



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102469824 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201080035243. 9

(22) 申请日 2010. 07. 07

(30) 优先权数据

09167771. 6 2009. 08. 13 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 02. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/059683 2010. 07. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02011/018280 EN 2011. 02. 17

(71) 申请人 雀巢产品技术援助有限公司

地址 瑞士沃韦

(72) 发明人 T·达维德克 I·布兰克

T·霍夫曼 P·席贝尔勒

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 黄草生 林柏楠

(51) Int. Cl.

A23L 1/227(2006. 01)

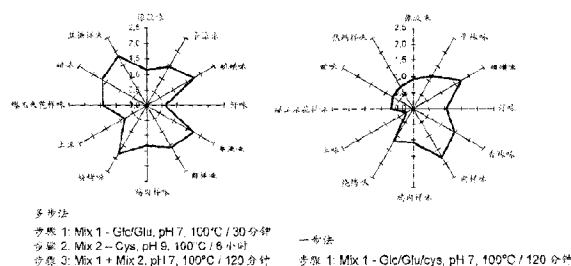
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

风味活性组合物

(57) 摘要

本发明涉及通过多步反应可获得的风味活性组合物,所述的多步反应包括:氨基化合物和羰基化合物之间的第一反应,获得第一种中间体反应混合物;与单独的第二种氨基化合物或者与和羰基化合物组合的第二种氨基化合物的第二反应,获得第二种中间体反应混合物;与单独的另外的氨基化合物或者与和羰基化合物组合的另外的氨基化合物的进一步的单独反应,获得进一步的中间体反应混合物;与来自其它化学类别例如醇、酚化合物、环氧化物或有机酸及其组合的化合物的进一步的单独反应,获得适合的中间体;包含单独的所有上述中间体混合物或者与氨基和/或羰基化合物组合的所有上述中间体混合物的混合物的最后反应,获得最终的风味组合物。



1. 通过多步反应可获得的风味活性组合物,该多步反应包括:
 - 氨基化合物和羰基化合物之间的第一反应,获得第一种中间体反应混合物,
 - 与单独的第二种氨基化合物或者与和羰基化合物组合的第二种氨基化合物的第二反应,获得第二种中间体反应混合物,
 - 与单独的另外的氨基化合物或者与和羰基化合物组合的另外的氨基化合物的进一步的单独反应,获得进一步的中间体反应混合物,
 - 与来自其它化学类别例如醇、酚化合物、环氧化物或有机酸及其组合的化合物的进一步的单独反应,获得适合的中间体,
 - 包含单独的所有上述中间体混合物或者与氨基和 / 或羰基化合物组合的所有上述中间体混合物的混合物的最后反应,获得最终的风味组合物。
2. 根据权利要求 1 的风味活性组合物,其中氨基化合物选自氨基酸、胺、氨基酸来源如肽、蛋白质、其水解产物或提取物、水解植物蛋白、酵母提取物、酵母水解产物、大豆汁及其混合物。
3. 根据权利要求 2 的风味活性组合物,其中蛋白质选自大豆蛋白、酪蛋白酸钠、乳清蛋白和小麦谷蛋白。
4. 根据权利要求 2 的风味活性组合物,其中氨基酸选自半胱氨酸、胱氨酸、蛋氨酸、脯氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸和谷氨酸。
5. 根据权利要求 1 至 4 中任意一项的风味活性组合物,其中羰基化合物选自单糖和二糖,糖衍生物如糖醛酸,糖和 / 或糖衍生物及其水解产物来源如糊精、葡萄糖浆、果糖糖浆、木糖糖浆,水解的果胶,以及具有至少一个羰基的美拉德反应中间体如醛、酮、 α -羟基羰基或二羰基化合物。
6. 根据权利要求 5 的风味活性组合物,其中羰基化合物选自木糖、葡萄糖、果糖、鼠李糖和乳糖。
7. 根据权利要求 1 至 6 中任意一项的风味活性组合物,其中所述的组合物在最后反应前通过进行 1 至 4 个反应获得。
8. 根据权利要求 1 至 7 中任意一项的风味活性组合物,其中反应在水性、脂质或结构化脂质相环境中进行。
9. 根据权利要求 1 至 8 中任意一项的风味活性组合物,其中反应在温度为 90 至 130℃ 之间、pH 为 2 至 9 之间进行 0.5 至 2 小时。
10. 根据权利要求 1 至 9 中任意一项的风味活性组合物,其中反应混合物包含一种或多种催化剂,以增加美拉德反应的速率。
11. 根据权利要求 10 的风味活性组合物,其中催化剂是包含磷酸基或羧基的化合物。
12. 根据权利要求 1 至 11 中任意一项的风味活性组合物,其中反应混合物包含用于调节水性、脂质或结构化脂质相的 pH 的化合物。
13. 根据权利要求 1 至 12 中任意一项的风味活性组合物的用途,其中所述组合物以 0.05 至 10% 重量之间的量加入到食品或宠物食品中。
14. 制备根据权利要求 1 至 12 中任意一项风味活性组合物的方法,该方法包括:
 - 氨基化合物和羰基化合物之间的第一反应,获得第一种中间体反应混合物,
 - 与单独的第二种氨基化合物或者与和羰基化合物组合的第二种氨基化合物的第二反

应,获得第二种中间体反应混合物,

- 与单独的另外的氨基化合物或者与和羰基化合物组合的另外的氨基化合物的进一步的单独反应,获得进一步的中间体反应混合物,

- 与来自其它化学类别例如醇、酚化合物、环氧化物或有机酸及其组合的化合物的进一步的单独反应,获得适合的中间体,

- 包含单独的所有上述中间体混合物或者与氨基和 / 或羰基化合物组合的所有上述中间体混合物的混合物的最后反应,获得最终的风味组合物。

15. 根据权利要求 14 的方法,其中最后反应直接在食品或宠物食品加工过程中进行,例如挤压、滚筒干燥烘焙、蒸煮、加压蒸煮、微波加热、烘烤、烧烤、油炸。

风味活性组合物

[0001] 本发明涉及风味活性组合物,及其在食品和宠物食品中的用途和制备方法。

[0002] 美拉德 (Maillard) 反应是改变重要食品属性的反应的复杂网络,所述的食物属性例如风味、颜色、营养价值、抗氧化性等。它在食品和风味工业中被用来产生加工过程中的风味(加工中的风味产生)和产生加工/反应风味剂。然而,控制美拉德反应十分具有挑战性,因为反应产物的组成(定性和定量的)很大程度上取决于反应/加工条件,例如温度、时间、pH、反应物的水活度类型等。控制美拉德反应过程中所产生的风味甚至更具有挑战性,因为有气味的物质通常是由副反应形成的,并且产率非常低。通过更好地控制反应来增加关键的有气味的物质的产率,能显著改善热加工食品和/或加工风味剂的风味质量,以及风味前体系统的成本效益。这可通过进行几个步骤的反应而不是一步反应来实现。该概念可用于加工风味剂,也可用于食品、宠物食品和饮料。

[0003] 与脂质氧化一起的美拉德反应在食品加工过程和加工风味剂生产的风味产生中起着至关重要的作用。在常规方法中,加工风味剂通过应用最优反应条件时将所有的成分一次性混合制备。然而,反应条件的优化往往是个问题,因为风味化合物典型地是由美拉德反应后期阶段的副反应通过反应步骤的级联形成的。

[0004] 通常需要几种中间体以形成特定的风味化合物。在许多情况下,用来生成一组中间体的最佳反应条件对于生成其它组中间体不是最佳的或者甚至是不适合的。但是,所有中间体的形成是很关键的。如果一种或几种中间体丢失或形成的量很低,那么风味化合物的形成将受限或被抑制。这种情况往往出现在一步进行美拉德反应时。在该方法中,反应条件必须允许形成所有的中间体。因此,反应条件对于生成单个中间体不是最优的,导致风味化合物(有气味的物质、促味剂)的产率低。

[0005] 风味化合物的产率低,加上某些前体的价格昂贵,往往阻碍了风味前体在食品加工和加工风味剂生产中更加广泛地应用。因此,需要增强风味前体向风味活性化合物的转化,以改善前体的成本效益。

[0006] 以两个或多个步骤生成风味活性化合物可以是仅使用一个反应步骤的替代方法。该新方法包括在第一个步骤中控制形成中间体,然后在后续步骤中形成风味化合物。

[0007] 本发明涉及通过多步反应可获得的风味活性组合物,所述的多步反应包括:

[0008] - 氨基化合物和羰基化合物之间的第一反应,获得第一种中间体反应混合物,

[0009] - 与单独的第二种氨基化合物或者与和羰基化合物组合的第二种氨基化合物的第二反应,获得第二种中间体反应混合物,

[0010] - 与单独的另外的氨基化合物或者与和羰基化合物组合的另外的氨基化合物的进一步的单独反应,获得进一步的中间体反应混合物,

[0011] - 与来自其它化学类别例如醇、酚化合物、环氧化物或有机酸及其组合的化合物的进一步的单独反应,获得适合的中间体,

[0012] - 包含单独的所有上述中间体混合物或者与氨基和/或羰基化合物组合的所有上述中间体混合物的混合物的最后反应,获得最终的风味组合物。

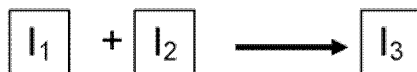
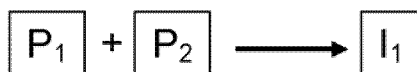
一步反应:



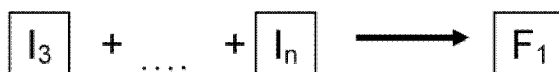
缺点: 只能使用一组反应条件

多步反应:

控制中间体形成



中间体向风味剂的转化



益处: 可对每个反应步骤应用不同的反应条件, 以增加由单个前体 (P_1 - P_n) 形成特定中间体 (I_1 - I_n), 以及增加由中间体形成预期的风味化合物 (F)。

[0014] 这种多步反应加工的优势源于不同的反应条件可应用于不同的反应步骤。因此, 可对每个反应步骤进行优化, 以生成特定的中间体或中间体组。这导致与一步反应相比, 单个中间体的产率得到改善, 即当不同的中间体需要不同的反应条件 (例如 I_1 需要低的 pH 和短的反应时间, 而 I_2 需要高的 pH 和长的反应时间) 时。除对每个中间体的反应参数优化外, 多步法还允许对中间体转化为风味活性化合物的反应条件进行优化。与必须对整个系统的反应参数进行优化的一步反应相反的是, 多步反应过程允许对每个反应步骤使用优化的反应参数, 得到更高的风味化合物的产率和更好的风味调节能力。

[0015] 根据本发明, 有可能具有例如在氨基化合物和羰基化合物之间的经典的美拉德反应, 还可能具有氨基化合物或来自其它化学类别 (例如醇、酚化合物、环氧化物或有机酸) 的化合物的纯的降解, 并且还可能具有在这些反应混合物之间的反应。

[0016] 对于来自其它化学类别的化合物, 应理解为例如可氧化成羰基化合物的醇、可转化为醌的酚化合物如酚和多酚、可转化成二醇或二羰基化合物的环氧化物以及可被脱羧的有机酸如丙酮酸或可被氧化的有机酸如脂肪酸。

[0017] 根据本发明, 氨基化合物选自氨基酸、胺、氨基酸来源如肽、蛋白质、其水解产物或提取物、水解植物蛋白、酵母提取物、酵母水解产物、大豆汁及其混合物。

[0018] 在氨基酸的情形中, 后者选自半胱氨酸、胱氨酸、蛋氨酸、脯氨酸、鸟氨酸、精氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、赖氨酸、甘氨酸、谷氨酸和苏氨酸。最优选的氨基酸是

半胱氨酸、胱氨酸、蛋氨酸、脯氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸和谷氨酸。蛋白质选自大豆蛋白、酪蛋白酸钠、乳清蛋白和小麦谷蛋白 (wheat gluten)。

[0019] 根据本发明, 羰基化合物选自单糖和二糖, 糖衍生物如糖醛酸, 糖和 / 或糖衍生物及其水解产物来源如糊精、葡萄糖浆、果糖糖浆、木糖糖浆, 水解的果胶, 以及具有至少一个羰基的美拉德反应中间体如醛、酮、 α -羟基羰基或二羰基化合物。优选的羰基来源是: 戊糖 (木糖、阿拉伯糖和核糖), 己糖 (葡萄糖、果糖、甘露糖、半乳糖), 6-脱氧己糖 (鼠李糖、岩藻糖), 二糖 (乳糖和麦芽糖), 糖醛酸 (半乳糖醛酸), 葡萄糖浆, 果糖糖浆和水解的果胶。最优选的羰基化合物是木糖、葡萄糖、果糖、鼠李糖和乳糖。

[0020] 通常, 在最后反应前的制备组合物的反应数目为 1 至 4。

[0021] 反应在水性、脂质或结构化脂质相环境中进行。在水性反应的情况中, 水的量为 5 至 99% 重量之间, 最优选为 60 至 90% 之间。在脂质环境的情况中, 所述脂质衍生自植物或动物的可食用或可吃的脂质, 例如大豆油、葵花子油、棕榈油、棉子油、菜子油、椰子油、玉米油、低芥酸菜子油、橄榄油、牛油、羊油、猪油、家禽脂肪、鸡脂肪或其任意组合。在结构化脂质相环境的情况中, 反应根据专利申请 PCT/US09/03711 的知识进行。

[0022] 如前面已经提及的, 不同的反应条件可用于不同的反应步骤。反应温度通常为 60 至 180°C 之间、优选为 80 至 150°C 之间、最优选为 90 至 130°C 之间。反应持续 1 分钟至 12 小时之间、优选 15 分钟至 6 小时之间、最优选 0.5 小时至 2 小时之间。pH 为 2 至 9 之间。

[0023] 在优选的实施方式中, 反应混合物可包含一种或多种催化剂, 以增加美拉德反应的速率。例如, 催化剂是包含磷酸基或羧基的化合物, 例如磷酸氢二钠或柠檬酸。

[0024] 还可以向反应混合物中加入调节水性、脂质或结构化脂质相的 pH 的化合物。该化合物是例如缓冲剂如磷酸盐缓冲液, 或氢氧化钠。

[0025] 本发明进一步涉及风味活性组合物的用途, 其中所述组合物以 0.05 至 10% 重量之间的量加到食品和宠物食品中。优选地, 所述组合物以 1 至 3% 之间的量加入到烹调用食品制备物 (例如大豆汁、汤、肉汁、汤料、调味料、香味热碱), 烘焙食品, 挤压食品, 点心, 饮料和宠物食品中。

[0026] 本发明最后涉及制备风味活性组合物的方法, 该方法包括:

[0027] - 氨基化合物和羰基化合物之间的第一反应, 获得第一种中间体反应混合物,

[0028] - 与单独的第二种氨基化合物或者与和羰基化合物组合的第二种氨基化合物的第二反应, 获得第二种中间体反应混合物,

[0029] - 与单独的另外的氨基化合物或者与和羰基化合物组合的另外的氨基化合物的进一步的单独反应, 获得进一步的中间体反应混合物,

[0030] - 与来自其它化学类别例如醇、酚化合物、环氧化物或有机酸及其组合的化合物的进一步的单独反应, 获得适合的中间体,

[0031] - 包含单独的所有上述中间体混合物或者与氨基和 / 或羰基化合物组合的所有上述中间体混合物的混合物的最后反应, 获得最终的风味组合物。

[0032] 根据本发明可能的实施方案, 最后的反应直接在食品或宠物食品加工过程中进行, 例如挤压、滚筒干燥烘焙、蒸煮、加压蒸煮、微波加热、烘烤、油炸。

[0033] 给出以下通用实施例以描述不同风味口味 (notes):

[0034] 实施例 1: 烧烤的 / 爆玉米花

[0035] 在步骤 1 中,将葡萄糖与谷氨酸或赖氨酸在 pH 7 下反应,生成丙酮醛。在步骤 2 中,将步骤 1 的中间体与脯氨酸或鸟氨酸混合,生成具有烧烤的爆玉米花风味的 2-乙酰基四氢吡啶和 2-乙酰基-1-吡咯啉。

[0036] **实施例 2:饼干口味**

[0037] 在第一步中,将鼠李糖和赖氨酸在 pH 7 下反应,生成呋喃酮,例如 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮 (HDMF) 和其它的羰基化合物 (例如 acetylformoine)。在第二步中,将步骤 1 的中间体与脯氨酸或鸟氨酸混合,生成饼干风味口味。

[0038] **实施例 3:巧克力口味**

[0039] 在第一步中,将鼠李糖和赖氨酸在 pH 7 下反应,生成呋喃酮,例如 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮 (HDMF) 和其它的羰基化合物 (例如 acetylformoine)。

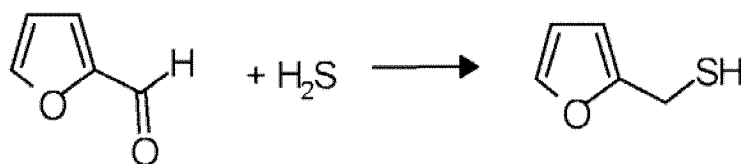
[0040] 在第二步中,将步骤 1 的中间体与苯丙氨酸和亮氨酸反应,生成巧克力风味口味。

[0041] 下面提及的实施例将更精确地说明多步法对所选有气味的物质的形成和反应混合物的感官性质的影响。

[0042] **实施例 4:**

[0043] 当葡萄糖与谷氨酸和半胱氨酸的反应应用多步法进行时,能显著增加很多热加工食品 (包括咖啡和肉) 的有影响的有气味的物质 2-糠基硫醇 (FFT) 的浓度。通过经典的一步法在对在磷酸盐缓冲液 (0.5mol/L; pH 7) 中的所有三种前体 (每种 0.4mol/L) 在 100℃ 下加热 2 小时后,完成的反应仅得到 2.3 μg FFT/mol 半胱氨酸。产率低可归因于 2-糠醛与硫化氢相互作用形成了 FFT:

[0044]



2-糠醛

FFT

[0045] 2-糠醛是众所周知的单糖降解产物,其通过 1,2-烯醇化途径形成,在低 pH 值时有利。另一方面,由半胱氨酸形成硫化氢在碱性条件 (与 pH 3 相比,在 pH 9、100℃ 下进行 5 小时后,在葡萄糖 / 半胱氨酸中形成了约 4 倍多的硫化氢) 下有利,如图 1 所示。

[0046] 因此,一步法必须使用中性 pH,以允许形成两种中间体 (2-糠醛和硫化氢),但是,这些条件对于它们中的任一种都不是最优的,导致 FFT 的产率低。

[0047] 如果使用多步法,FFT 的产率可以显著增加。例如,当相同的前体用三步代替一步反应时,FFT 的产率高出 10 倍 (23 μg/mol 半胱氨酸)。首先,将葡萄糖与谷氨酸 (每种 0.8mol/L) 在磷酸盐缓冲液 (0.5mol/L; pH 7) 中在 100℃ 下反应 30 分钟 (步骤 1:葡萄糖转化为 2-糠醛)。在另一个反应中,将半胱氨酸溶液 (0.8mol/L) 在磷酸盐缓冲液 (0.5mol/L; pH 9) 中在 100℃ 下加热 6 小时 (步骤 2:半胱氨酸转化为硫化氢)。并且最后,将步骤 1 和步骤 2 得到的反应混合物混合在一起 (比例 1 : 1),并且调节 pH 值至 pH 7 后,在 100℃ 下加热 2 小时 (步骤 3:生成 FFT) (图 2)。

[0048] 在较短的时间后观察到甚至更大的差异。在 100℃和 pH 7 下 30 分钟后,一步法仅得到 0.4 μg FFT/mol 半胱氨酸,而多步法得到 14 μg FFT/mol 半胱氨酸(步骤 3 的反应时间 = 30 分钟),即增加了 35 倍。

[0049] 整体气味评估表明,与一步法相比,多步法在烧烤味、甜味、爆玉米花味和焦糖样味中产生明显更高的风味性质(图 3)。

[0050] 因此,除增加风味活性化合物的产率外,多步法与一步法相比还具有更有效的风味调节。这源于相同的前体可用于通过可用于单个反应步骤的不同反应条件产生不同的风味中间体。这使得多步反应法具有了另外的优点,即调节风味。

[0051] 实施例 5 :

[0052] 与 FFT 相似,多步法成功用于增加其它气味活性化合物的产率,例如 2-乙酰基-2-噻唑啉(2-AT)和 5-乙酰基-2,3-二氢-1,4-噻嗪(ADHT)。具有烧烤味、爆玉米花样芳香的两种化合物可以通过半胱胺与糖片段(丙酮醛和 2,3-丁二酮)相互作用形成:图 4 和 5。

[0053] 随着反应混合物的 pH 增加,糖的断裂也增加,但是,片段的反应性也随 pH 增加。在酸性条件下,由于形成率低,通常糖片段的产率也低。类似地,在碱性条件下,由于这些片段的高降解率,产率也很低。因此,糖片段的产率通常在中性或弱碱性条件下达到最大。另一方面,由半胱氨酸生成半胱胺在酸性条件下非常有利(图 6 和 7)。

[0054] 由于 pH 依赖性,使用一步法时中性 pH 似乎是最好的折衷来生成 2-AT 和 ADHT。葡萄糖与谷氨酸和半胱氨酸(每种 0.4mol/L)在 pH 7(磷酸盐缓冲液,0.5mol/L)下的一步反应在 100℃进行 30 分钟后,每摩尔半胱氨酸产生 17 μg 2-AT 和 29 μg ADHT。

[0055] 当使用多步反应法时,两种化合物的产率都可改善。该方法包括:(i)将葡萄糖与谷氨酸(每种 0.8mol/L)在磷酸盐缓冲液(0.5mol/L;pH 7)中在 100℃下反应 30 分钟(步骤 1:生成糖片段);(ii)半胱氨酸(0.8mol/L)在磷酸盐缓冲液(0.5mol/L;pH 3)中在 100℃下反应 6 小时(步骤 2:生成半胱胺);和(iii)将步骤 1 和 2 得到的混合物(以 1:1 比例混合)在 100℃、pH 7 下反应 30 分钟(步骤 3:生成有气味的物质)。在这些条件下,2-AT 的产率增加约两倍(37 μg/mol cys),并且 ADHT 的产率增加约 4 倍(114 μg/mol cys):图 8。

[0056] 实施例 6 :

[0057] 使用多步反应法制备具有烧烤味/肉味的风味。多步法:在第一步中,将木糖和甘氨酸(每种 1.5mol/L)溶于焦磷酸盐缓冲液(0.2mol/L,pH 5.5)中,将反应混合物的 pH 调节至 pH 5.5,并且将反应混合物在 100℃下加热 60 分钟(风味剂 B)和 120 分钟(风味剂 C)。在第二步中,将半胱氨酸(1.5mol/L)加入至步骤 1 得到的反应混合物中,将混合物的 pH 调节至 pH 5.5,并且将混合物在 100℃下加热 120 分钟。为了比较,还进行了一步法:将木糖、甘氨酸和半胱氨酸(每种 1.5mol/L)溶于焦磷酸盐缓冲液(0.2mol/L,pH 5.5)中,将反应混合物的 pH 调节至 pH 5.5,并且将反应混合物在 100℃下加热 120 分钟和 240 分钟(风味剂 A)。

[0058] 风味剂 B 和 C 提供了令人愉快的整体均衡的风味,其被描述为烤牛肉(主要的口味是肉味、烧烤味和焦糖味)。另一方面,风味剂 A 和 B 产生了令人相当不愉快的蔬菜、硫磺和橡胶口味。

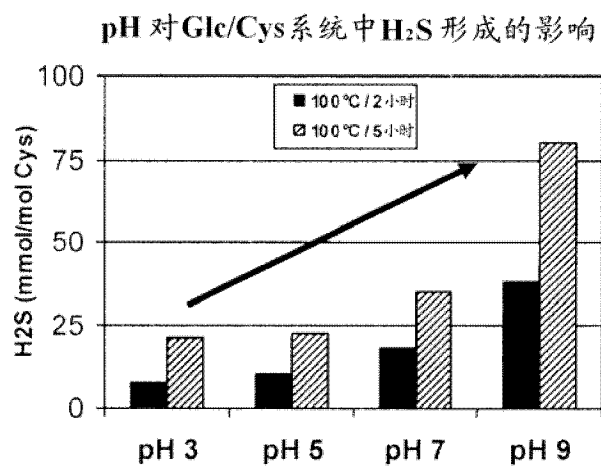


图 1

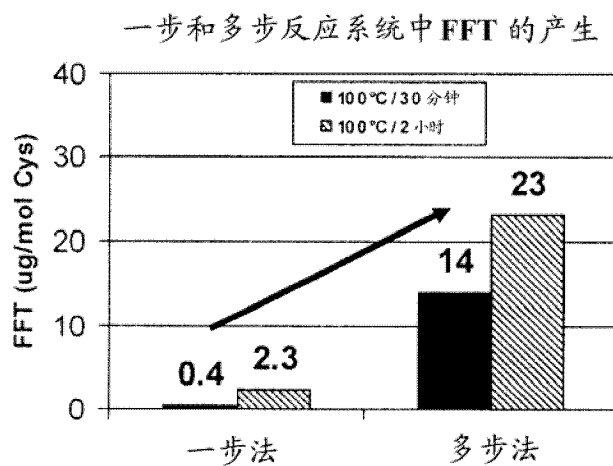
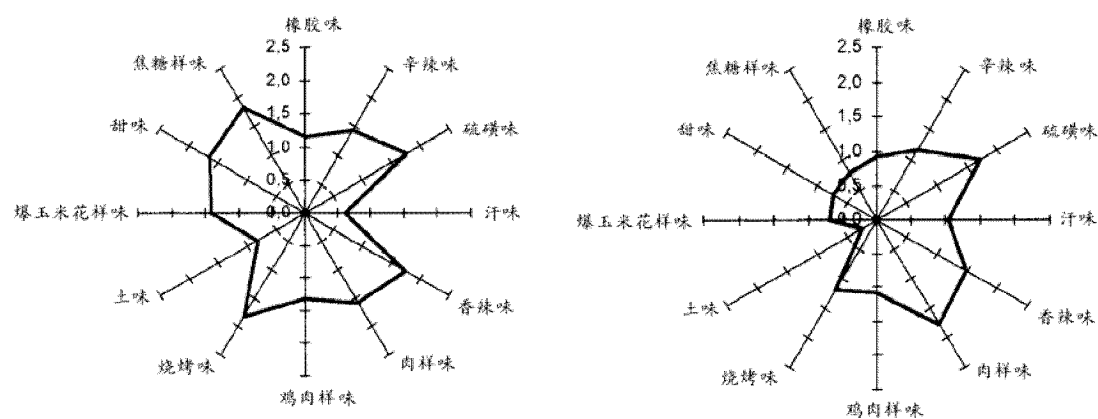


图 2



多步法

步骤 1: Mix 1 - Glc/Glu, pH 7, 100°C / 30 分钟

步骤 2: Mix 2 - Cys, pH 9, 100°C / 6 小时

步骤 3: Mix 1 + Mix 2, pH 7, 100°C / 120 分钟

一步法

步骤 1: Mix 1 - Glc/Glu/cys, pH 7, 100°C / 120 分钟

图 3

2-乙酰基-2-噻唑啉的形成:

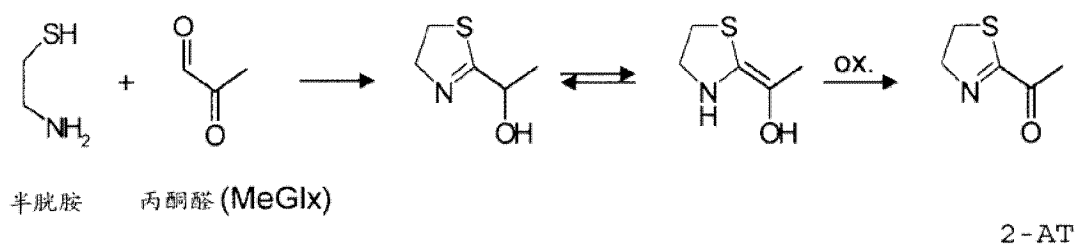


图 4

5-乙酰基-2,3-二氢-1,4-噻嗪的形成:

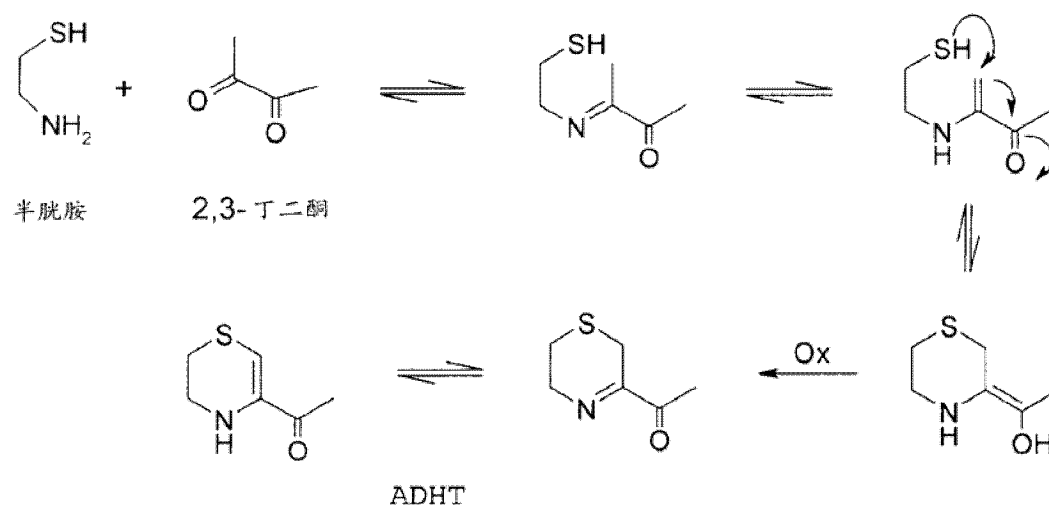


图 5

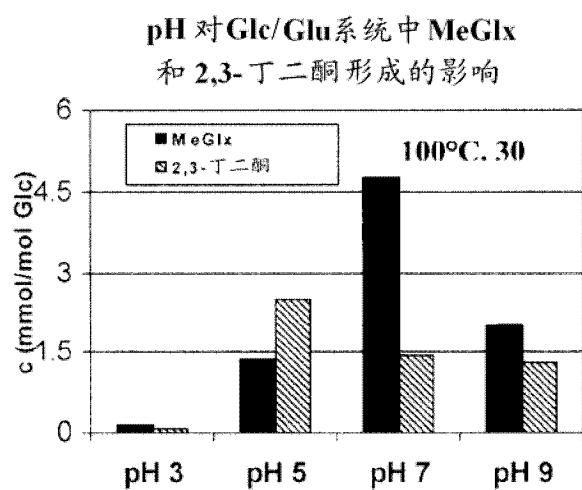


图 6

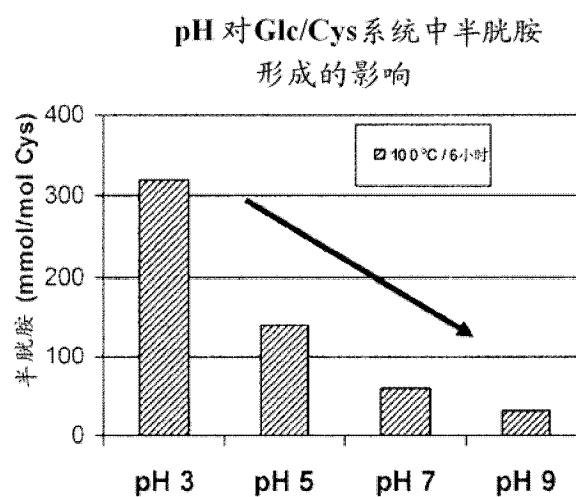


图 7

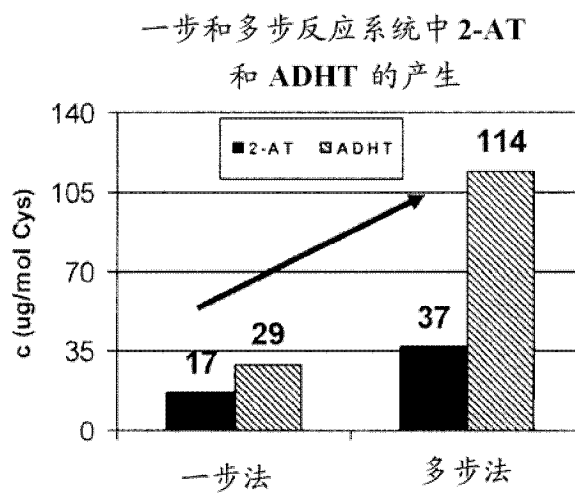


图 8