



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132297

(51) Int. Cl.² A 23 L 1/234

(21) Patenisøknad nr. 3410/70

(22) Inngitt 08.09.70

(23) Løpedag 08.09.70

(41) Alment tilgjengelig fra 12.03.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 14.07.75

(30) Prioritet begjært 11.09.-, 20.10.69, USA, nr. 857227, 867877

(54) Oppfinnelsens benevnelse Anvendelse ved trans-2-nonenol og trans-2-nonenal for smaksforsterkning av kaffe.

(71)(73) Søker/Patenthaver GENERAL FOODS CORPORATION, (a Corporation of Delaware), 250 North Street, White Plain, N.Y., USA.

(72) Oppfinner
PARLIMENT, Thomas Holden, Valley Cottage,
CLINTON, William Patrick, Monsey,
SOUKUP, Robert Joseph, New City,
EPSTEIN, Martin Franklyn, Pearl River, N.Y.,
SCARPELLINO, Richard, Ramsey, N.J., USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner
Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 3284/70
J. Am. Oil. Chem. Soc. 44, 8, s. 509-514 (1967)
J. Agr. and Food Chem., 15, 3, s. 517-524 (1967)



Utlegningskrift nr. 132 297

Int. Cl. A 23 L 1/234

GENERAL FOODS CORPORATION

Rettelse

I utlegningsskriftet er benevnelsen feilskrevet. Det skal være:
Anvendelse av trans-2-nonenol og trans-2-nonenal for smaksforsterkning av kaffe.

3410/70

28.10-1975

Oppfinnelsen vedrører anvendelse av trans-2-nonenol eller trans-2-nonenal eller blandinger av disse for forsterkning av smaken hos kaffe, kaffeekstrakt eller matvarer som ikke stammer fra naturlig kaffe, men som har kaffesmak.

Det har hittil vært vanlig praksis å anvende syntetiske og naturlig isolerte forbindelser og preparater når man ønsket å forsterke og/eller maskere smaken i matvarer. Forsterkningen av smak er overordentlig komplisert, idet hver individuell smak inneholder bokstavelig talt hundrevis av forbindelser, hvorav hver i noen grad frembringer et smaksanslag. Generelt gjør ikke isoleringen av et enkelt smakstoff det mulig å forutsi ekvivalente smaker, siden forbindelser av svært varierende struktur har vist seg å frembringe tilnærmet samme smakskarakter, mens forbindelser av lignende struktur ofte avviker betydelig i smak. Følgelig krever identifiseringen av ønskelige smakskomponenter syntese og forsøk med individuelle kandidater til det er

identifisert forbindelser som har ønskelige smakskarakteristika.

På området smaksforsterkning av matvarer med kaffesmak, inklusive oppløselig, forstøvningstørket og frysetørket kaffe og vanlig kaffe, er tusenvis av forbindelser blitt undersøkt i årenes løp i et forsøk på å isolere ønskelige komponenter av kaffearomaen. I mange år har kaffeteknologer lett etter en smaksforsterkende forbindelse som ville frembringe den smak som generelt beskrives av eksperter som treaktig.

Det har vist seg at trans-2-nonenal og trans-2-nonenol er nyttige på området aromaforandring, hva enten det gjelder forsterkning av smak eller aroma som er karakteristisk for en substans, modifikasjon av en smak eller aroma fra en mindre ønskelig til en mer ønskelig, eller den fullstendige eller delvise maskering av en smak eller aroma. Oppfinnelsen vedrører derfor innblanding av trans-2-nonenal, trans-2-nonenol, og blandinger av disse i kaffe, kaffeekstrakt eller matvarer som ikke stammer fra naturlig kaffe, men har kaffesmak, for å redusere kaffens karamellsmak, sure og syrlige smak, modifisere og forbedre den umodne, jordaktige og smøraktige bismak ved kaffe, og addere en ønskelig treaktig, vanlig kaffearoma til matvarer.

2-nonenaler og 2-nenenoler er kjent fra J. of Oil Chem. Soc. 44,8, sider 509-514 (1967) og J. Agr. and Food Chem. 15 3, sider 517-524, særlig side 523 (1967), men transformen av disse forbindelser er ikke omtalt. Heller ikke kan nærværet i kaffe av trans-2-nonenal og trans-2-nonenol ses å være rapportert i litteraturen.

Trans-2-nonenal dannes fra den oksydative fisjon av hydroperoksydet av metyloleat og finnes i den essensielle olje av Achasma walang-hval og i tranebær, agurker og gulrøtter. Syntese av trans-2-nonenol har vært rapportert i litteraturen.

Organoleptisk antas det at hver av eller begge de foregående forbindelser kan være tilstede i visse fraksjoner av kaffe, f.eks. perkolert, brent og malt brygg, brent kaffeolje og damputviklet, brent og malt kaffearoma. Likheten med den treaktige bismak av disse kaffe-fraksjoner og trans-2-nonenal og trans-2-nonenol er tydelig for ekspertsmakere. Imidlertid har nærværet av hver av disse forbindelser i kaffe ikke vært positivt identifisert ved analyseteknikk. Spesielt i videre forarbeidede kaffe-produkter er det et spørsmål om disse forbindelser er tilstede.

Nærværet av trans-2-nonenal eller trans-2-nonenol i løselig kaffe, spesielt forstøvningstørket løselig sådan, er usannsynlig, da smakseksperter organoleptisk ikke påviser noen treaktig smak eller aroma i disse kaffetyper.

Det smaksforsterkende materiale anvendes i en mengde av 0,01-1200 deler pr. milliard.

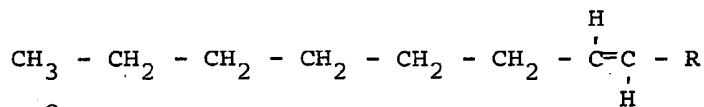
Oppfinnelsen vedrører bare den uttrykkelige tilsetning av de spesifiserte mengder av det smaksforsterkende materiale, hva enten det er eller ikke er tilstede i en matvare i en mengde som stammer fra deres nærvær i naturen.

Trans-2-nonenal er karakterisert av smakseksperter å ha en ubehagelig, harsk fettsmak når den smakes i konvensjonelle smaks-konsentrasjoner på 50 ppm eller høyere. Trans-2-nonenol har lignende fettaktige karakteristika. Aromakvaliteten bedømmes som gjennom-trengende og ubehagelig.

Trans-2-nonenal, trans-2-nonenol og blandinger av disse frembringer en kaffesmak når de uttrykkelig tilsettes i små mengder (godt under 25 ppm og vanligvis i området 0,05 til 16 deler pr. milliard) til vann eller matvarer. De maskerer på en typisk måte uønsket smak, bringer likevekt i den totale smak og gir en vanlig kaffesmak som generelt beskrives av eksperter som treaktig.

Evnen hos trans-2-nonenal, trans-2-nonenol og blandinger av disse til å frembringe kaffesmak og til å balansere og/eller skjule uønsket kaffesmak er uventet. Disse forbindelser produserer, når de innarbeides ved konvensjonelle aromakonsentrasjoner i mat-varer, en smak som av eksperter karakteriseres som en ubehagelig smak av agurk, "grønt" fettaktig til harsk fettsmak som er totalt uegnet for kaffe.

Forbindelsene som anvendes i henhold til oppfinnelsen, altså trans-2-nonenal og trans-2-nonenol, er representert ved følgende formel:



hvor R betyr $\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{H}$ eller CH_2-OH .

Trans-2-nonenal oppnås ved den fremgangsmåte som er beskrevet av Paul Z. Bedoukian; "Preparation of α,β -Unsaturated Aldehyde Dimethyl Acetals and their Free Aldehydes", J.A.C.S., 79, 889-92 (1957).

Det mettede aldehyd omdannes til enolacetatet og bromeres så i karbontetraklorid. Ved tilsetning av metanol til den bromerte blanding oppnås dimetylacetalet av α -bromaldehyd. Ved behand-

ling av sistnevnte med kaliumhydroksyd i butanol oppnåes det umettede acetal som omdannes til det α,β -umettede aldehyd ved syrehydrolyse. Om ønsket kan aldehydet reduseres ved bruk av litiumaluminiumhydrid til den tilsvarende α,β -umettede alkohol.

Trans-2-nonenal fremstilles også ved reduksjon av imidkloridet av α -nonenonsyre, Ber., 67B, 269 (1934); hydrolysen av 1,1-diklor-3-bromnonan, J.O.C., 13, 895 (1948), US-patent 2 574 832; ved oksydasjonen av den tilsvarende alkohol, Bull. Soc. chim. 53, 1933, 301, J.A.C.S. 70, 2601 (1948), og ved oksydasjonen av 9,10,12-trihydroksystearinsyre, J.A.C.S. 62, 2305 (1940).

Trans-2-nonenol fremstilles via Knoevenagel's kondensasjon ved bruk av n-heptanal og monoetylmalonat, slik at man får etyl-2-nonenoat. Reduksjon av denne ester med LiAlH_4 fulgt av hydrolyse gir den umettede alkohol (J.A.C.S. 70, 2601 (1948)). Om ønskes kan alkoholen oksyderes til trans-2-nonenal ved hjelp av dikromat.

Følgende syntesemetoder er anvendelige for syntesen av trans-2-nonenal og/eller trans-2-nonenol: Helv. Chim. Acta. 39 1299 (1956); Compt. Rend. 247, 1627 (1958); Helv. Chim. Acta. 41, 1603 (1958); Gass. Chim. Ital. 88, 296 (1958); Chem. & Ind. 202 (1960); og J.C.S. 1266 (1961).

Trans-2-nonenal, trans-2-nonenol og blandinger av disse er nyttige for forsterkning av smaken på matvarer. De forsterker matvarer med kaffesmak, der hvor en vanlig kaffesmak karakteriseres av kaffeeksperter som treaktig, om ønskes, f.eks. vanlig kaffe, decaffeinert kaffe, løselig kaffe, glasur med kaffesmak, karboniserte og ikke-karboniserte alkoholfrie drikker med kaffesmak, drikkevarer med kaffesmak som er fremstilt fra ikke-kaffeholdige råmaterialer, f.eks. Postum brand-drikk, desserter med kaffesmak, såsom gelatin, iskrem, pudding, kaker, kjeks og lignende, sukkertøy med kaffesmak o.l., og andre matvarer som delvis har kaffesmak, såsom matvarer med mokkasmak. Dessuten kan disse forbindelser anvendes i matvarer som normalt brukes sammen med kaffe, f.eks. kaffebløte, søtemidler for kaffe o.l., for å gi kaffesmak.

Således er tilsetningen av disse forbindelser av spesiell verdi ved fremstilling av produkter med kaffesmak, hvor noe av eller hele produktet stammer fra annet enn naturlig kaffe.

Trans-2-nonenal, trans-2-nonenol og blandinger av disse gir en kaffesmak når de tilsettes til vann eller matvarer i små mengder. I tillegg til å gi en kaffeaktig smak med sterk treaktig

tone utøver disse forbindelser en balanserende effekt på andre ønskelige kaffetoner som f.eks. den umodne, jordaktige og smøraktige tone, mens de maskerer den uønskelige sure, syrlige og karamelltone.

I forstøvningstørket løselig kaffe forsterker trans-2-nonenal, trans-2-nonenol og blandinger av disse den treaktige karakter hos brygget, mens de maskerer karamellsmaken. I tillegg utøver de en ønskelig blandingsvirkning på den totale bryggaroma.

I frysetørket løselig kaffe bidrar trans-2-nonenal, trans-2-nonenol og blandinger av disse med en treaktig tone og blander den vinaktige, smøraktige tone og gir en balansert aroma mens syrlighet skjules.

Lignende effekter kan iakttas når de forannevnte forbindelser tilsettes til på forhånd lysgjorte løselig kaffe, eller når de innblandes i brent og malt vanlig kaffe.

Ved innblanding med matvarer som inneholder andre tilsatte kaffesmakfraksjoner, både syntetisk og slike som er oppnådd fra kaffe, forsterker trans-2-nonenal, trans-2-nonenol og blandinger av disse kaffesmaken ved å balansere de andre smaker og ved å forsterke den treaktige, vanlige kaffesmak.

Avhengig av den smak som ønskes kan trans-2-nonenal, trans-2-nonenol og blandinger av disse innarbeides i matvaren enten alene eller kombinert med andre smaksingredienser og/eller -bærere.

Det foretrekkes spesielt å tilsette en liten, men effektiv mengde av trans-2-nonenal, trans-2-nonenol eller blandinger av disse til løselig kaffe for å forsterke den totale smak. Tilsetningen kan foregå enten til den vanlige kaffe før ekstrahering, til ekstrakten før tørkning, eller den kan overtrekkes på eller blandes med den tørre kaffe. Siden bare en liten mengde av smaks- og aromaforbindelsene er nødvendig, foretrekkes det å innarbeide dem i en spiselig bærer eller konsentrat.

På grunn av den ekstremt lave konsentrasjon av det umettede trans-2-nonenal, eller trans-2-nonenol, som er nødvendig for å forbedre mat, foretrekkes det å lage et konsentrat som så kan innblandes i matvaren. Konsentratet kan være en væske, sirup eller et fast stoff, beroende på dets endelige bruk.

Den umettede alkohol eller aldehydet kan innblandes i etanol, propylenglykol, oljer, f.eks. bomullsfrøolje, kaffeolje, jordnøttolje eller lignende, eller andre spiselige løsningsformidlere for dannelselse av et konsentrat for egnet skipning, lagring og

tilsetning til matvarene. Eksempelvis kan kaffeolje som inneholder trans-2-nonenal, trans-2-nonenol eller blandinger av disse, overtrekkes pp løselig kaffe for å forsterke dennes smak, eller alternativt kan oljen som inneholder alkoholen eller aldehydet innarbeides i ekstrakt og tørkes for dannelselse av en forbedret løselig kaffe.

Tørre konsentrater som inneholder trans-2-nonenal, trans-2-nonenol og blandinger av disse, kan også fremstilles ved anvendelse av filmdannende produkter, såsom gummi, f.eks. gummi arabicum, pektiner, alginater og lignende, stivelse-nedbrytningsprodukter som f.eks. "Capsul" (National Starch), "Morex" 1918 (Corn Products), "Maltrin" 10 (Grain Processing) og lignende, sukkertøysmeltesystemer og andre på området anerkjente stabiliserende eller fortynnende systemer.

Ved fremstilling av et eventuelt konsentrat er mengden av trans-2-nonenal, trans-2-nonenol eller blandinger av disse, i konsentratet ikke kritisk, forutsatt at nivået for smakssettingen reguleres for tilveiebringelse av jevn fordeling av smaks konsentratet gjennom den matvare som skal smakssettes.

Små mengder av trans-2-nonenal, trans-2-nonenol eller blandinger av disse er tilstrekkelige til å produsere forsterkning av kaffesmaken i matvarer. Eksempelvis i en drikk av vanlig eller løselig kaffe, f.eks. fra ca. 1 til 1,5% kaffetørrstoff i brygget, er det notert følgende smaks- og aromakarakteristika, definert av eksperter:

<u>Smaksstoff</u>	<u>Terskel-nivå</u>	<u>Erkjennelses-nivå</u>	<u>Uønsket fettsmak blir merkbar</u>
	pp milliard	pp milliard	pp milliard
trans-2-nonenal	0,05-0,2	0,4-0,6	16
trans-2-nonenol	0,10-0,2	0,6	16

Terskelnivået er den mengde av smaksstoff som frembringer en forandring i cup-smak og aroma, men en forandring som ikke kan beskrives som en spesiell smak. Erkjennelsesnivået er den mengde av smaksstoff som kan defineres å gi en treaktig tone til brygget. Fettnivået er det punkt hvor den uønskede fettsmak blir merkbar og avviker fra den treaktige karakter av smaksstoffet som ble notert ved lavere nivåer. For kaffebrygg brukes fra 0,01, og mer fortrinnsvis fra 0,05 deler pr. milliard (pp milliard) av trans-2-nonenal, trans-2-nonenol og blandinger av disse. Generelt anvendes i brygget fra 0,05 pp milliard til 16 pp milliard, mens 0,1 til 5 pp milliard foretrekkes. En meget ønskelig

konsentrasjon av trans-2-nonenal, trans-2-nonenol og blandinger av disse som utøver en balanserende effekt på ønskelig vanlig kaffesmak, gir treaktighet og maskerer uønsket karamell og sur smak, er fra 0,4 til 2,0 pp milliard.

Basert på tørrstoffet i tørr kaffe er de følgende konsentrasjoner ekvivalente med de tidligere angitte brygg-konsentrasjoner:

Brygg 1,35% kaffe- tørrstoff	Smaksstoff-konsentrasjon Tørrt, fast stoff
pp milliard	pp milliard
0,01	0,75
0,05	3,75
0,10	7,5
0,4	30
2,0	150
5,0	380
16,0	1200

Den foretrukne konsentrasjon, spesielt for tørr, løselig kaffe, er 7,5 til 380 pp milliard og mer fortrinnsvis fra 30 til 150 pp milliard, på basis av tørrstoffet i tørr kaffe.

Smaksanslaget fra trans-2-nonenal, trans-2-nonenol og blandinger av disse justeres lett ved å variere konsentrasjonen av de smakssettende forbindelser som anvendes i matvarer. Det forventes at justering vil være nødvendig, avhengig av den spesielle matvare som skal smakssettes. Innledende panelundersøkelse av personer med vanlig dyktighet på området brukes for å bestemme terskelnivået og det riktige styrkenivå for den spesielle matvare som smaken skal være i.

Trans-2-nonenal, trans-2-nonenol og blandinger av disse er spesielt nyttige for å balansere og blande den naturlige smak av forstøvningstørket og frysetørket løselig kaffe, dekafeinert kaffe, både løselig og vanlig, og vanlig kaffe av forskjellig blanding, spesielt slike som har et høyt innhold av Robusta. Igjen noteres balansering av smak av ekspertsmakere, selv ved nivåer under terskelnivået for treaktig smak. Disse smaksforbindelser er også spesielt nyttige når de kombineres med damputviklet naturlig kaffe-aroma eller forbedrede, hvor det produseres en blanding eller utglatting av kaffe-aroma og -smak og en maskering av den uønskede syrlighet og karamell-karakteristikk som ofte forbindes med kaffe.

Lignende smaksforbedring oppnåes ved anvendelse av

trans-2-nonenal, trans-2-nonenol eller blandinger av disse med syntetiske kaffesmakforbindelser eller med blandinger av syntetiske og naturlige kaffe aromaer og -smaker.

Trans-2-nonenal, trans-2-nonenol eller blandinger av disse kan kombineres med matvarer eller med spiselige fortynningsmidler eller bærere ved hjelp av metoder som er tidligere kjente. F.eks. kan en standard løsning av trans-2-nonenal fremstilles ved ganske enkelt å blande nonenal med alkohol, kaffeolje eller andre fortynningsmidler som det er løselig i. Trans-2-nonenal, trans-2-nonenol eller blandinger av disse kan også innarbeides i vann ved oppløsning i større overskudd eller ved emulgering. De kan også innarbeides i faste matvarer eller bærere, ved at man lager en løsning av det faste stoff, tilsetter smaksstoffet og tørker på vanlig måte. Alternativt kan en flytende dispersjon eller emulsjon lages som inneholder smaksstoffet, og matvaren og dispersjonen eller emulsjonen tørkes for dannelsen av et fast stoff som kan males om ønskes. For delvis uløselige faste stoffer som inneholder vannløselige faste stoffer, f.eks. vanlig kaffe, kan trans-2-nonenal, trans-2-nonenol eller blandinger av disse innarbeides i en flytende bærer, f.eks. kaffeolje, og sprøytes eller på annen måte belegges på matvaren som en film. Alternativt kan smaksforbindelsene innarbeides i en fast bærer og bæreren tørrblandes med matvaren. Den teknikk som anvendes, er ikke kritisk, når bare det oppnåes en jevn blanding av smaksforbindelsen og matvaren.

I tillegg til anvendelsen av trans-2-nonenal, trans-2-nonenol eller blandinger av disse i matvarer kan disse smaksmidler også anvendes i spiselige substanser, f.eks. farmasøytiske preparater, hvor det ønskes en treaktig, vanlig kaffetone.

Oppfinnelsen skal i det følgende belyses, men ikke begrenses, av eksempler:

EKSEMPEL I

En blanding av 1 mol nonanal, 2,5 mol eddiksyreanhydrid og 15 g vannfritt kaliumacetat kokes med tilbakesløp i 1 time og avkjøles. Overskudd av syre fjernes ved 2 gangers vask med vann, fulgt av en vask med 5% natriumkarbonat, slik at man får 1-nonen-1-ylacetat som en relativt ren olje.

Oljen blandes med 200 ml karbontetraklorid og avkjøles på isbad. Brom, fortynnet med samme volum karbontetraklorid, tilsettes langsomt under agitering mens temperaturen holdes under

10°C. Bromtilsetningen stanses når brom ikke lenger avfarves. Til den bromerte blanding, som inneholder 1,2-dibrom-nonen-1-yl-acetat, tilsettes 500 ml metylalkohol under risting og avkjøling. Blandingen får stå i 2 dager og ristes av og til, hvorefter den fortynnes med 1,5 l vann. Den utskilte olje vaskes med 5% natriumkarbonatløsning til den er fri for syre og dette destilleres deretter fraksjonert i nærvær av en liten mengde natriumkarbonat, slik at man får 2-brom-nonanal-dimetylacetal.

Den utskilte olje (1 mol) tilsettes til en blanding av 500 ml metanol som inneholder 2 mol kaliumhydroksyd og 500 ml butanol. Blandingen oppvarmes forsiktig i en Claisen-kolbe, og metanolen får destillere av. Når butanol begynner å destillere over, stoppes destillasjonen og innholdet overføres til en rundkolbe og kokes med tilbakeløp i oljebad. Etter 1 times tilbakeløpskoking vaskes blandingen med vann og oljen destilleres fraksjonert gjennom en kolonne i nærvær av kaliumhydroksyd, slik at man får 2-nonenal-dimetylacetal.

20 til 30 ml av det utvunne acetal blandes med samme volum 50% sitronsyreløsning og kokes forsiktig i en Claisen-kolbe. Metanol får koke av til destillattemperaturer når 95°C, ved hvilken temperatur destillasjonen stoppes. Kolbeinnholdet vaskes 2 ganger med vann og deretter med en 5% natriumkarbonatløsning. Den resulterende olje vakuumdestilleres og gir relativt rent trans-2-nonenal. Videre rensning oppnås om ønskes ved gasskromatografi.

EKSEMPEL II

A. En smakssammenligning ble gjort med instant Maxwell House-brand kaffedrikk som inneholdt 1,35% kaffetørrstoff, forsterket med 1 pp milliard og 2 pp milliard trans-2-nonenal. Ved sammenligning med kontrollprøve hadde den prøve som var forsterket med 2 pp milliard, forbedret treaktig smak av vanlig kaffe og manglet den typiske karamell- og syretone som kontrollprøven hadde. Prøven som var forsterket med 1 pp milliard, ga ikke noen påviselig treaktig smak, men balanserte eller blandet kaffesmaken og maskerte karamell- og syresmaken til kontrollprøven.

B. Eksempel IIA ble gjentatt ved anvendelse av et bredere område med smaksforsterkning. Ekspertsmakere laget følgende kommentarer i sammenligning med kontrollprøven:

132297

10

Konsentrasjon av
trans-2-nonenal
i brygget

Smakskommentarer

pp milliard

0,2	påviselig subtil smak
0,4	subtil erkjennelse av treaktighet,
0,6	definitiv erkjennelse av treaktighet
1,0	treaktig og glattere
2,0	treaktig og grutaktig
8,0	høyt treaktig anslag
16,0	talgsmak
30,0	brent, fettaktig
40,0	brent, fettaktig og harsk

C. Eksempel IIB ble gjentatt med trans-2-nonenal erstattet av trans-2-nonenol:

Konsentrasjon av
trans-2-nonenol
i brygget

Smakskommentarer

0,2	Mindre karamell enn kontrollprøven.
0,4	Litt mer tydelig enn ovenfor
0,6	Glattere og lett treaktig med maskert karamelltone
1	Glattere, større treaktig anslag
2	Ren og treaktig
8	Meget treaktig
16	Smakskarakteren forandret seg med fettaktig ettersmak
20	Fettaktig og harsk
40	ditto
60	ditto

EKSEMPEL III

Forstøvningstørket instant Maxwell House brand-kaffe inneholdende en syntetisk, vinaktig, smøraktig smak, ble sammenlignet med en identisk prøve som inneholdt i tillegg 2 pp milliard trans-2-nonenal. Sammenligningen ble gjort ved å lage en 1,35% kaffetørrstoffholdig brygg og deretter tilsetning fra fortynnet standardløsning tilstrekkelig trans-2-nonenal til å gi 2 pp milliard konsentrasjon i det ene av de to brygg.

Den prøve som var behandlet med trans-2-nonenal, viste seg å ha en meget ønskelig balansert smak, med fremherskende vinaktig, smøraktig og treaktig vanlig kaffetone. Prøven med trans-

2-nonenal hadde en langt bedre balansert smak, idet nonenalet øyensynlig blandet de ønskelige smaker mens det maskerte uønskede smaker.

En lignende smakseffekt oppnås når trans-2-nonenal erstattes av trans-2-nonenol.

EKSEMPEL IV

En sammenligning i likhet med eksempel II ble gjort ved bruk av frysetørket "Maxim" brand-løselig kaffe. Koppen som var forbedret med 2 pp milliard trans-2-nonenal, hadde forbedret treaktig regulær kaffetone. I tillegg var kaffens typiske vinaktige og smøraktige tone bedre balansert, og den typiske syrlighet i brygget var maskert. Ved 1 pp milliard var det forbedret balansert smak i koppen og reduksjon i syrligheten, mens treaktigheten ikke var merkbar.

Når ekspertsmakere sammenligner enten trans-2-nonenal eller trans-2-nonenol ved 1 pp milliard og 2 pp milliard-nivåer, er det tydelig med lignende forbedring i vinaktig og smøraktig tone såvel som en definitiv treaktig smak.

EKSEMPEL V

En sammenligning i likhet med i eksempel III ble gjort ved hjelp av frysetørket "Maxim" brand løselig kaffe hvor det var fiksert en fraksjon av damputviklet aroma (WD-3 SVF) som inneholder treaktig vanlig kaffetone. Tilsetning av 2 pp milliard av trans-2-nonenal frembrakte en meget god kaffesmak, idet brygget hadde forbedret smak i koppen og manglet syrlighet i sammenligning med kontrollprøven.

Et lignende resultat oppnås når trans-2-nonenol brukes i stedet for trans-2-nonenal som er anvendt i eksempel V.

EKSEMPEL VI

A. En sammenligning i likhet med i eksempel II ble gjort med forstøvningstørket instant Maxwell House løselig kaffe, som var tilsatt 1 pp milliard av hver av 2-metoksy-3-isobutylpyrazin og trans-2-nonenal til brygget med 1,35% kaffetørrstoff. Sammenlignet med kontrollprøven hadde det forsterkede brygg en mer avrundet smak som inneholdt mer vanlig kaffetone.

B. Ved gjentakelse av ovennevnte sammenligning ved anvendelse av forskjellige nivåer av smaksadditivene oppnås følgende resultater:

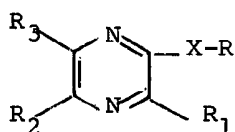
132297

12

<u>Smakskonsentrasjon i brygget</u>		<u>Smakskommentarer</u>
<u>trans-2-nonenal</u>	<u>2-metoksy-3-isobutylpyrazin</u>	
pp milliard	pp milliard	
1,0	0,5	Treaktig, subtil jordaktig smak, lett umoden
4,0	0,5	God balanse, mindre astringent, glatt og grutaktig
3,0	1,5	Jordaktig, treaktig
2,0	1,0	Treaktig, subtil jordaktig smak, lett umoden.

C. Når trans-2-nonenal erstattes med trans-2-nonenol oppnås lignende smaksforandringer.

D. Når 2-metoksy-3-isobutylpyrazin erstattes med



hvor X er oksygen eller svovel, fortrinnsvis oksygen, R er laverealkyl, fortrinnsvis med 1-3 karbonatomer, og R_1 , R_2 og R_3 er hydrogen eller alkyl, forutsatt at minst én av R_1 , R_2 og R_3 er alkyl med 2-12 karbonatomer, fortrinnsvis 3-5 karbonatomer, får brygget som er smakssatt med trans-2-nonenal eller trans-2-nonenol lignende umoden tone.

E. En test i likhet med eksempel VIB ved anvendelse av frysetørket Maxim løselig kaffe med 1,35% kaffetørrstoff i brygget, gir følgende smakskarakteristika:

<u>Smakskonsentrasjon i brygget</u>		<u>Smakskommentarer</u>
<u>trans-2-nonenal</u>	<u>2-metoksy-3-isobutylpyrazin</u>	
pp milliard	pp milliard	
0,25	0,025	God smak i koppen med vinaktig, smøraktig tone og lett treaktig smak
0,25	0,175	Jordaktig tone er for fremherskende, den vinaktige tone maskeres
0,5	1,0	For jordaktig og umoden

EKSEMPEL VII

En 10% etanolløsning av trans-2-nonenal (Compagnie Parento, Croton-on-Hudson, New York) ble ført gjennom en Perkin-Elmer modell 900 gasskromatograf med en 1,8 m x 3,2 mm kolonne

pakket med 10% dietylenglykolsuksinatpolyester på 80/90 "Anakrom" ABS. Hovedkomponenten som representerer trans-2-nonenal, ble oppsamlet, fortynnet med vann og ristet kraftig, slik at man fikk en 40 ppm standard løsning. Dette materiale ble undersøkt i vann ved 2 og 20 pp milliard og viste seg å gi en vanlig kaffesmak som av eksperter ble karakterisert som treaktig eller brukt grut. Lignende resultater ble oppnådd ved forsøk med løselig kaffe.

Ekspertsmakere finner uønskede smaker ved ca. 16 ppm for både trans-2-nonenal og trans-2-nonenol som ikke er merkbare for mindre øvede smakere.

EKSEMPEL VIII

En smaksvurdering for et ekspertpanel ble laget med trans-2-nonenal, renset som i eksempel VII, ved et nivå på 2 pp milliard i instant Maxwell House brand løselig kaffe i en konsentrasjon av 1,35% kaffetørrstoff. Panelet fant innledningsvis en smak av lett brukt grut som forbedret kaffens vanlige bryggede karakter. Panelet noterte en ønskelig blanding av smak og en sekundær aromatisk smak i likhet med den som ble frembragt ved tilsetningen av damp-utviklet aroma.

EKSEMPEL IX

Det ble foretatt en smakssammenligning, lik den som er angitt i eksempel II, ved å bruke forstøvningstørket Sanka brand dekafeinert løselig kaffe som var tilsatt 2 pp milliard trans-2-nonenal. I sammenligning med kontrollprøven hadde det smaksforsterkede brygg forbedret treaktig smak og god balanse av smak og aroma av koppen.

Når trans-2-nonenal erstattes av trans-2-nonenol oppnås en lignende smaksforbedring.'

EKSEMPEL X

90 kg hel, brent kaffe innføres i en kommersiell oljeutvinner og presses. 7,1 kg olje oppnås, og denne klares ved filtrering. 5,3 kg klaret olje og 1,8 kg støv oppnås. Den klarede olje lagres ved 10°C under karbondioksyd til den er ferdig for bruk.

Kaken som ble igjen etter utpresningen av kaffen, pelletiseres. Pellettene tilsettes til 355 kg brent og malt kaffe. Blandingen innføres i en konvensjonell kommersiell kaffe-ekstraktor og ekstraheres med 1330 kg vann ved konvensjonell

kaffeperkoleringsteknikk som brukes ved produksjon av løselig kaffe. 133 kg løselig tørrstoff ekstraheres og oppsamles som en flytende ekstrakt med vekt 400 kg. Ekstrakten avkjøles til 15°C , og 320 kg av ekstrakten forstøvningstørkes så på vanlig måte for forstøvningstørkning av kaffe for oppnåelse av et løselig kaffepulver med 3% fuktighet. De gjenværende 80 kg av ekstrakten deles i to porsjoner á 40 kg. 2,7 kg utpresset olje oppvarmes til 18°C og dispergeres i 40 kg ekstrakt ved homogenisering ved 140 kg/cm^2 . 50 mg trans-2-nonenal, dispergert i 1 liter vann, tilsettes til de andre 40 kg ekstrakt og blandes. De to 40 kg porsjoner kombineres så og fryses i en høyde av 3,2 mm i brett i et tidsrom av ca. 1 time til en temperatur av $-1/2^{\circ}\text{C}$. Den frosne blanding av ekstrakt og aroma frysetørkes så i en kommersiell frysetørkeenhet. Det frysetørkede konsentrat kombineres så med det forstøvningstørkede pulver.

I stedet for å frysetørke aromakonsentratet kan det forstøvningstørkes og så blandes på lignende måte.

I stedet for å anvende frysetørket kaffe som bærer for trans-2-nonenal, kan smaken innarbeides i en filmdannende substans, tørkes og males til et fint pulver. Det pulveriserte konsentrat kan så tørrblandes med den forstøvningstørkede løselige kaffe, fremstilt som angitt ovenfor.

Eksempel X kan modifiseres for produksjon av en løselig kaffe med trans-2-nonenal innarbeidet gjennom hele det løselige pulver. Alle de 400 kg ekstrakt oppsamles og 40 mg trans-2-nonenal i 2 liter vandig 5% etanolløsning tilsettes til dette og blandes til det oppnås en homogen blanding. Ekstrakt-trans-2-nonenalblanding forstøvningstørkes så eller frysetørkes for frembringelse av en smaksforsterket løselig kaffe.

Ved gjentakelse av de ovenfor angitte fremgangsmåter under anvendelse av trans-2-nonenol i stedet for trans-2-nonenal oppnås aromatiserte kaffeprodukter.

EKSEMPEL XI

Trans-2-nonenal (5 mg i 1 ml etanol) tilsettes til 500 ml destillert vann, og den vandige blanding helles inn i 23 kg kaffeekstrakt med 28,2 % kaffetørrstoff. Kaffe-nonenalblanding omrøres og helles så i brett og fryses til skiver av 9,6 mm tykkelse. Kontrollskiver fremstilles også fra den samme ekstrakt uten tilsetning av smaksstoffer.

Skivene frysetørkes i en $46\ 450\text{ cm}^2$ Stokes Freeze Drier under 150 mikron trykk. Hylletemperaturen i frysetørkeren senkes

fra 22 til 8°C i løpet av de første 15 minutters tørking og heves så progressivt til 50°C i løpet av de neste 45 minutters tørking, hvorefter den progressivt senkes til 30°C i løpet av de neste 22 timers tørking. Kjølertemperaturen holdes på -40°C.

Det tørre produkt fjernes fra tørkeren, brytes i stykker og lagres.

En smaksvurdering foretas ved å oppløse 0,65 g trans-2-nonenal-aromatisert, frysetørket kaffe og 2,60 g frysetørket kontrollprøve i 224 g varmt vann, slik at man teoretisk fikk en konsentrasjon av 2 pp milliard. Kontrollkopper lages til ved å oppløse 3,25 g frysetørket kontrollkaffe i 224 g varmt vann og å tilsette 10 mikroliter av en 5 ml vandig løsning som inneholder 0,25 mg trans-2-nonenal, slik at man får en konsentrasjon av 2 pp milliard.

Den frysetørkede aromatiserte prøve ble bedømt å inneholde ca. 90% av den treaktige smak av kontrollprøven, hvilket indikerte et svakt tap av trans-2-nonenal-aroma under frysetørkingen.

Trans-2-nonenal erstattes av trans-2-nonenol, og ovennevnte fremgangsmåte gjentas for frembringelse av aromatisert, frysetørket kaffe.

EKSEMPEL XII

Til 500 ml destillert vann tilsettes 2,34 mg trans-2-nonenal oppløst i 1 ml etanol. Den vandige blanding tilsettes til 17,8 kg kaffeekstrakt (24,5% tørrstoff) og blandingen forstøvningstørkes.

Uaromatisert ekstrakt forstøvningstørkes under ekvivalente betingelser for bruk som kontrollprøve. En smaksvurdering foretas ved å oppløse 3,25 g av den aromatiserte kaffe i 224 g varmt vann. Kontrollkopper tillages ved å oppløse i hver kopp 3,25 g kontrollkaffe i 224 g varmt vann og deretter å tilsette 10 mikroliter av en løsning av 0,24 mg trans-2-nonenal i 5 ml vann.

En smaksvurdering i en trekantet kopp gav ingen forskjell mellom koppene, hvilket indikerte intet merkbart tap av trans-2-nonenal under forstøvningstørkingen.

EKSEMPEL XIII

Til 25 g Wesson-olje tilsettes 1,75 mg trans-2-nonenal. Den resulterende blanding tilsettes til en løsning av 500 g gummi arabicum oppløst i 1 liter vann. Blandingemulgeres og forstøvn-

ningstørkes til et konsentrat.

Konsentratet blandes ved en konsentrasjon av 5 vektprosent med matvarer som f.eks. forstøvningstørket og frysetørket løselig kaffe for å forbedre den vanlige kaffesmak til drikker som er fremstilt av disse løselige kaffetyper.

Når trans-2-nonenal erstattes av trans-2-nonenol oppnås et konsentrat som, når det tilsettes til kaffe, gir forsterket kaffesmak.

EKSEMPEL XIV

1 mol α -cyklisk dekstrin oppløses i 5 liter varmt vann. Til den resulterende løsning tilsettes 1/2 mol trans-2-nonenal, og blandingen ristes kraftig natten over. Blandingen fryses og frysetørkes i en laborietørker til et smaksfiksert konsentrat. Konsentratet kan tørrblandes med et fortynningsmiddel og deretter anvendes når store satser av matvare skal kaffesmakssettes.

EKSEMPEL XV

Malonsyre (342 g, 3,3 mol) oppløses i 555 ml tørr pyridin (lett eksotermisk). Blandingen avkjøles i isvann, og n-heptaldehyd (342 g, 3,0 mol) tilsettes under røring. Etter at tilsetningen er fullstendig, fjernes isbadet og blandingen får henstå ved romtemperatur i 60 timer, hvorefter den oppvarmes på dampbad i 8 timer. Reaksjonsblandingen helles ned i like volumdel vann. Det organiske sjikt skilles fra, vaskes med 900 ml 25% HCl, tas opp i benzen, vaskes med vann og tørkes. Vakuumdestillasjon ga trans-2-nonenonsyre, kp. 123°C/2 mm, 297 g, 64% utbytte.

A. Tionylklorid (131 g, 1,1 mol) tilsettes til trans-2-nonenonsyre (156 g, 1,0 mol). Reaksjonen inntreffer øyeblikkelig med utvikling av HCl og SO₂. Etter at den innledende reaksjon avtar, oppvarmes blandingen langsomt til 130°C. Den mørke blanding vakuumdestilleres og gir trans-2-nonenoylklorid, kp. 90°C/2 mm, 155 g, 91% utbytte.

Trans-2-nonenoylklorid (170 g, 1 mol) oppløses i 500 ml diglym og plasseres i en kolbe som er utstyrt med en mekanisk rører, dryppetrakt, lavtemperaturtermometer og nitrogeninnløp og utløp. Kolben spyles med nitrogen og avkjøles til -78°C i et tørris/acetonbad. Til kolben tilsettes litium-tri-t-butoksyaluminohydrid (254 g, 1 mol) i 1000 ml diglym i løpet av 7 timer. Avkjølingsbadet fjernes og innholdet av kolben får oppvarme seg til romtemperatur. Innholdet helles ned på knust is, og oljesjiktet tas opp i eter. Eterløsningen tørkes over natriumsulfat, konsentreres og vakuum-

destilleres, slik at man får trans-2-nonenal.

Trans-2-nonenal (7,0 g, 0,05 mol) oppløses i 50 ml eter og tilsettes til en løsning av LiAlH_4 (0,54 g, 0,014 mol) i 50 ml eter i en slik hastighet at man vedlikeholder en forsiktig tilbakeløpskjøling. Når tilsetningen er fullført, kokes løsningen med tilbakeløp i 1 time. Etylacetat (2 ml) tilsettes for å ødelegge overskudd av LiAlH_4 . Blandingen surgjøres med 5m HCl. Etersjiktet skilles fra, vaskes 2 ganger med vann og tørkes over natriumsulfat. Eterløsningen konsentreres, og resten vakuumdestilleres til trans-2-nonenol.

B. En 500 ml kolbe med tilbakeløpskjøler, mekanisk rører og dryppetrakt, og beskyttet fra fuktighet med et tørkerør, sattes med LiAlH_4 (6,1 g, 0,16 mol) og 200 ml eter. En løsning av trans-2-nonenonsyre (7,8 g, 0,05 mol) i 25 ml eter tilsettes i en hastighet som opprettholder tilbakeløp. Tilbakeløpskokingen fortsettes i 1 time og blandingen avkjøles. Overskytende reagens ødelegges ved tilsetning av etylacetat (5 ml), fulgt av surgjøring med 5m HCl. Det organiske sjikt skilles fra, vaskes med vann, tørkes og vakuumdestilleres til trans-2-nonenol.

EKSEMPEL XVI

Det ble foretatt en smakssammenligning i likhet med den i eksempel II ved bruk av 100% Robusta forstøvningstørket løselig kaffe som var tilsatt 2 pp milliard trans-2-nonenal. Sammenlignet med kontrollprøven hadde det smaksforsterkede brygg forbedret treaktig smak og aroma i kaffen.

Når trans-2-nonenal erstattes med 2 pp milliard trans-2-nonenol, oppnås en lignende treaktig smak og aroma.

P a t e n t k r a v

Anvendelse av trans-2-nonenol eller trans-2-nonenal eller blandinger av disse for forsterkning av smaken hos kaffe, kaffeekstrakt eller matvarer som ikke stammer fra naturlig kaffe, men har kaffesmak, hvorved det smaksforsterkende materiale tilsettes i en mengde av 0,01 del pr. milliard til 1200 deler pr. milliard.