

# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2018 年 1 月 25 日 (25.01.2018)



(10) 国际公布号  
**WO 2018/014664 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
*A23L 19/00* (2016.01) *A23L 33/00* (2016.01)  
*A23L 5/10* (2016.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/087186
- (22) 国际申请日: 2017 年 6 月 5 日 (05.06.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201610577021.9 2016年7月20日 (20.07.2016) CN
- (71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/  
CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道  
1800号, Jiangsu 214122 (CN)。
- (72) 发明人: 张连富(ZHANG, Lianfu); 中国江苏省无锡  
市滨湖区蠡湖大道1800号, Jiangsu 214122 (CN)。

张淑琴(ZHANG, Shuqin); 中国江苏省无锡市滨  
湖区蠡湖大道1800号, Jiangsu 214122 (CN)。 余  
佳浩(YU, Jiahao); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡  
湖大道1800号, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 南京经纬专利商标代理有限公司  
(NANJING JINGWEI PATENT & TRADEMARK  
AGENCY CO., LTD); 中国江苏省南京市鼓楼区中  
山路179号12楼B座, Jiangsu 210005 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家  
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,  
JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,  
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,  
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) **Title:** FRUIT AND VEGETABLE PRODUCT BENEFICIAL FOR HEALTH OF CARDIOVASCULAR SYSTEM, AND  
PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 一种有益心血管系统健康的果蔬制品及制备方法

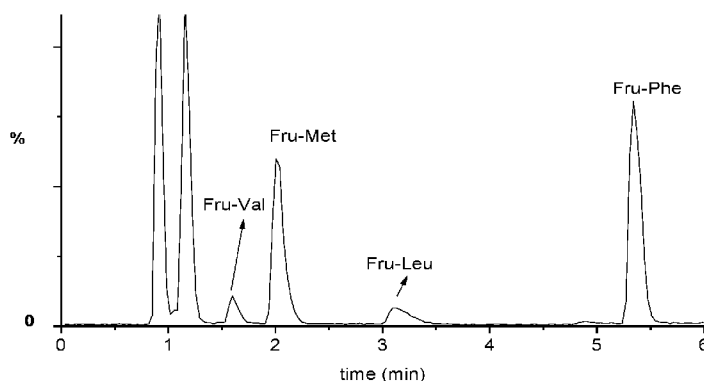


图 1

(57) **Abstract:** Provided are a fruit and vegetable product that is beneficial for the health of the cardiovascular system, and a preparation method. Fresh fruits and vegetables are used as raw materials. After being subjected to sorting, washing and drying at room temperature to evaporate moisture on the peel, and then the raw materials are allowed to react naturally for 30-90 days in an environment with a temperature of 45-90 ° C and a relative humidity of 50-95%; and when the total amount of ketosamines therein remains stable for 5 consecutive days, the reaction is stopped. The content of the ketosamine components in the product can be up to 1.0-50 mg/g (dry weight), an increase of 5-30 times the content of the ketosamine components that are naturally found in the raw materials or formed during a common food processing process. Since the ketosamine components have a strong antioxidant capacity and can effectively inhibit the activity of an angiotensin converting enzyme (ACE), the fruit and vegetable product has good action effects that are beneficial to the health of the cardiovascular system.



WO 2018/014664 A1

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区  
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,  
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,  
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种有益心血管健康的果蔬制品及制备方法, 以新鲜水果蔬菜为原料, 经过拣选、清洗、常温干燥以挥去表皮沾染水分后, 在温度为45~90℃、相对湿度为50~95%的环境中自然反应30~90日, 至其中酮糖胺类物质总量连续5日维持稳定时终止反应, 产品中酮糖胺类组分含量可达1.0~50mg/g(干重), 比原料中天然含有或普通食品加工过程中形成的酮糖胺类组分含量提高5~30倍; 由于酮糖胺类组分具有强抗氧化能力并且可以有效抑制血管紧张素转化酶(ACE)活性, 该类果蔬制品具有良好的有益心血管系统健康作用效果。

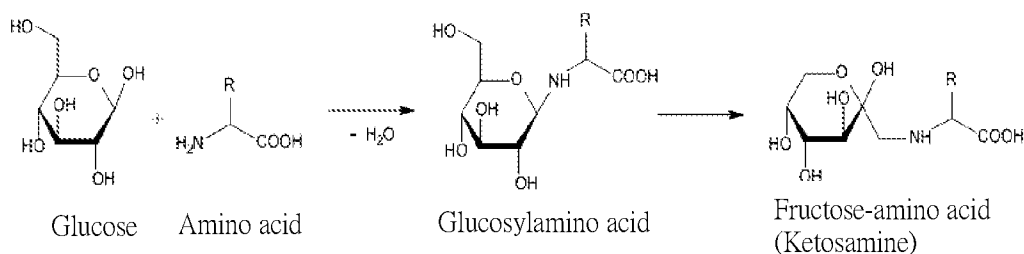
## 一种有益心血管系统健康的果蔬制品及制备方法

### 技术领域

一种以有益心血管系统健康作用为特征的果蔬制品及制备方法。发明以新鲜水果蔬菜如番茄、大蒜、洋葱、青椒、香蕉为原料，经过拣选、清洗、常温干燥以挥去表皮沾染水分后，在温度为45~90℃、相对湿度为50~95%的环境中自然反应30~90日，使其中积累的酮糖胺类组分含量达到1.0~50mg/g(干重)，比原料中天然含有或普通食品加工过程中形成的酮糖胺类组分含量提高5~30倍；可以单独或与其他可食原料一起做成羹、膏、丸后直接食用；也可单独或与其他食物原料一起，经过混合、打浆、喷雾干燥制成粉状产品，或经过低温干燥、真空干燥或冷冻干燥、粉碎而形成粉状产品后直接或作为食品加工原料经进一步加工食用。由于酮糖胺类组分具有强抗氧化活性并且可以有效抑制血管紧张素转化酶（ACE）活性，该类果蔬制品具有良好的有益心血管系统健康作用效果。

### 背景技术

酮糖胺类组分(Ketose Amines, KAs)是美拉德反应的初级产物。食品热加工过程中，原料中的葡萄糖、果糖等还原糖作为羰基供体，与氨基酸、肽、蛋白质中含有的自由氨基之间发生糖胺缩合反应，经 Amadori 重排后，形成结构、性质相对稳定的中间产物——1-氨基-1-脱氧-2-酮糖，即酮糖胺类组分，其通用表达式为 Fructose Amino acid，常见的组分包括 FruGlu、FruArg、FruHis、FruPhe、FruLeu、FruIle、FruAla 等。其反应过程如下图所示：



现有研究表明，酮糖胺类组分具有很强的抑制血管紧张素转化酶（ACE）活性进而表现出降低血压、降低血液粘度及抗氧化等生理活性，因而高酮糖胺组分含量的果蔬制品具有明显的有益心血管健康作用。

事实上，在食品加工过程中，杀菌、浓缩、喷雾干燥、干制等过程中的热作用会促使原料中的还原糖与含氮物质反应而形成一定数量的酮糖胺类组分，

如市售的番茄粉、葡萄干等产品中都天然含有酮糖胺类组分，但其浓度很低，一般仅为 0.05~0.2mg/g(干重)，对于降低血压、降低血液粘度及抗氧化，改善心血管健康作用的效果有限。研究确定适宜的加工并确定其操作参数以提高产物中酮糖胺类组分含量、强化其有益心血管系统健康作用效果，对于果蔬资源高效利用具有重要意义。

## 发明内容

本发明的目的是提供有益心血管系统健康的果蔬制品及制备方法。发明以新鲜水果蔬菜如番茄、大蒜、洋葱、青椒、香蕉为原料，经过拣选、清洗后，在温度为 45~90℃、相对湿度为 50~95%的环境中自然反应 30~90 日，使其组织结构软化，多糖及蛋白质发生部分水解而改善产品口感，钙、铁、锌、硒等矿物元素更容易被人体消化吸收，对人体有害的微生物受到抑制乃至被杀灭，同时其中积累的酮糖胺类组分含量达到 1.0~50mg/g(干重)，比原料中酮糖胺类组分的含量提高 5~30 倍；可以单独或与其他可食原料一起做成羹、膏、丸直接食用；也可单独或与其他食物原料一起，经过混合、打浆、喷雾干燥制成粉状产品，或经过低温干燥、真空干燥或冷冻干燥、粉碎而形成粉状产品后直接或作为食品加工原料经过进一步加工后食用。

本发明的技术方案：是采用果形完整，表面无霉斑、无表皮破裂的水果或蔬菜为原料，用清水进行清洗后，置于室温条件下干燥，去除果蔬表皮上沾染的游离水分，然后将其放置在温度为 45~90℃密闭环境中，调节该环境的相对湿度在 50~95%，连续反应 30~90 日，过程中监控原料内酮糖胺类组分含量变化，至酮糖胺类物质总量连续 5 日维持稳定（相对误差：±2.0%）即可终止反应。该产品可以直接食用，可以与其他可食原料一同食用，也可继续经过混合、打浆、喷雾干燥支撑粉状产品，或经过低温干燥、粉碎而形成粉状产品。

### 处理工艺

1) 原料筛选：选用同时富含糖分（以高葡萄糖、果糖等还原糖含量为佳）及含氮物质（各种游离氨基酸、肽类、蛋白质等），果形完整，成熟度较高的水果或蔬菜，去除软烂、霉变部位及不可食用部分，确保其表皮无破裂；

2) 原料处理：用清水清洗修整过的水果或蔬菜，然后单层摆放在瓷盘中，自然干燥以去除其表面沾染的水分；

3) 反应：将经过清洗、表皮完整、无沾染水分的水果或蔬菜单层摆放在洁净、干燥的瓷盘中，将瓷盘放入适宜的环境（温度 45~90℃、相对湿度 50~95%）中反应；

4) 酮糖胺类组分含量监测: 采用超高压液相色谱-质谱 (UPLC-Q-TOF-MS) 监测反应过程中酮糖胺类组分 (以 Fru-Arg、Fru-His、Fru-Glu、Fru-Ala、Fru-Phe、Fru-Leu、Fru-Met 及 FruVal 八种组分之和表示), 至其连续五日维持稳定 (相对误差:  $\pm 2.0\%$ ) 时即可终止反应;

5) 酮糖胺类组分测定方法: 超高压液相色谱-质谱 (UPLC-Q-TOF-MS) 法, 具体描述如下:

样品处理: 称取适量样品, 研磨粉碎, 按 1:10 加入无水甲醇室温下提取约 4h 后过滤, 分离得到滤液, 经  $60^{\circ}\text{C}$  下旋转蒸发除去甲醇后, 加入超纯水配成适当浓度的溶液供检测。

仪器: UPLC-Q-TOF-MS 超高效液相色谱-四级杆-飞行时间串联质谱仪 (美国 Waters 公司); 色谱柱: CORTECS C18+ ( $2.7\mu\text{m}$ ,  $2.1\times 150\text{mm}$ );

液相条件: A 相: 乙腈; B 相: 0.1% 甲酸水; 流速:  $0.3\text{mL}/\text{min}$ ; 柱温:  $45^{\circ}\text{C}$ ; 梯度洗脱程序: 初始条件为 B 相 100%, 1min 到 5min 内 B 相由 100% 变为 90%, 5min 到 6min 内 B 相由 90% 变为 50%, 6min 到 7min 内 B 相由 50% 变为 100%, 7min 之后 B 相保持 100% 运行时间 10min

6) 产品后续处理: 反应后的产品可以直接食用, 可以与其他可食原料一同食用, 也可继续经过混合、打浆、喷雾干燥支撑粉状产品, 或经过低温干燥、粉碎而形成粉状产品直接食用或作为食品加工原料经进一步加工后食用。

### 本发明的有益效果

依据本发明描述工艺制备的果蔬制品, 具有如下优点: 组织结构软化, 口感软糯; 多糖及蛋白质发生部分水解而改善产品口感; 钙、铁、锌、硒等矿物元素更容易被人体消化吸收; 对人体有害的微生物受到抑制乃至被杀灭, 利于存放; 产品中积累的酮糖胺类组分含量达到  $1.0\sim 50\text{mg}/\text{g}$  (干重), 比原料常规加工制品中酮糖胺类组分含量提高 5~30 倍。

### 说明书附图

附图 1: 实施例一样品的酮糖胺成分的液相图

附图 2: Fru-Val 的质谱图

附图 3: Fru-Leu 的质谱图

附图 4: Fru-Phe 的质谱图

附图 5: Fru-Ala 的质谱图

附图 6: Fru-Glu 的质谱图

附图 7: Fru-His 的质谱图

附图 8: Fru-Arg 的质谱图

附图 9: Fru-Met 的质谱图

### 具体实施方式

为更好的理解本发明,下面结合实施例对本发明作进一步的详细说明,但本发明要求保护的范围并不局限于实施例所限的范围。

#### 实施例 1

- 1) 选择优质大蒜,除去其中的霉蒜,去掉老皮及杆,确保大蒜表皮完整;
- 2) 用清水清洗精选后的大蒜,然后单层摆放在瓷盘中,自然干燥以去除其表面沾染的水分;
- 3) 将经过清洗、表皮完整、无沾染水分的大蒜单层摆放在洁净、干燥的瓷盘中,将瓷盘放入具有调节温度、湿度能力的容器(温度 90℃、相对湿度 95%)中反应;
- 4) 采用超高压液相色谱-质谱(UPLC-Q-TOF-MS)监测反应过程中酮糖胺类组分(以 Fru-Arg、Fru-His、Fru-Glu、Fru-Ala、Fru-Phe、Fru-Leu、Fru-Met 及 FruVal 八种组分之和表示)的变化,至其连续五日维持稳定(相对误差:±2.0%)时终止反应;此时黑蒜的酮糖胺类组分总含量为 50.1540mg/g(干重),其中 Fru-Arg 含量高达 17.5969mg/g(干重);
- 5) 将终止反应的黑蒜进行灭菌处理,直接包装。

#### 实施例 2

- 1) 选择新鲜饱满的紫皮洋葱,将洋葱切蒂、切根须、去外皮;
- 2) 用清水清洗处理后的洋葱,除去洋葱表面的灰尘杂质,然后单层摆放在瓷盘中,自然干燥以去除其表面沾染的水分;
- 3) 将经过清洗、表皮完整、无沾染水分的洋葱单层摆放在洁净、干燥的瓷盘中,将瓷盘放入具有调节温度、湿度能力的容器(温度 70℃、相对湿度 50%)中反应;
- 4) 采用超高压液相色谱-质谱(UPLC-Q-TOF-MS)监测反应过程中酮糖胺类组分(以 Fru-Arg、Fru-His、Fru-Glu、Fru-Ala、Fru-Phe、Fru-Leu、Fru-Met 及 FruVal 八种组分之和表示)的变化,至其连续五日维持稳定(相对误差:±2.0%)时终止反应;此时洋葱的酮糖胺类组分总量为 3.7032mg/g(干重),其中 Fru-Arg 含量高达 1.0858mg/g(干重);
- 5) 将反应完成后的洋葱进行冷冻干燥,经粉碎后包装。

#### 实施例 3

- 2) 用清水清洗处理后的青椒，除去青椒表面的灰尘杂质，然后单层摆放在瓷盘中，自然干燥以去除其表面沾染的水分；
- 3) 将经过清洗、表皮完整、无沾染水分的青椒单层摆放在洁净、干燥的瓷盘中，将瓷盘放入具有调节温度、湿度能力的容器（温度 45℃、相对湿度 50%）中反应；
- 4) 采用超高压液相色谱-质谱（UPLC-Q-TOF-MS）监测反应过程中酮糖胺类组分（以 Fru-Arg、Fru-His、Fru-Glu、Fru-Ala、Fru-Phe、Fru-Leu、Fru-Met 及 FruVal 八种组分之和表示）的变化，至其连续五日维持稳定（相对误差： $\pm 2.0\%$ ）时终止反应；此时青椒内的酮糖胺类组分总量为 1.0264 mg/g(干重)，其中 Fru-Arg 含量为 0.2709mg/g(干重)，Fru-His 含量为 0.1980 mg/g(干重)；
- 5) 将反应完成后的青椒与实施实例 1 产品（大蒜）混合打浆、均质，喷雾干燥后包装。

#### 附：血管紧张素转化酶（ACE）抑制活性评价

仪器：Mindary 全自动生化分析仪（BS-120 型）

方法：将分离纯化后的不同酮糖胺组分水溶液（Fru-Glu, Fru-His, Fru-Arg, Fru-Met, Fru-Leu, Fru-Val, Fru-Phe, Fru-Ala）及实施例 1 制的产品（黑蒜）提取液与血管紧张素转化酶试剂盒（连续监测法，南京建成生物工程研究所，产品序号 E007）混合（1:8），37℃ 孵育 180 秒后，以空白校零，选用速率法在主波长 340nm，副波长 450nm 条件下连续监测 300 秒吸光度变化。评价结果如表 1、表 2 所示。

表 1：不同酮糖胺组分对血管紧张素转化酶（ACE）的浓度-抑制率关系

| ACs     | 抑制率 (%)<br>(0.375 mM)) | 抑制率 (%)<br>(1.6 mM)) | IC50<br>(mM) | 95% CI<br>(mM)   | R2     |
|---------|------------------------|----------------------|--------------|------------------|--------|
| Fru-Glu | 61.22± 3.12            | nd                   | 0.2562       | 0.2425 to 0.2708 | 0.9830 |
| Fru-His | 36.03± 3.64            | nd                   | 0.5543       | 0.5152 to 0.5964 | 0.9825 |
| Fru-Arg | 6.27± 2.75             | 48.47± 2.89          | 1.742        | 1.685 to 1.801   | 0.9868 |
| Fru-Met | 4.16± 2.34             | 38.08± 3.12          | 2.475        | 2.383 to 2.571   | 0.9828 |
| Fru-Leu | 4.92± 3.32             | 42.45± 3.64          | 2.125        | 2.045 to 2.208   | 0.9830 |
| Fru-Val | 3.03± 2.61             | 37.51± 2.59          | 2.798        | 2.690 to 2.911   | 0.9818 |
| Fru-Phe | 2.10± 2.15             | 23.16± 2.47          | 3.153        | 3.026 to 3.284   | 0.9805 |
| Fru-Ala | 4.58± 2.58             | 36.61± 1.93          | 2.670        | 2.560 to 2.784   | 0.9794 |

表 2：黑蒜提取液对血管紧张素转化酶(ACE)的浓度-抑制率关系

|           |        |        |        |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 浓度(mg/mL) | 0.3040 | 0.0950 | 0.0475 | 0.0238 | 0.0119 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|

|        |              |              |              |              |              |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 抑制率(%) | 95.13 ± 3.61 | 82.44 ± 4.14 | 59.43 ± 2.73 | 32.94 ± 2.34 | 11.68 ± 2.16 |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|

1、一种以有益心血管系统健康作用为特征的果蔬制品,其特征是以新鲜水果蔬菜如番茄、大蒜、洋葱、青椒、香蕉为原料,经过拣选、清洗、常温干燥以挥去表皮沾染水分后,在温度为45~90℃、相对湿度为50~95%的环境中自然反应30~90日,使其中积累的酮糖胺类组分含量达到1.0~50mg/g(干重),产品能够显著抑制血管紧张素转化酶(ACE)活性。

2、一种以有益心血管系统健康作用为特征的果蔬制品的制备方法,其特征是采用果形完整,表面无霉斑、无表皮破裂的水果或蔬菜为原料,用清水进行清洗后,置于室温条件下干燥,去除果蔬表皮上沾染的游离水分,然后将其放置在温度为45~90℃密闭环境中,调节该环境的相对湿度在50~95%,连续反应30~90日,过程中监控原料内酮糖胺类组分含量变化,至酮糖胺类物质总量连续5日维持稳定(相对误差:±2.0%)即可终止反应。

3、根据权利要求1所述,制品中酮糖胺类组分含量达到1.0~50mg/g(干重),可以单独或与其他可食原料一起做成羹、膏、丸直接食用;也可单独或与其他食物原料一起,经过混合、打浆、喷雾干燥制成粉状产品,或经过低温干燥、真空干燥或冷冻干燥、粉碎而形成粉状产品后直接或作为食品加工原料经过进一步加工后食用。

4、根据权利要求2所述,选用同时富含糖分(以高葡萄糖、果糖等还原糖含量为佳)及含氮物质(各种游离氨基酸、肽类、蛋白质等)的果蔬为原料,可以选用番茄、大蒜、洋葱、青椒、香蕉为原料,但不限于番茄、大蒜、洋葱、青椒、香蕉。

5、根据权利要求2所述,果蔬加工中形成酮糖胺组分的关键工艺为在温度为45~90℃、相对湿度在50~95%的密闭环境中连续反应30~90日,至其中酮糖胺类物质总量连续5日维持稳定(相对误差:±2.0%)。

6、一种以有益心血管系统健康作用为特征的果蔬制品的制备方法,其特征在于所述的制备方法步骤如下:

- 1) 选择优质大蒜,除去其中的霉蒜,去掉老皮及杆,确保大蒜表皮完整;
- 2) 用清水清洗精选后的大蒜,然后单层摆放在瓷盘中,自然干燥以去除其表面沾染的水分;
- 3) 将经过清洗、表皮完整、无沾染水分的大蒜单层摆放在洁净、干燥的瓷盘中,将瓷盘放入具有调节温度、湿度能力的温度为90℃、相对湿度为95%的容器中反应;

- 4) 采用超高压液相色谱-质谱UPLC-Q-TOF-MS监测反应过程中酮糖胺类组分, 以Fru-Arg、Fru-His、Fru-Glu、Fru-Ala、Fru-Phe、Fru-Leu、Fru-Met及FruVal八种组分之和表示的变化, 至其连续五日维持稳定时终止反应; 此时黑蒜的酮糖胺类组分总含量干重为50.1540mg/g, 其中Fru-Arg含量干重高达17.5969mg/g;
- 5) 将终止反应的黑蒜进行灭菌处理, 直接包装。

7、一种以有益心血管系统健康作用为特征的果蔬制品的制备方法, 其特征在于所述的制备方法步骤如下:

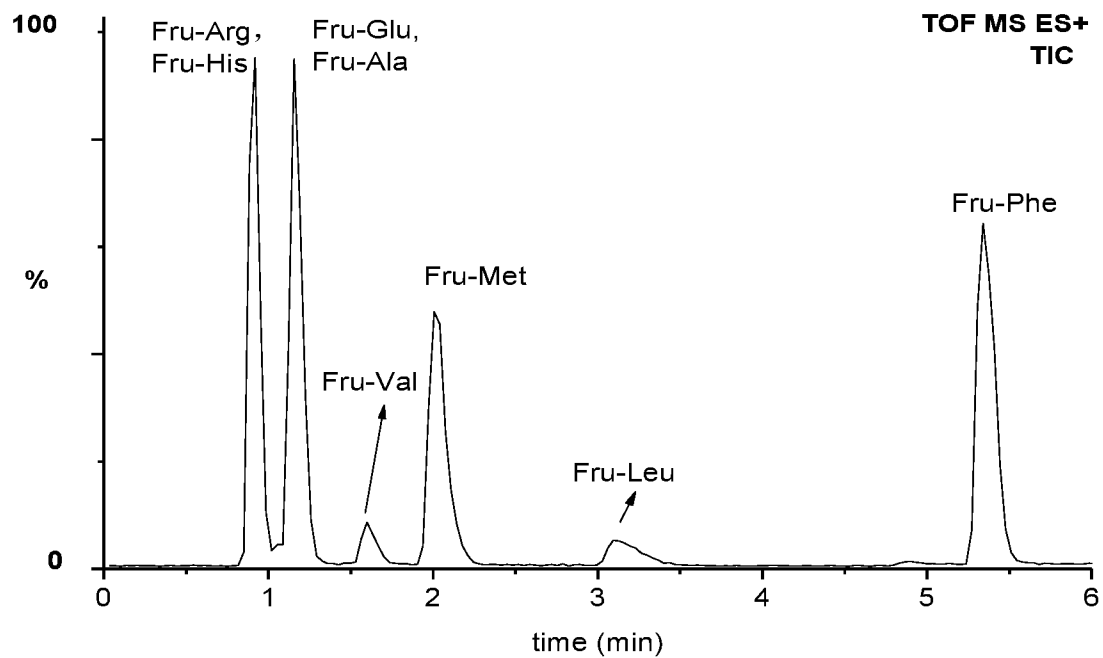
- 1) 选择新鲜饱满的紫皮洋葱, 将洋葱切蒂、切根须、去外皮;
- 2) 用清水清洗处理后的洋葱, 除去洋葱表面的灰尘杂质, 然后单层摆放在瓷盘中, 自然干燥以去除其表面沾染的水分;
- 3) 将经过清洗、表皮完整、无沾染水分的洋葱单层摆放在洁净、干燥的瓷盘中, 将瓷盘放入具有调节温度、湿度能力的温度为70℃、相对湿度为50%的容器中反应;
- 4) 采用超高压液相色谱-质谱 UPLC-Q-TOF-MS 监测反应过程中酮糖胺类组分, 以Fru-Arg、Fru-His、Fru-Glu、Fru-Ala、Fru-Phe、Fru-Leu、Fru-Met 及FruVal 八种组分之和表示的变化, 至其连续五日维持稳定时终止反应; 此时洋葱的酮糖胺类组分总量干重为 3.7032mg/g, 其中 Fru-Arg 含量干重高达1.0858mg/g;
- 5) 将反应完成后的洋葱进行冷冻干燥, 经粉碎后包装。

8、一种以有益心血管系统健康作用为特征的果蔬制品的制备方法, 其特征在于所述的制备方法步骤如下:

- 1) 选择新鲜完整的青椒去蒂, 确保青椒表皮完整;
- 2) 用清水清洗处理后的青椒, 除去青椒表面的灰尘杂质, 然后单层摆放在瓷盘中, 自然干燥以去除其表面沾染的水分;
- 3) 将经过清洗、表皮完整、无沾染水分的青椒单层摆放在洁净、干燥的瓷盘中, 将瓷盘放入具有调节温度、湿度能力的温度为45℃、相对湿度为50%的容器中反应;
- 4) 采用超高压液相色谱-质谱 UPLC-Q-TOF-MS 监测反应过程中酮糖胺类组分, 以Fru-Arg、Fru-His、Fru-Glu、Fru-Ala、Fru-Phe、Fru-Leu、Fru-Met 及FruVal 八种组分之和表示的变化, 至其连续五日维持稳定时终止反应; 此时青椒内的酮糖胺类组分总量干重为 1.0264 mg/g, 其中 Fru-Arg 含量干重为

0.2709mg/g, Fru-His 含量干重为 0.1980 mg/g;

- 5) 将反应完成后的青椒与权利要求 6 制备所得的大蒜混合打浆、均质, 喷雾干燥后包装。



0

图 1

20160106-14 78 (1.367)

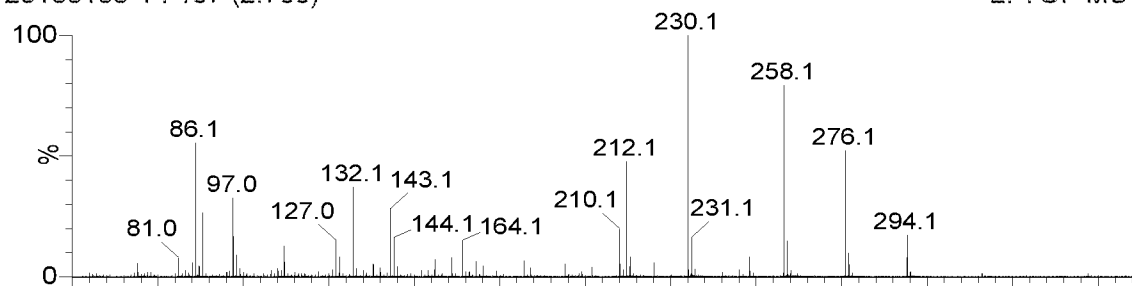
2: TOF MS ES+  
964

20160106-14 80 (1.393)

1: TOF MS ES+  
2.37e3

图 2

20160106-14 157 (2.733)

2: TOF MS ES+  
718

20160106-14 158 (2.742)

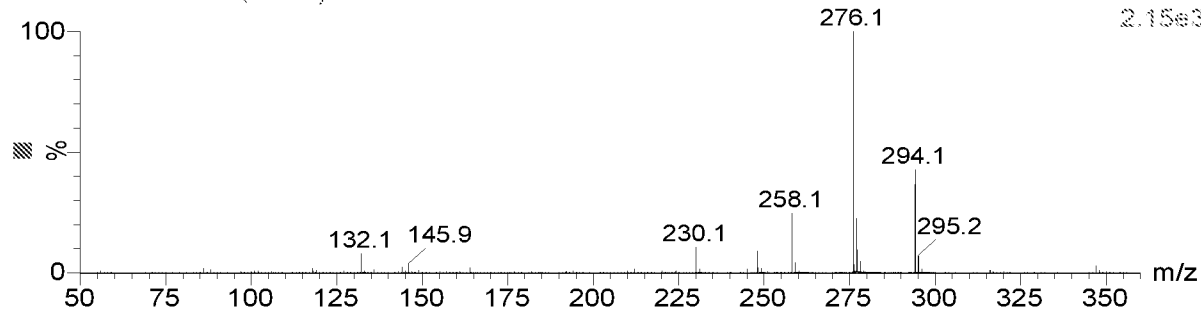
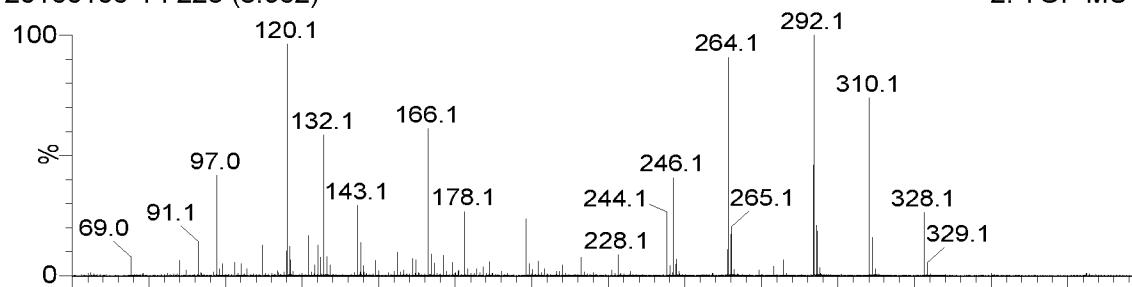
1: TOF MS ES+  
2.15e3

图 3

20160106-14 228 (3.962)

2: TOF MS ES+  
751

20160106-14 229 (3.971)

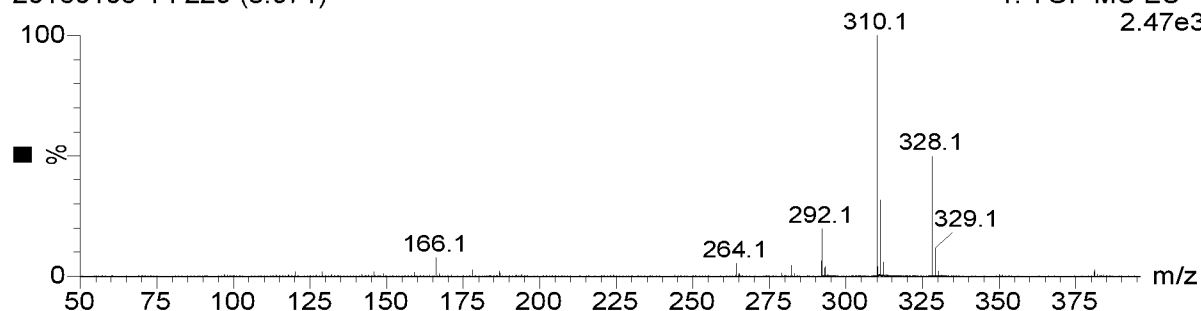
1: TOF MS ES+  
2.47e3

图 4

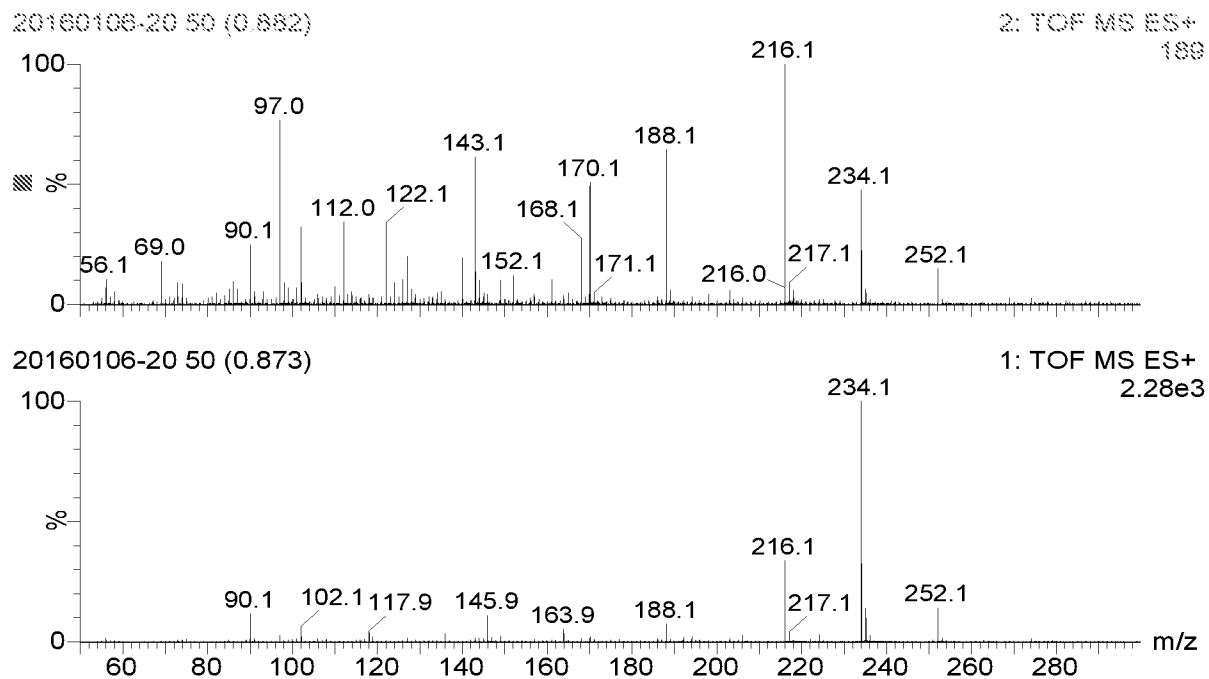


图 5

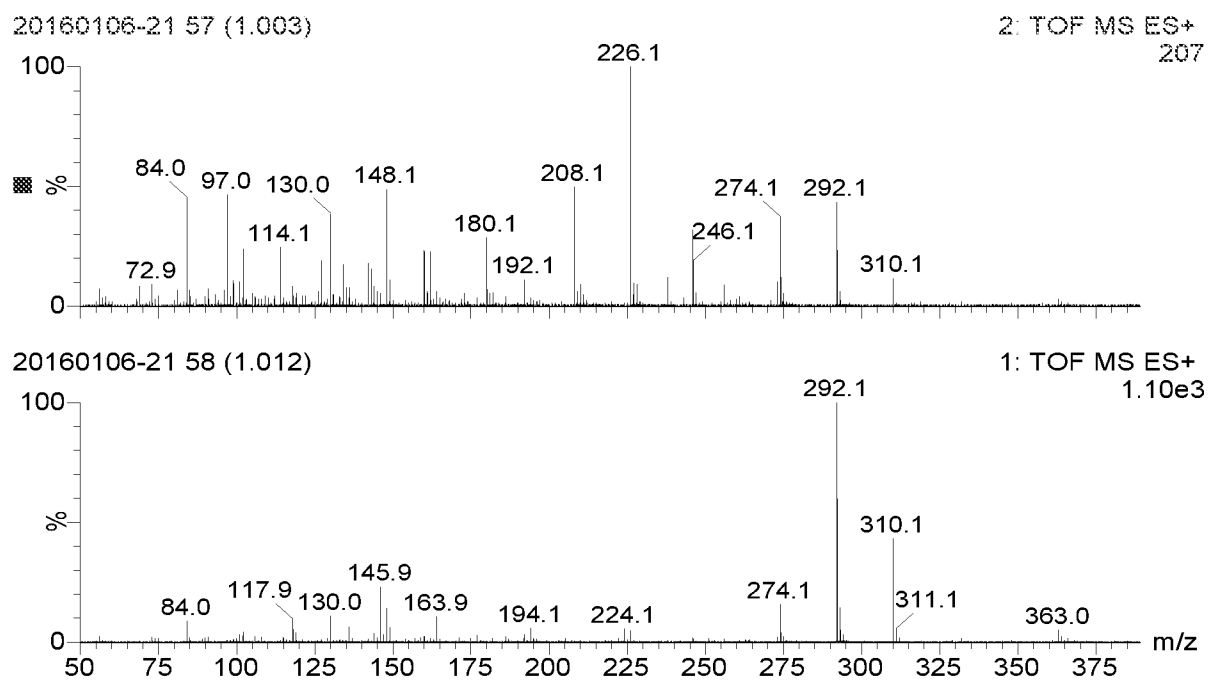


图 6

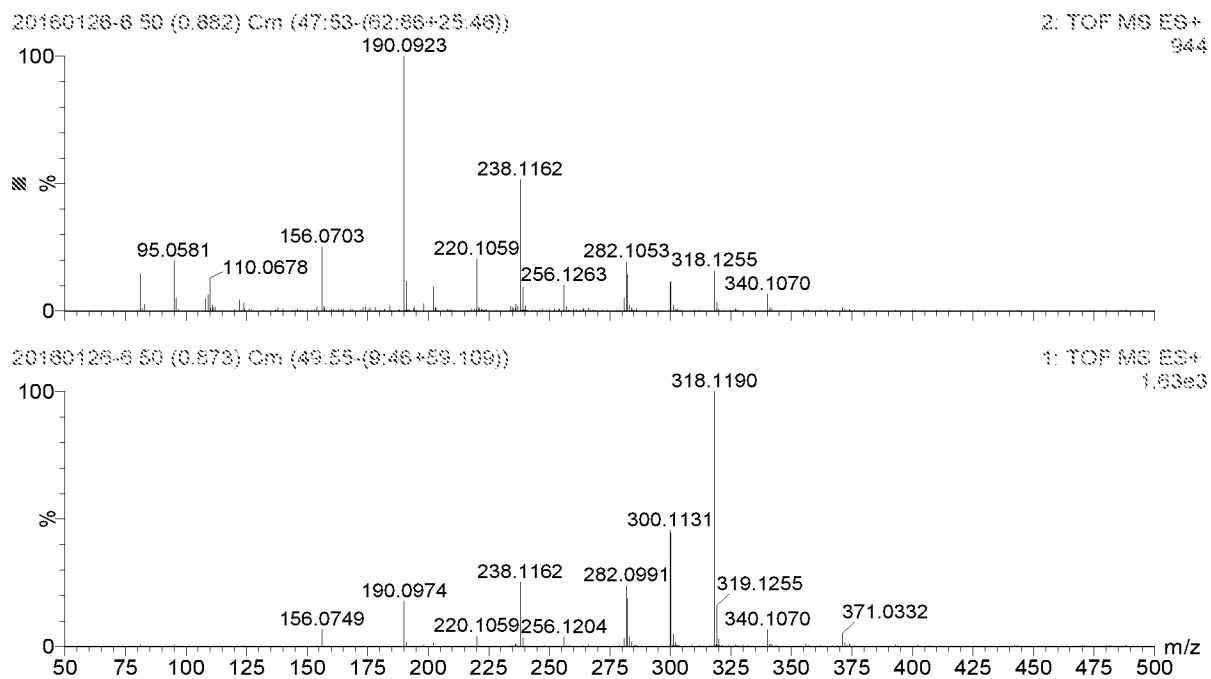


图 7

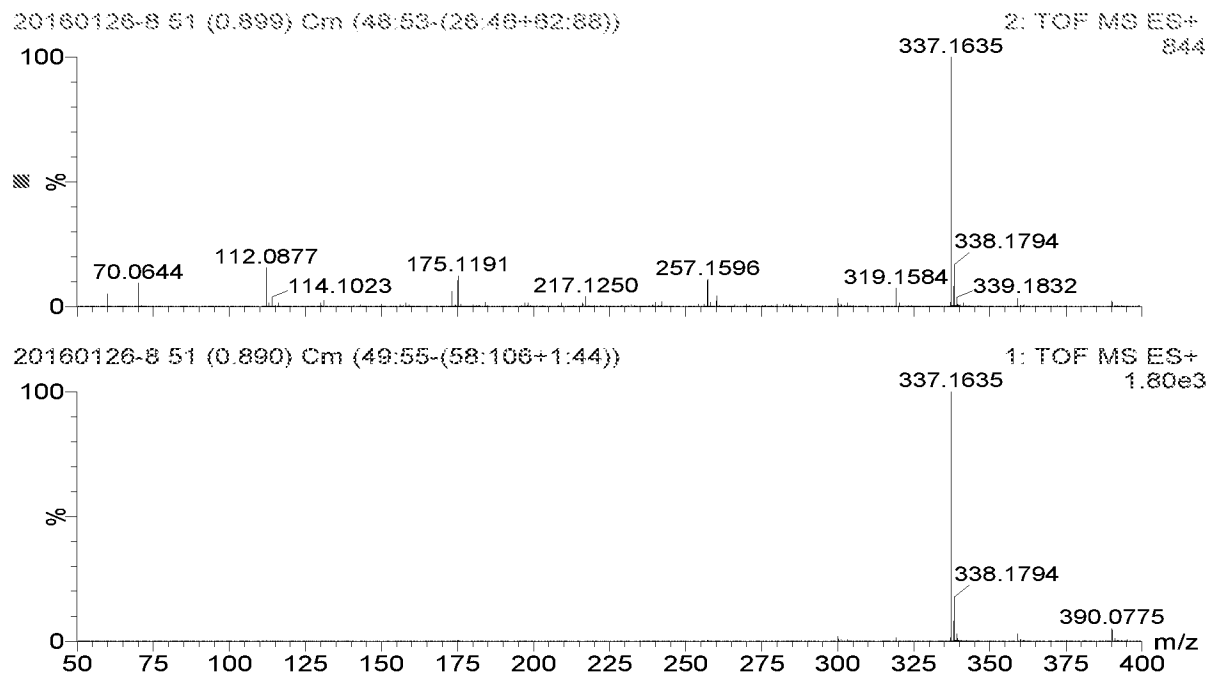


图 8

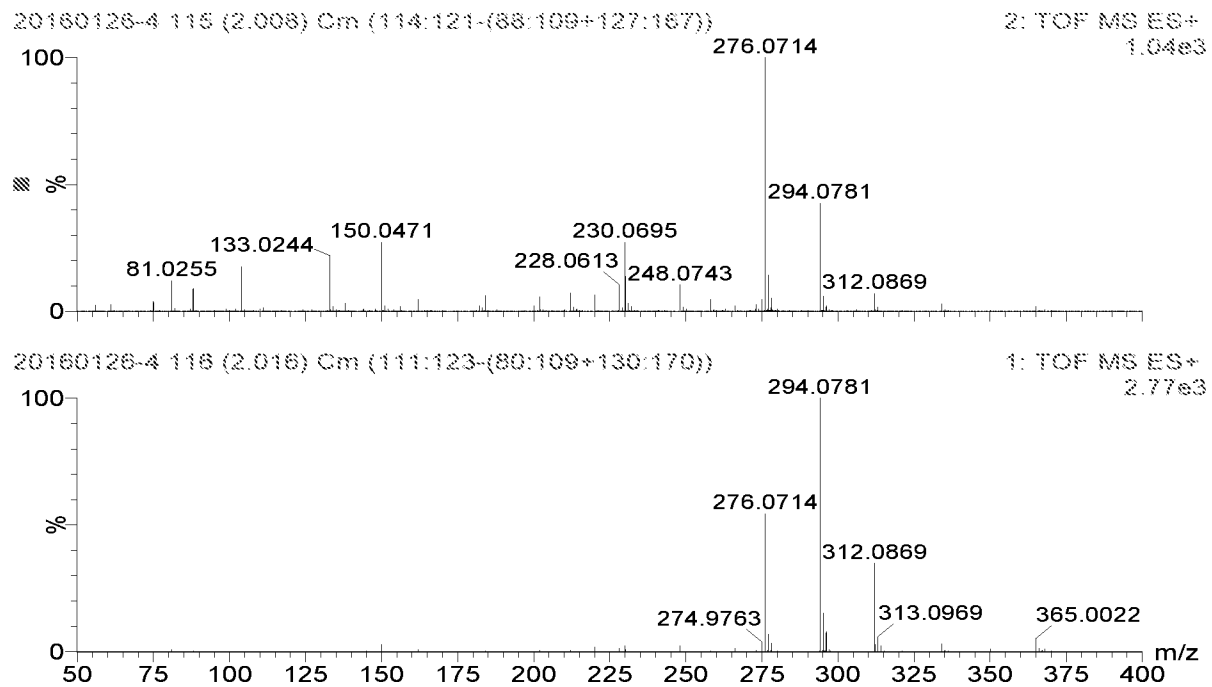


图 9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2017/087186**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A23L 19/00 (2016.01) i; A23L 5/10 (2016.01) i; A23L 33/00 (2016.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A23L; A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, VEN, STN, DUXIU: JIANGNAN UNIVERSITY; ZHANG, Lianfu; ZHANG, Shuqin; YU, Jiahao; ketose amine, ketoamine, fructosamine, 1-amino-1-deoxy-2-ketose, black garlic, green pepper, temperature, humidness, enzyme, ferment, angiotensin converting enzyme, ketose, amines, amino, Amadori, ACE, ketosylamine, Fructose w acid, garlic, tomato,

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| PX        | CN 106174200 A (JIANGNAN UNIVERSITY), 07 December 2016 (07.12.2016), claims 1-5, and embodiments 1-3                 | 1-8                   |
| X         | CN 101731605 A (YANG, Xia), 16 June 2010 (16.06.2010), claim 1                                                       | 1, 3                  |
| A         | CN 103156135 A (ZHENGZHOU GUYUANTANG MEDICAL TECHNOLOGY CO., LTD.), 19 June 2013 (19.06.2013), the whole document    | 1-8                   |
| A         | CN 102077965 A (LV, Changlong), 01 June 2011 (01.06.2011), the whole document                                        | 1-8                   |
| A         | CN 102224917 A (DAQING BRANCH OF HEILONGJIANG ACADEMY OF SCIENCES), 26 October 2011 (26.10.2011), the whole document | 1-8                   |
| A         | CN 102450618 A (ZHAO, Tielin), 16 May 2012 (16.05.2012), the whole document                                          | 1-8                   |
| A         | CN 102599453 A (PAN, Min), 25 July 2012 (25.07.2012), the whole document                                             | 1-8                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                                              |
| “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                                                                     |
| “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | “&” document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                  |
| “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>06 July 2017 (06.07.2017)                                                                                                                             | Date of mailing of the international search report<br><b>24 July 2017 (24.07.2017)</b> |
| Name and mailing address of the ISA/CN:<br>State Intellectual Property Office of the P. R. China<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao<br>Haidian District, Beijing 100088, China<br>Facsimile No.: (86-10) 62019451 | Authorized officer<br><b>LI, Xinchun</b><br>Telephone No.: (86-10) <b>62414301</b>     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2017/087186**

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                 | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | EP 0737744 B1 (KYOTO DAIICHI KAGAKKU CO., LTD.), 30 November 2005 (30.11.2005), the whole document | 1-8                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/CN2017/087186**

| Patent Documents referred<br>in the Report | Publication Date | Patent Family  | Publication Date |
|--------------------------------------------|------------------|----------------|------------------|
| CN 106174200 A                             | 07 December 2016 | None           |                  |
| CN 101731605 A                             | 16 June 2010     | None           |                  |
| CN 103156135 A                             | 19 June 2013     | None           |                  |
| CN 102077965 A                             | 01 June 2011     | None           |                  |
| CN 102224917 A                             | 26 October 2011  | CN 102224917 B | 03 October 2012  |
| CN 102450618 A                             | 16 May 2012      | CN 102450618 B | 09 October 2013  |
| CN 102599453 A                             | 25 July 2012     | None           |                  |
| EP 0737744 B1                              | 30 November 2005 | DE 69635503 D1 | 05 January 2006  |
|                                            |                  | EP 0737744 A3  | 12 March 1997    |
|                                            |                  | EP 0737744 A2  | 16 October 1996  |
|                                            |                  | CN 1097092 C   | 25 December 2002 |
|                                            |                  | CN 1143111 A   | 19 February 1997 |
|                                            |                  | US 5824527 A   | 20 October 1998  |
|                                            |                  | DE 69635503 T2 | 17 August 2006   |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/087186

## A. 主题的分类

A23L 19/00(2016.01)i; A23L 5/10(2016.01)i; A23L 33/00(2016.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

## B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

A23L;A61K

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, VEN, STN, 读秀:江南大学, 张连富, 张淑琴, 余佳浩, 酮糖胺, 酮胺, 果糖胺, 1-氨基-1-脱氧-2-酮糖, 黑蒜, 黑大蒜, 洋葱, 番茄, 香蕉, 青椒, 温度, 湿度, 酶, 发酵, 血管紧张素转化酶, ketose, amines, amino, Amadori, ACE, ketosylamine, Fructose w acid, garlic, tomato, banana, onion,

## C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                      | 相关的权利要求 |
|------|------------------------------------------------------------------------|---------|
| PX   | CN 106174200 A (江南大学) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07)<br>权利要求1-5, 实施例1-3 | 1-8     |
| X    | CN 101731605 A (杨侠) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16)<br>权利要求1             | 1, 3    |
| A    | CN 103156135 A (郑州固元堂医药科技有限公司) 2013年 6月 19日 (2013 - 06 - 19)<br>全文     | 1-8     |
| A    | CN 102077965 A (吕昌龙) 2011年 6月 1日 (2011 - 06 - 01)<br>全文                | 1-8     |
| A    | CN 102224917 A (黑龙江省科学院大庆分院) 2011年 10月 26日 (2011 - 10 - 26)<br>全文      | 1-8     |
| A    | CN 102450618 A (赵铁林) 2012年 5月 16日 (2012 - 05 - 16)<br>全文               | 1-8     |
| A    | CN 102599453 A (潘敏) 2012年 7月 25日 (2012 - 07 - 25)<br>全文                | 1-8     |

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

\* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 7月 6日

国际检索报告邮寄日期

2017年 7月 24日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)  
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

李辛晨

电话号码 (86-10)62414301

| C. 相关文件 |                                                                                      |         |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 类 型*    | 引用文件，必要时，指明相关段落                                                                      | 相关的权利要求 |
| A       | EP 0737744 B1 (KYOTO DAIICHI KAGAKKU CO., LTD.) 2005年 11月 30日 (2005 - 11 - 30)<br>全文 | 1-8     |
|         |                                                                                      |         |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/087186

| 检索报告引用的专利文件 |           |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |           |    | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|-----------|----|----------------|------|-----------|----|----------------|
| CN          | 106174200 | A  | 2016年 12月 7日   | 无    |           |    |                |
| CN          | 101731605 | A  | 2010年 6月 16日   | 无    |           |    |                |
| CN          | 103156135 | A  | 2013年 6月 19日   | 无    |           |    |                |
| CN          | 102077965 | A  | 2011年 6月 1日    | 无    |           |    |                |
| CN          | 102224917 | A  | 2011年 10月 26日  | CN   | 102224917 | B  | 2012年 10月 3日   |
| CN          | 102450618 | A  | 2012年 5月 16日   | CN   | 102450618 | B  | 2013年 10月 9日   |
| CN          | 102599453 | A  | 2012年 7月 25日   | 无    |           |    |                |
| EP          | 0737744   | B1 | 2005年 11月 30日  | DE   | 69635503  | D1 | 2006年 1月 5日    |
|             |           |    |                | EP   | 0737744   | A3 | 1997年 3月 12日   |
|             |           |    |                | EP   | 0737744   | A2 | 1996年 10月 16日  |
|             |           |    |                | CN   | 1097092   | C  | 2002年 12月 25日  |
|             |           |    |                | CN   | 1143111   | A  | 1997年 2月 19日   |
|             |           |    |                | US   | 5824527   | A  | 1998年 10月 20日  |
|             |           |    |                | DE   | 69635503  | T2 | 2006年 8月 17日   |

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)