испытания для сухих хлопьев						
влажность (%)	6,3	6,5	4,5	6,8	6,2	7,7
индекс поглощения воды (WAI)(%)	8,2	8,3	9,2	8,2	8,1	8,1
на 20 мешах	1,5	1,8	2,0	1,0	1,7	1,6
на 40 мешах	26,6	30,9	32,3	27,2	28,3	24,4
на 60 мешах	35,3	37,1	36,1	38,4	37,5	35,3
на 80 мешах	14,6	13,2	12,0	14,5	14,4	16,0
на 100 мешах	5,7	4,8	4,5	5,4	5,4	6,5
на 200 мешах	11,5	8,8	8,6	10,1	9,3	12,1
сквозь 200 мешей	4,7	3,3	4,5	3,4	3,3	4,0
Добавлено к тесту						
дигидрат хлорида кальция	0	0	23,7	0	47,4	0
фосфорная кислота	0	0	14,4	0	7,9	0
результаты испытаний чипсов						
Влажность	1,87	2,04	2,04	2,07	1,97	2,05
масло	23,53	23,82	25,12	23,76	24,44	24,98
цветовой показатель - L	54,63	62,58	67,28	66,89	69,48	66,87
цветовой показатель - A	13,36	9,23	6,99	6,27	5,61	7,21
цветовой показатель - B	27,32	28,59	29,54	28,85	29,26	29,37
акриламид	1286	344	252	129	191	141

Как видно из представленных выше результатов и прилагаемого графика на Фиг.10, уровень акриламида был самым высоким в испытании C, когда в массу для изготовления хлопьев добавлялась только фосфорная кислота, и был самым низким, когда хлорид

кальция и фосфорная кислота использовались в сочетании.

II. Использование аспарагиназы при изготовлении картофельных хлопьев

Аспарагиназа представляет собой энзим, который разлагает аспарагин на аспарагиновую кислоту и аммиак, поскольку аспарагиновая кислота не образует акриламид, изобретатели пришли к выводу, что введение аспарагиназы должно уменьшить образование акриламида при нагревании картофельных хлопьев.

Было проведено следующее испытание. Два грамма стандартных картофельных хлопьев смешивались с 35 мл воды в металлическом выпарном аппарате. Выпарной аппарат закрывался и нагревался при температуре 100°С в течение 60 минут. После охлаждения добавлялись 250 единиц аспарагиназы в 5 мл воды; это количество аспарагиназы существенно превосходило необходимое расчетное значение. Для контроля также перемешивались картофельные хлопья и 5 мл воды без добавления энзима. Картофельные хлопья с аспарагиназой выдерживались при комнатной температуре в течение часа. После введения энзима кашица картофельных хлопьев высушивалась при 60°С в течение ночи. Выпарные аппараты с высушенными картофельными хлопьями закрывались и нагревались при 120°С в течение 40 минут. Количество акриламида измерялось при помощи газовой хроматографии, масс-спектрометрии производного соединения брома. Контрольная партия хлопьев содержала 11036 миллиардных долей акриламида, в то время как обработанные аспарагиназой хлопья содержали 117 миллиардных долей акриламида, т.е. уменьшение составляло более 98%.

По результатам этого первого испытания были проведены исследования с целью определить, было ли необходимо подвергать термической обработке картофельные хлопья с водой до добавления аспарагиназы, чтобы добиться эффективности этого энзима. Чтобы проверить это, был проведен следующий эксперимент.

Картофельные хлопья подвергались предварительной обработке одним из четырех способов. В каждой из четырех групп два грамма картофельных хлопьев смешивались с 35 мл воды. В группе (а) контрольной предварительной обработки картофельные хлопья и вода перемешивались до образования пасты. В группе (в) картофельные хлопья подвергались гомогенизации с 25 мл воды в устройстве Bio Homogenizer M 133/1281-0 при высокой скорости и дополнительно перемешивались с 10 мл деионизированной воды. В группе (с) картофельные хлопья и вода перемешивались, закрывались и нагревались при 60°С в течение 60 минут. В группе (d) картофельные хлопья и вода перемешивались, закрывались и нагревались при 100°С в течение 60 минут. В каждой из групп (а), (в), (с) и (d) контрольной предварительной обработки хлопья делились пополам, при этом половина группы с предварительной обработкой обрабатывалась аспарагиназой, а вторая половина, в которую не добавлялась аспарагиназа, служила в качестве контрольной.

Раствор аспарагиназы приготовлялся путем растворения 1000 единиц в 40 мл деионизированной воды. Аспарагиназа извлекалась из хризантем Эрвиния (Erwinia) Sigma A-2925 EC 3.5.1.1. Пять мл раствора аспарагиназы добавлялись в каждую из испытуемых кашиц (а), (в), (с) и (d), приготовленных из картофельных хлопьев. 5 мл деионизированной воды добавлялись в контрольную кашицу (а), приготовленную из картофельных хлопьев. Все кашицы оставались при комнатной температуре на один час, и все опыты дублировались. Некоторые выпарные аппараты, содержащие кашицу из картофельных хлопьев, оставались для высушивания на ночь при температуре 60°С. После того, как выпарные аппараты закрывались, картофельные хлопья нагревались в течение 40 минут при 120°С. Количество акриламида измерялось при помощи газовой хроматографии, масс-спектроскопии производного соединения брома.

Как следует из приведенной ниже Таблицы 21, обработка аспарагиназы уменьшала образование акриламида более чем на 98% при всех видах предварительной обработки. Ни гомогенизация, ни нагревание картофельных хлопьев перед добавлением энзима не увеличивало эффективность аспарагиназы. В картофельных хлопьях аспарагин доступен для действия аспарагиназы без какой-либо обработки с целью дальнейшего разрушения клеточной структуры. Можно видеть, что количество аспарагиназы, используемой для

обработки картофельных хлопьев, значительно превосходило необходимое. Если картофельные хлопья содержат 1% аспарагина, то добавление 125 единиц аспарагиназы к 2 граммам картофельных хлопьев на один час соответствует приблизительно 50-кратному превышению необходимого количества энзима.

Таблица 21
Влияние предварительной обработки картофельных хлопьев на эффективность аспарагиназы

Предварительная обработка	акриламид, миллиардные доли		акриламид, % от контрольного образца
	контроль, без добавления аспарагиназы	испытания с аспарагиназой	
(a) никакой предварительной обработки	12512	107	0,9
(b) гомогенизация	12216	126	1
(c) нагревание при 60°C	12879	105	0,8
(a) нагревание при 100°C	12969	166	1.3

Еще одна серия испытаний была разработана с целью оценить, обеспечивает ли уменьшение акриламида в продукте, изготовленном из хлопьев, при его тепловой обработке добавление аспарагиназы во время изготовления картофельных хлопьев и уменьшает ли эффективность аспарагиназы введение буферного вещества в размятый в пюре картофель, предназначенный для изготовления этих хлопьев, с целью получить предпочтительное значение pH, обеспечивающее большую активность энзима (например, pH=8,6). Буферизация осуществлялась при помощи раствора гидроксида натрия, изготовленного из четырех граммов гидроксида натрия, добавленных к одному литру воды, для образования раствора с концентрацией 1/10 моля.

Две партии картофельных хлопьев брались в качестве контрольных, одна - с буферным веществом, другая - без буферного вещества. Аспарагиназа добавлялась в две дополнительные партии картофельных хлопьев; и опять, в одну партию добавлялось буферное вещество, а в другую - нет. Аспарагиназа была получена из Sigma Chemical и смешивалась с водой в отношении воды к энзиму как 8 к 1. Для двух партий, к которым добавлялась аспарагиназа, пюре выдерживалось в течение 40 минут после добавления энзима при температуре около 36°C в закрытой емкости, чтобы минимизировать обезвоживание. Затем оно обрабатывалось в барабанной сушилке для образования хлопьев. Картофельные хлопья использовались для изготовления теста согласно описанным выше протоколам, результаты испытаний представлены ниже в Таблице 22.

Таблица 22
Влияние аспарагиназы и буферизации на уровень акриламида в картофельных чипсах

измерение	контроль, без буфера	с добавлением аспарагиназы, без буфера	контроль с буфером	с добавлением аспарагиназы и буфера
влажность	1,56	1,53	1,68	1,61
масло	22,74	23,12	21,77	21,13
цветовой показатель - L	61,24	60,7	57,24	57,35
цветовой показатель - A	6,57	9,3	5,04	7,52
цветовой показатель - B	28,95	28,29	27,12	27,41
акриламид, миллиардные доли	768	54	119	111

Как видно из Таблицы 22, добавление аспарагиназы без буфера уменьшало образование акриламида в готовых чипсах с 768 до 54 миллиардных долей, то есть уменьшение составило 93%. Очевидно, что использование буфера не оказывало желаемого влияния на образование акриламида; напротив, использование буферного раствора позволило образовываться большему количеству акриламида как в контрольном опыте, так и в опыте с аспарагиназой. И же аспарагиназа понижала уровень акриламида с 1199 до 111 миллиардных долей, то есть уменьшение составило 91%. На Фиг.11 представлены графически результаты Таблицы 22. Как и на предыдущих чертежах, столбиками 1102 представлен уровень акриламида для каждого опыта в масштабе относительно шкалы с левой стороны графика, а точками 1104 представлен уровень влажности чипсов в масштабе относительно шкалы с правой стороны графика.

Испытания также проводились с этими образцами, чтобы проверить наличие свободного

аспарагина и тем самым убедиться в активности энзима. Результаты представлены ниже в Таблице 23.

Таблица 23
Тест на свободный аспарагин в обработанных энзимом хлопьях

	контроль, без буфера	с добавлением аспарагиназы, без буфера	контроль с буфером	с добавлением аспарагиназы и буфера
акриламид, миллиардные доли	1,56	1,53	1,68	1,61
фруктоза	22,74	23,12	21,77	21,13
глюкоза	61,24	60,7	57,24	57,35
сахароза	6,57	9,3	5,04	7,52

В группе без добавления буфера добавления аспарагиназы уменьшало количество свободного аспарагина с 1,71 до 0,061, т.е. уменьшение составило 96,5%. В группе с добавлением буфера добавление аспарагиназы уменьшало количество свободного аспарагина с 2,55 до 0,027, т.е. уменьшение составило 98,9%.

Наконец, образцы хлопьев из каждой группы оценивались в модельной системе. В данной модельной системе небольшое количество хлопьев из каждого образца перемешивалось с водой для образования приблизительно 50% раствора хлопьев в воде. Этот раствор нагревался в пробирке при 120°С в течение 40 минут. Затем образец анализировался на образование акриламида, результаты анализа представлены в Таблице 24. Результаты повторного опыта для каждой категории представлены рядом. В этой модельной системе добавление аспарагиназы к хлопьям, не содержащим буферного вещества, уменьшало содержание акриламида в среднем с 993,5 миллиардных долей до 83 миллиардных долей, т.е. уменьшение составило 91,7%. Добавление аспарагиназы в хлопья, содержащие буферное вещество, уменьшало содержание акриламида в среднем с 889,5 миллиардных долей до 64,5, т.е. уменьшение составило 92,7%.

Таблица 24
Влияние аспарагиназы на образование акриламида в модельной системе

	контроль, без буфера		с добавлением аспарагиназы, без буфера		контроль с буфером		с добавлением аспарагиназы и буфера	
акриламид, миллиардные доли	1019	968	84	82	960	819	70	59

Влияние добавления экстракта розмарина к маслу для обжаривания

Влияние добавления экстракта розмарина к маслу для обжаривания при изготовлении картофельных чипсов исследовалось в качестве отдельного опыта. В этом испытании одинаково изготовленные картофельные чипсы обжаривались либо в масле, не содержащем добавок (контроль), либо в масле, к которому добавлялся экстракт розмарина в одной из четырех концентраций: 500, 750, 1000, 1500 миллионных долей. В приведенной ниже Таблице 25 представлены результаты этого испытания.

Таблица 25
Влияние розмарина на образование акриламида

уровень розмарина, миллионные доли	0	0	500	750	1000	1500
влажность, %		2,58			2,64	2,6
акриламид, миллиардные доли	1210	1057	840	775	1211	1608

Средний уровень содержания акриламида в контрольных чипсах составил 1133,5 миллиардных долей. Добавление 500 миллионных долей розмарина к маслу для обжаривания уменьшало содержание акриламида до 840, т.е. уменьшение составило 26%; а увеличение концентрации розмарина до 750 миллионных долей уменьшало образование акриламида еще больше, до 775, т.е. уменьшение составило 31,6%. Однако увеличение концентрации розмарина до 1000 миллионных долей не оказывало влияния, а увеличение концентрации розмарина до 1500 миллионных долей вызывало увеличение образования акриламида до 1608 миллиардных долей, т.е. увеличение составило 41,9%.

На Фиг.12 графически представлены результаты испытаний с розмарином. Как и в предыдущих примерах, столбиками 1202 изображены уровни акриламида в масштабе относительно шкалы с левой стороны графика, а точками 1204 представлен уровень

влажности чипсов в масштабе относительно шкалы с правой стороны чертежа.

Результаты описанных испытаний добавили знаний о реагентах, понижающих уровень акриламида, которые можно использовать в термически обработанных искусственно изготовленных пищевых продуктах. Двухвалентные и трехвалентные катионы и аминокислоты показали свою эффективность в уменьшении образования акриламида в термически обработанных искусственно изготовленных пищевых продуктах. Эти реагенты могут использоваться в отдельности, но их также можно использовать в сочетании друг с другом или кислотами, которые повышают их эффективность. Сочетание реагентов можно использовать для дальнейшего снижения образования акриламида в термически обработанных пищевых продуктах по сравнению с тем, которого можно достичь при использовании отдельных реагентов, или такие сочетания можно использовать, чтобы достичь низкого уровня акриламида без нежелательного изменения вкуса и текстуры пищевого продукта. Аспарагиназа проявила себя в опытах как эффективный реагент для снижения уровня акриламида в искусственно изготовленных пищевых продуктах. Также было показано, что эти реагенты могут быть эффективными не только при добавлении их в тесто, из которого изготавливается пищевой продукт, но эти реагенты также можно добавлять в промежуточные продукты, такие как сухие картофельные хлопья или другие изготовленные из картофеля сухие продукты, во время их изготовления. Выигрыш от добавления реагентов в промежуточные продукты может быть столь же значительным, как и при добавлении их в тесто.

Хотя изобретение было подробно описано и проиллюстрировано при рассмотрении нескольких вариантов выполнения, специалисты поймут, что возможно осуществить различные другие подходы к уменьшению содержания акриламида в термически обработанных пищевых продуктах, использующие добавление аминокислот, не выходя за объем и сущность данного изобретения. Например, хотя технологический процесс описывался применительно к продуктам из картофеля и кукурузы, этот процесс также можно использовать при обработке пищевых продуктов из ячменя, пшеницы, риса, ржи, овса, проса и других крахмалосодержащих злаков, а также других пищевых продуктов, содержащих аспарагин и редуцирующий сахар, таких как сладкий картофель, лук и другие овощи. Кроме того, данный технологический процесс был иллюстрирован на примере картофельных и кукурузных чипсов, но он также может использоваться при обработке многих других пищевых продуктов, таких как другие виды чипсов, крупяные продукты, печенье, крекеры, сухие крендельки, хлеб и булочки, панировка для панированного мяса.

Формула изобретения

1. Способ изготовления сухого пищевого продукта, включающий следующие шаги:

a) разрушение клеточной структуры крахмалистого пищевого продукта, содержащего аспарагин;

b) добавление одного или нескольких реагентов, выбранных из хлорида кальция и пищевой кислоты, при этом реагент (или реагенты), уменьшающий(ие) содержание акриламида, составляет приблизительно от 0,45 до 1,0% по весу от крахмалистого пищевого продукта, с которым образует смесь;

c) высушивание этой смеси для получения сухого пищевого продукта.

2. Способ по п.1, в котором шаг разрушения клеточной структуры включает тепловую обработку крахмалистого пищевого продукта.

3. Способ по п.1, в котором шаг разрушения клеточной структуры включает эмульгирование крахмалистого пищевого продукта.

4. Способ по п.1, в котором шаг добавления включает добавление хлорида кальция и фосфорной кислоты к крахмалистому пищевому продукту.

5. Способ по п.1, в котором шаг добавления, кроме того, включает добавление раствора аспарагиназы к крахмалистому пищевому продукту.

6. Способ по п.1, в котором шаг высушивания выполняется в сушильном барабане.

7. Способ по п.1, в котором крахмалистый пищевой продукт представляет собой

картофель.

8. Способ по п.1, в котором сухой пищевой продукт представляет собой картофельные хлопья.

9. Способ изготовления картофельных хлопьев, включающий следующие шаги:

a) тепловая обработка и разминание картофеля с целью получения картофельного пюре;

b) добавление первого уменьшающего содержание акриламида реагента, содержащего раствор аспарагиназы, к картофельному пюре с целью получить обогащенное картофельное пюре;

c) высушивание обогащенного картофельного пюре для получения сухого картофельного продукта.

10. Способ по п.9, в котором шаг добавления включает добавление хлорида кальция и пищевой кислоты к картофельному пюре.

11. Способ по п.9, в котором шаг добавления включает добавление хлорида кальция и фосфорной кислоты к картофельному пюре.

12. Способ по п.9, в котором шаг добавления включает добавление хлорида кальция и лимонной кислоты к картофельному пюре.

13. Способ по п.9, в котором шаг добавления включает добавление раствора аспарагиназы к картофельному пюре.

14. Способ по п.9, в котором шаг высушивания выполняется в сушильном барабане.

15. Способ изготовления сухого пищевого продукта, включающий следующие шаги:

a) разрушение клеточной структуры крахмалистого пищевого продукта, содержащего аспарагин;

b) добавление первого уменьшающего содержание акриламида реагента, содержащего раствор аспарагиназы, к крахмалистому пищевому продукту с тем, чтобы образовать смесь;

c) высушивание смеси для получения сухого пищевого продукта.

16. Способ по п.15, в котором шаг разрушения клеточной структуры включает шаг тепловой обработки крахмалистого пищевого продукта.

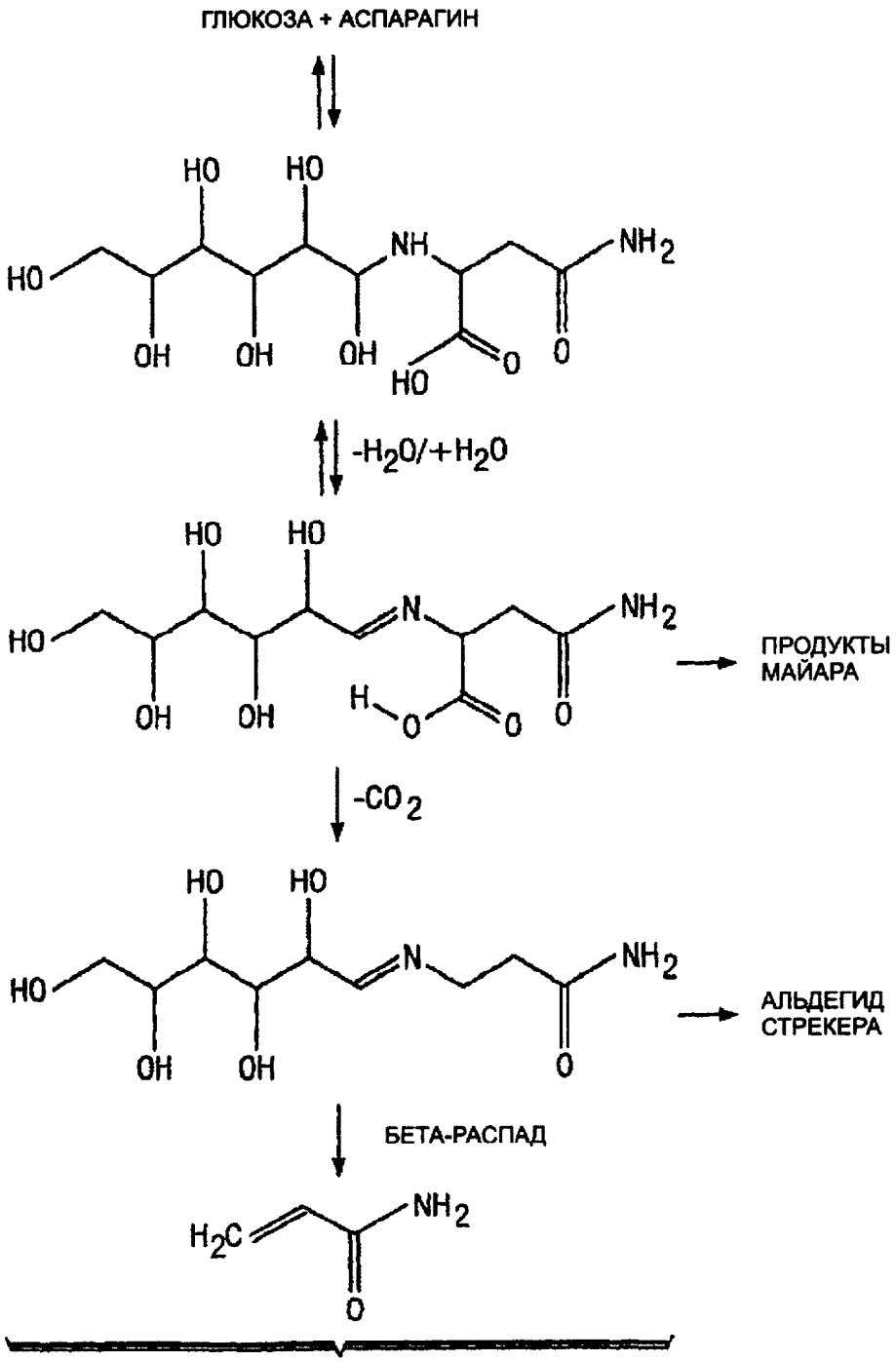
17. Способ по п.15, в котором шаг разрушения клеточной структуры включает эмульгирование крахмалистого пищевого продукта.

18. Способ по п.15, в котором шаг добавления включает добавление хлорида кальция и фосфорной кислоты к крахмалистому пищевому продукту.

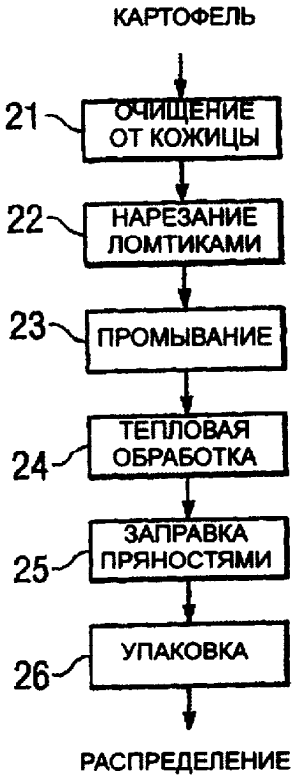
19. Способ по п.15, в котором шаг высушивания выполняется в сушильном барабане.

20. Способ по п.15, в котором крахмалистый пищевой продукт представляет собой картофель.

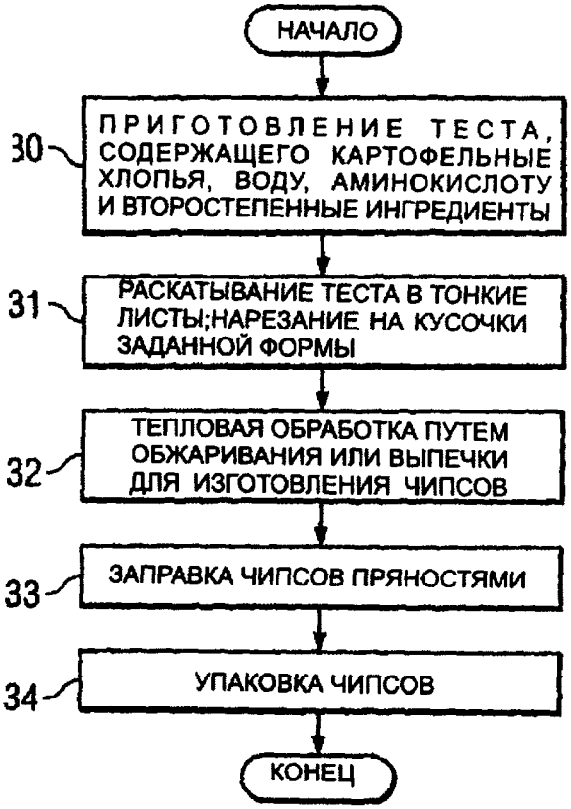
21. Способ по п.15, в котором сухой пищевой продукт представляет собой картофельные хлопья.


ГЛЮКОЗА + АСПАРАГИН
HO
HO
NH
NH2
HO
OH
OH
OH
HO
O
O
-H2O/+H2O
HO
HO
N
NH2
HO
OH
OH
H
O
O
O
ПРОДУКТЫ МАЙАРА
-CO2
HO
HO
N
NH2
HO
OH
OH
O
АЛЬДЕГИД СТРЕКЕРА
БЕТА-РАСПАД
H2C
NH2
O

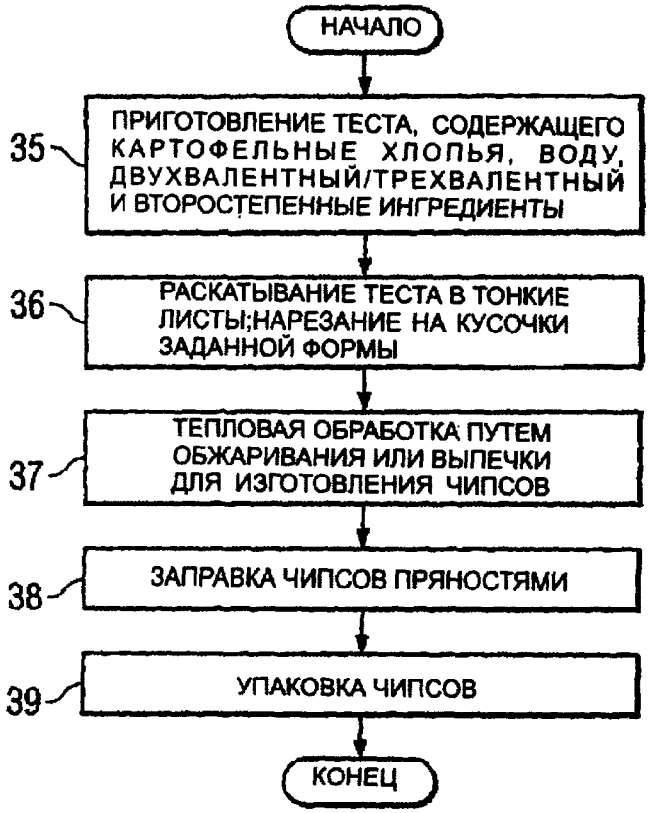
Фиг. 1


КАРТОФЕЛЬ
21
ОЧИЩЕНИЕ ОТ КОЖИЦЫ
22
НАРЕЗАНИЕ ЛОМТИКАМИ
23
ПРОМЫВАНИЕ
24
ТЕПЛОВАЯ ОБРАБОТКА
25
ЗАПРАВКА ПРЯНОСТЯМИ
26
УПАКОВКА
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

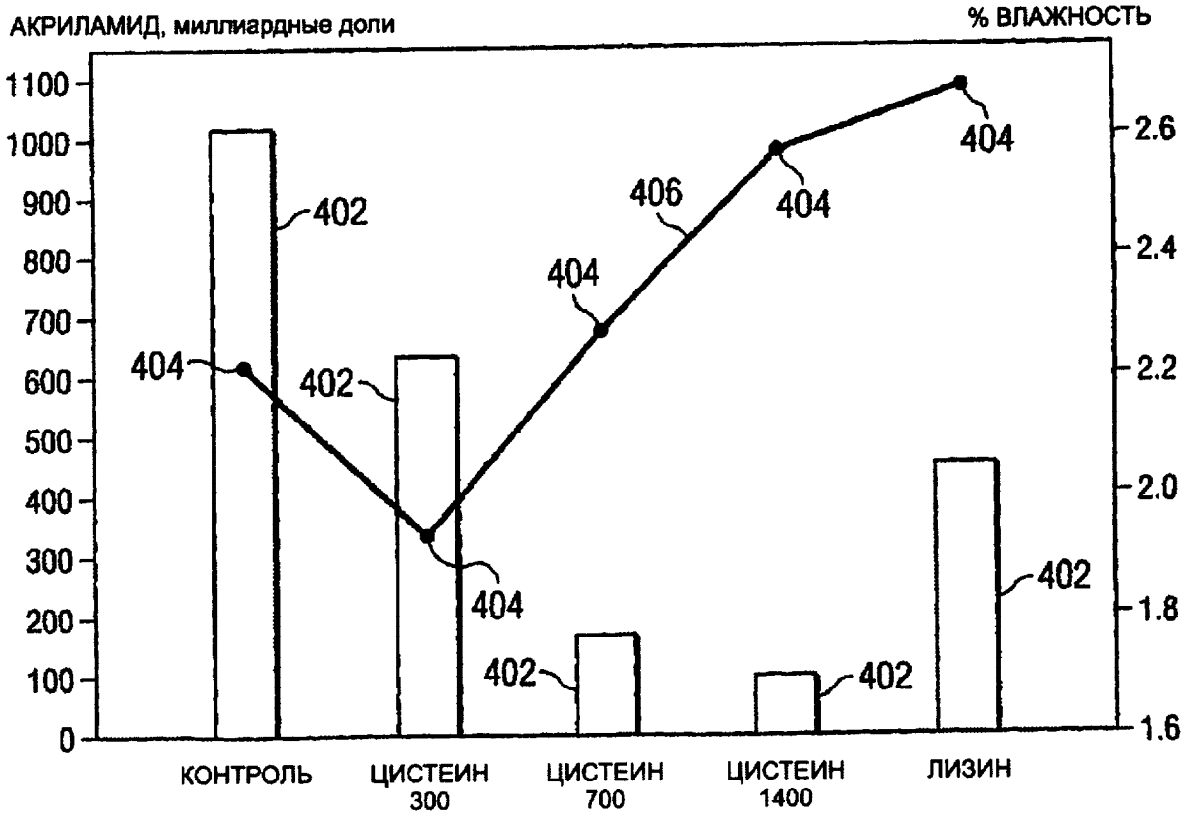
Фиг. 2


НАЧАЛО
30
ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТЕСТА, СОДЕРЖАЩЕГО КАРТОФЕЛЬНЫЕ ХЛОПЬЯ, ВОДУ, АМИНОКИСЛОТУ И ВТОРОСТЕПЕННЫЕ ИНГРЕДИЕНТЫ
31
РАСКАТЫВАНИЕ ТЕСТА В ТОНКИЕ ЛИСТЫ;НАРЕЗАНИЕ НА КУСОЧКИ ЗАДАННОЙ ФОРМЫ
32
ТЕПЛОВАЯ ОБРАБОТКА ПУТЕМ ОБЖАРИВАНИЯ ИЛИ ВЫПЕЧКИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЧИПСОВ
33
ЗАПРАВКА ЧИПСОВ ПРЯНОСТЯМИ
34
УПАКОВКА ЧИПСОВ
КОНЕЦ

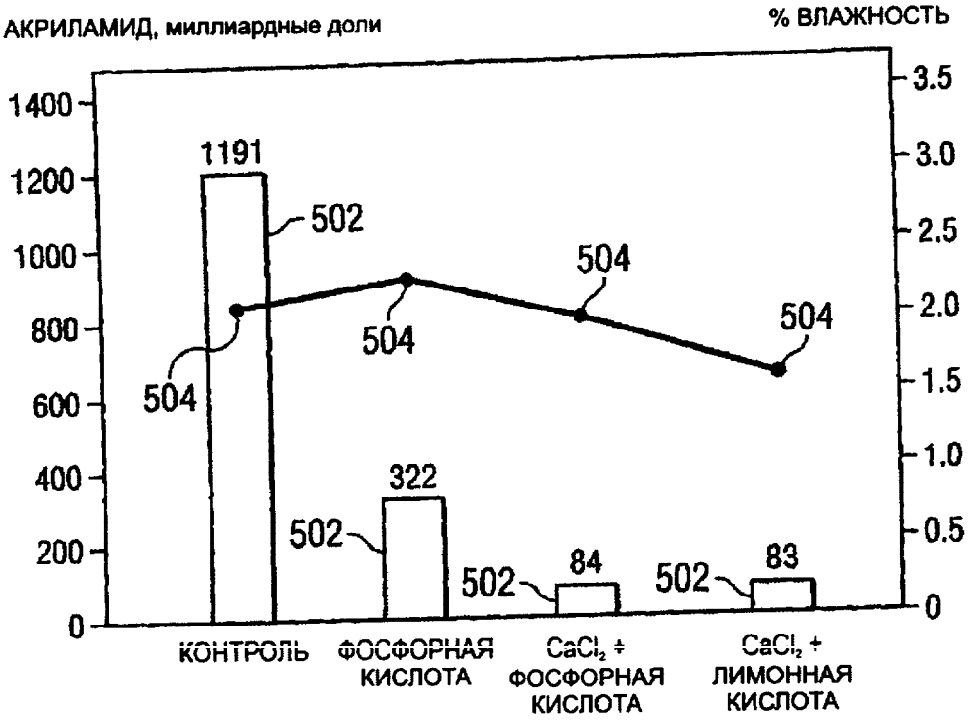
Фиг. 3А


НАЧАЛО
35
ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТЕСТА, СОДЕРЖАЩЕГО КАРТОФЕЛЬНЫЕ ХЛОПЬЯ, ВОДУ, ДВУХВАЛЕНТНЫЙ/ТРЕХВАЛЕНТНЫЙ И ВТОРОСТЕПЕННЫЕ ИНГРЕДИЕНТЫ
36
РАСКАТЫВАНИЕ ТЕСТА В ТОНКИЕ ЛИСТЫ;НАРЕЗАНИЕ НА КУСОЧКИ ЗАДАННОЙ ФОРМЫ
37
ТЕПЛОВАЯ ОБРАБОТКА ПУТЕМ ОБЖАРИВАНИЯ ИЛИ ВЫПЕЧКИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЧИПСОВ
38
ЗАПРАВКА ЧИПСОВ ПРЯНОСТЯМИ
39
УПАКОВКА ЧИПСОВ
КОНЕЦ

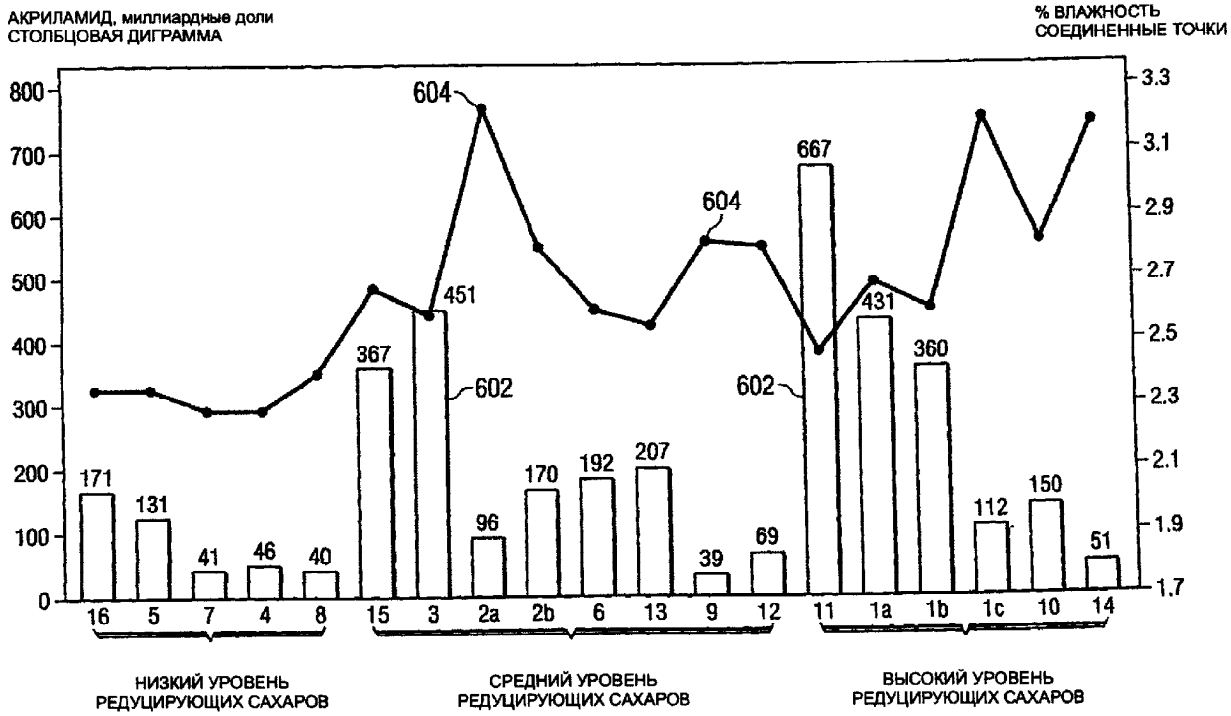
Фиг. 3В


АКРИЛАМИД, миллиардные доли
% ВЛАЖНОСТЬ
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
2.6
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
402
404
406
КОНТРОЛЬ
ЦИСТЕИН 300
ЦИСТЕИН 700
ЦИСТЕИН 1400
ЛИЗИН

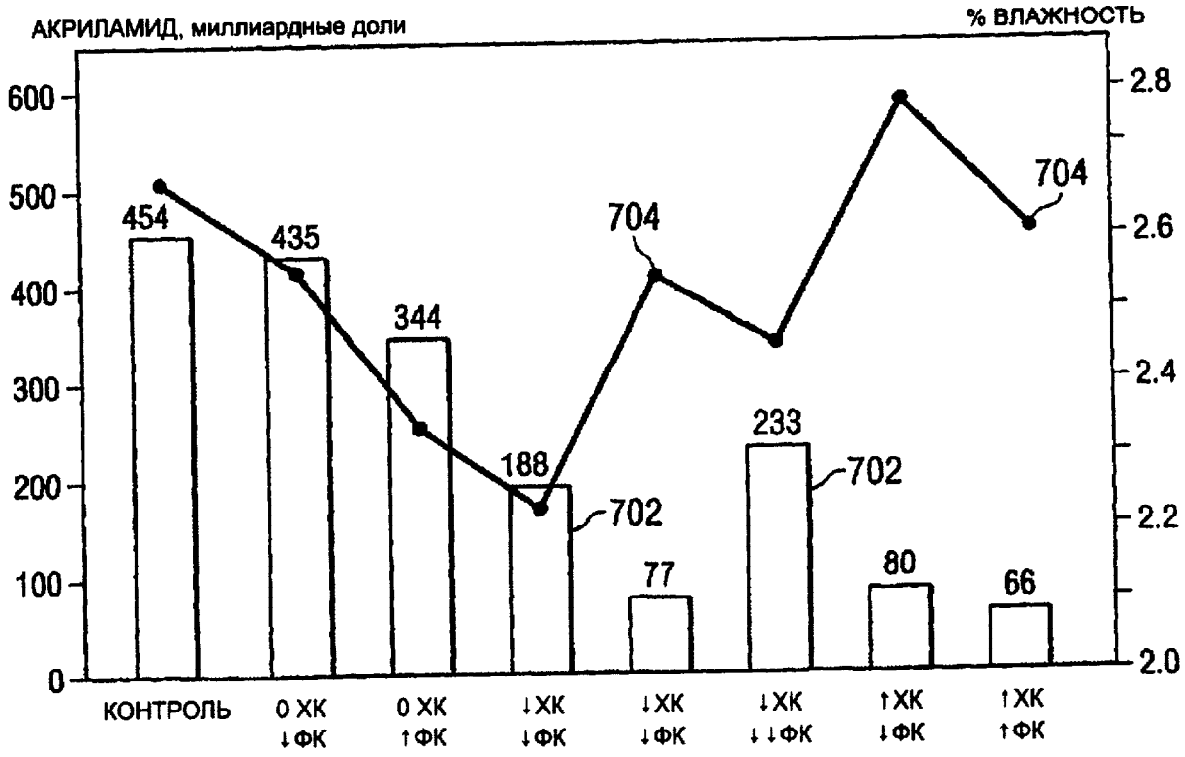
Фиг. 4


АКРИЛАМИД, миллиардные доли
% ВЛАЖНОСТЬ
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
1191
322
84
83
502
504
КОНТРОЛЬ
ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА
CaCl₂ + ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА
CaCl₂ + ЛИМОННАЯ КИСЛОТА

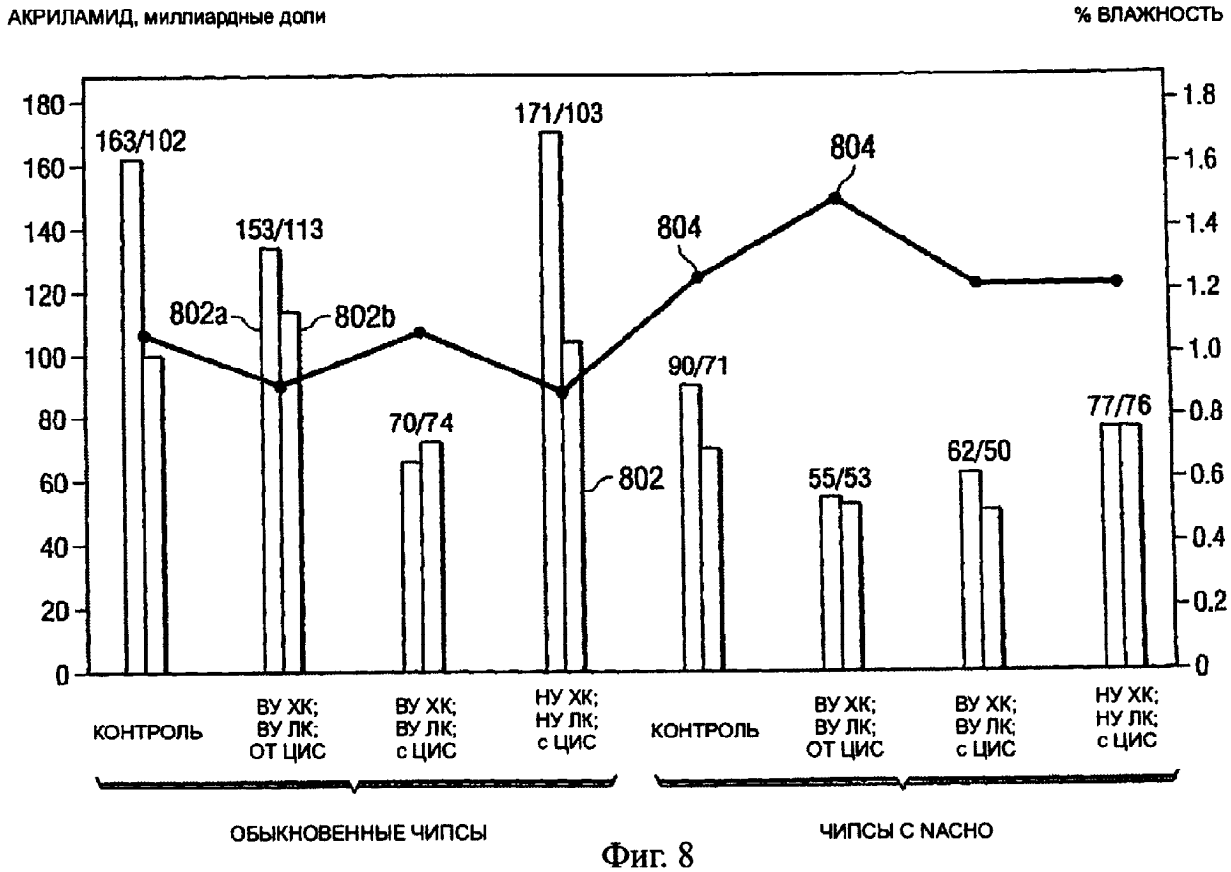
Фиг. 5


АКРИЛАМИД, миллиардные доли
СТОЛБЦОВАЯ ДИГРАММА
% ВЛАЖНОСТЬ
СОЕДИНЕННЫЕ ТОЧКИ
800
700
600
500
400
300
200
100
0
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
2.3
2.1
1.9
1.7
604
602
451
667
431
360
367
171
131
41
46
40
96
170
192
207
39
69
112
150
51
16 5 7 4 8
15 3 2a 2b 6 13 9 12
11 1a 1b 1c 10 14
НИЗКИЙ УРОВЕНЬ РЕДУЦИРУЮЩИХ САХАРОВ
СРЕДНИЙ УРОВЕНЬ РЕДУЦИРУЮЩИХ САХАРОВ
ВЫСОКИЙ УРОВЕНЬ РЕДУЦИРУЮЩИХ САХАРОВ

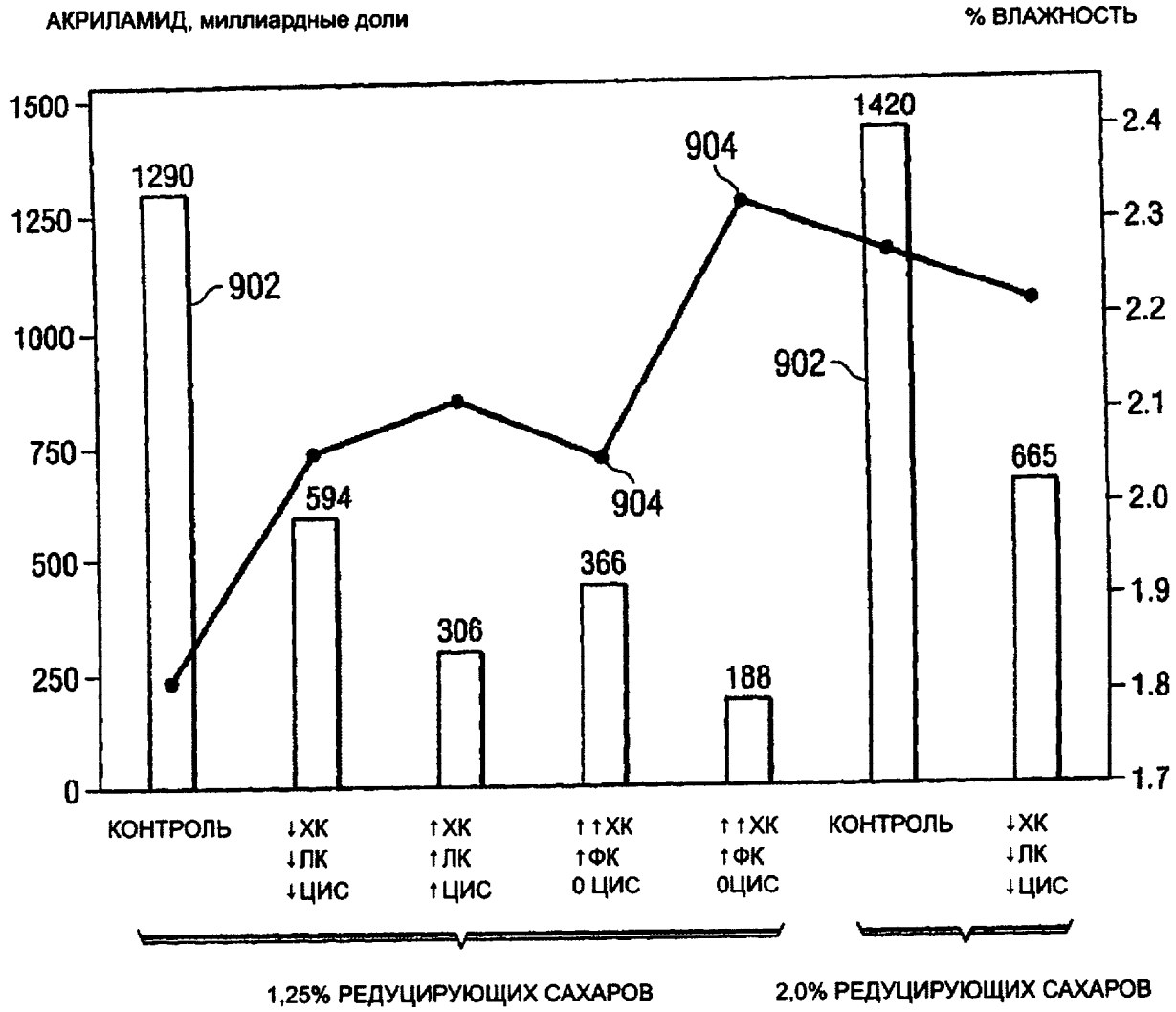
Фиг. 6


АКРИЛАМИД, миллиардные доли
% ВЛАЖНОСТЬ
600
500
400
300
200
100
0
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
454
435
344
188
702
704
77
233
702
80
66
704
КОНТРОЛЬ
0 ХК ↓ФК
0 ХК ↑ФК
↓ХК ↓ФК
↓ХК ↓ФК
↓ХК ↓↓ФК
↑ХК ↓ФК
↑ХК ↑ФК

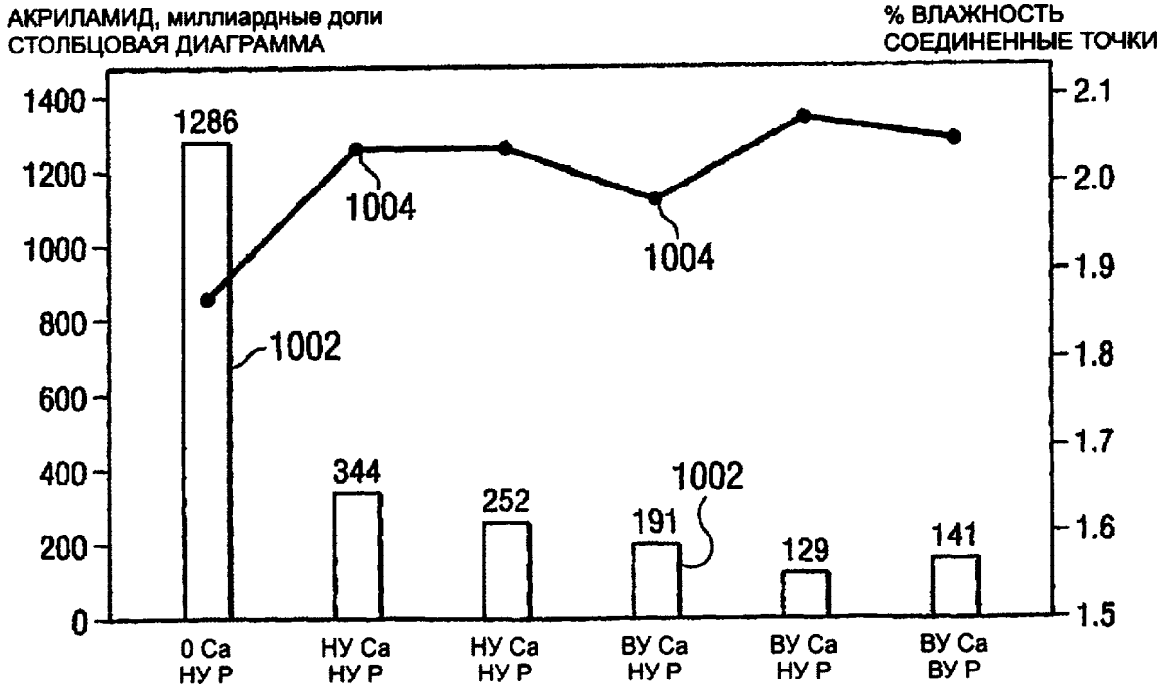
Фиг. 7


АКРИЛАМИД, миллиардные доли
% ВЛАЖНОСТЬ
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
163/102
153/113
802a
802b
70/74
171/103
802
804
804
90/71
55/53
62/50
77/76
КОНТРОЛЬ
ВУ ХК; ВУ ЛК; ОТ ЦИС
ВУ ХК; ВУ ЛК; с ЦИС
НУ ХК; НУ ЛК; с ЦИС
КОНТРОЛЬ
ВУ ХК; ВУ ЛК; ОТ ЦИС
ВУ ХК; ВУ ЛК; с ЦИС
НУ ХК; НУ ЛК; с ЦИС
ОБЫКНОВЕННЫЕ ЧИПСЫ
ЧИПСЫ С NACHO

Фиг. 8


АКРИЛАМИД, миллиардные доли
% ВЛАЖНОСТЬ
1500
1250
1000
750
500
250
0
2.4
2.3
2.2
2.1
2.0
1.9
1.8
1.7
1290
594
306
366
188
1420
665
902
904
904
902
КОНТРОЛЬ
↓ХК ↓ЛК ↓ЦИС
↑ХК ↑ЛК ↑ЦИС
↑↑ХК ↑ФК 0 ЦИС
↑↑ХК ↑ФК 0ЦИС
КОНТРОЛЬ
↓ХК ↓ЛК ↓ЦИС
1,25% РЕДУЦИРУЮЩИХ САХАРОВ
2,0% РЕДУЦИРУЮЩИХ САХАРОВ

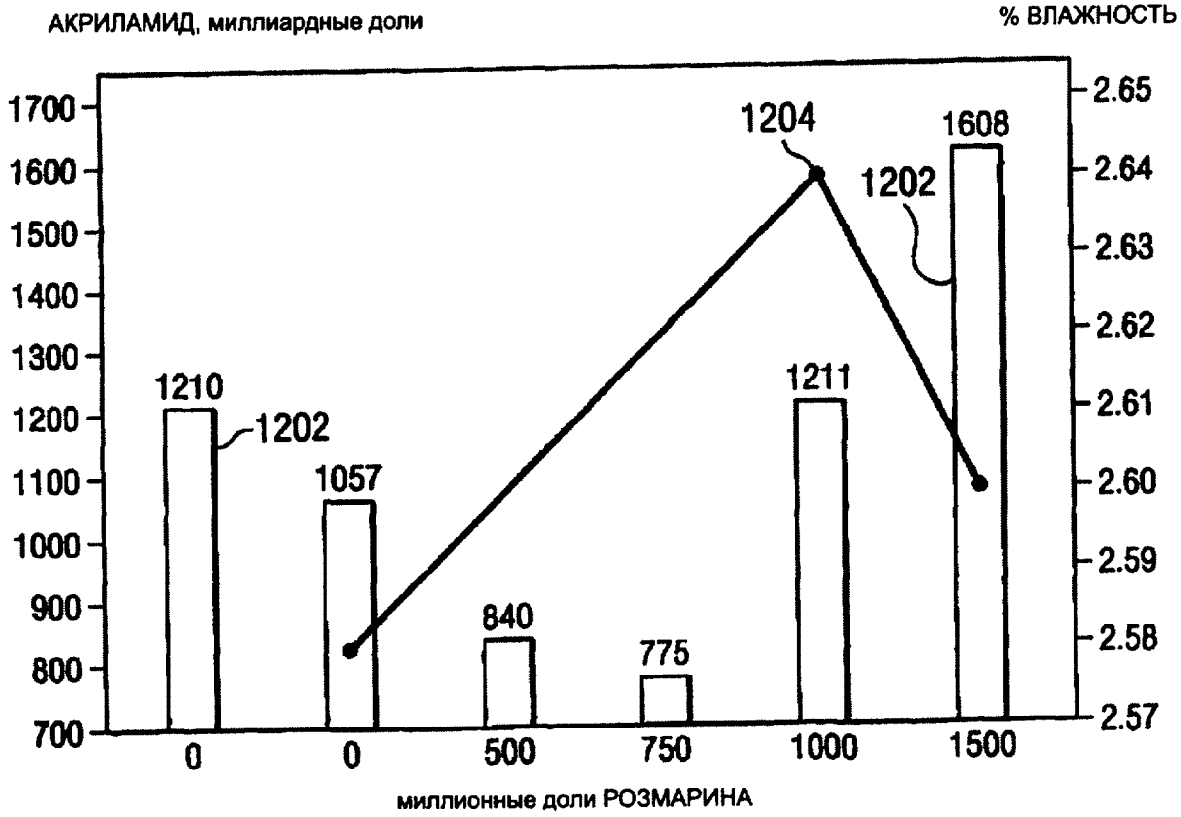
Фиг. 9


АКРИЛАМИД, миллиардные доли
СТОЛБЦОВАЯ ДИАГРАММА
% ВЛАЖНОСТЬ
СОЕДИНЕННЫЕ ТОЧКИ
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
2.1
2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
1286
344
252
191
129
141
1004
1004
1002
1002
0 Ca НУ Р
НУ Ca НУ Р
НУ Ca НУ Р
ВУ Ca НУ Р
ВУ Ca НУ Р
ВУ Ca ВУ Р

Фиг. 10

АКРИЛАМИД, миллиардные доли
% ВЛАЖНОСТЬ
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
2.5
2.4
2.3
2.2
2.1
2.0
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
768
1002
54
1199
1002
1004
111
КОНТРОЛЬ, БЕЗ БУФЕРА
С АСПАРАГИНАЗОЙ, БЕЗ БУФЕРА
КОНТРОЛЬ, С БУФЕРОМ
С АСПАРАГИНАЗОЙ И С БУФЕРОМ

Фиг. 11


АКРИЛАМИД, миллиардные доли
% ВЛАЖНОСТЬ
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
2.65
2.64
2.63
2.62
2.61
2.60
2.59
2.58
2.57
1210
1202
1057
840
775
1211
1204
1202
1608
0
0
500
750
1000
1500
миллионные доли РОЗМАРИНА

Фиг. 12