



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101065392 B

(45) 授权公告日 2010. 12. 22

(21) 申请号 200580040559. 6

A23L 2/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 11. 29

C12C 7/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

345004/2004 2004. 11. 29 JP

(56) 对比文件

US 3475459 A, 1969. 10. 28, 说明书第 3 栏第 65 — 75 行 .

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 05. 25

JP 2003-342187 A, 2003. 12. 03, 全文 .

WO 04002978 A, 全文 .

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2005/021883 2005. 11. 29

审查员 于海江

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/057406 JA 2006. 06. 01

(73) 专利权人 三得利控股株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 影山纪彦 乾隆子 中原光一

小村启

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理

有限责任公司 11290

代理人 薛俊英 王维玉

(51) Int. Cl.

C07H 15/203 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 9 页

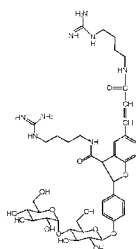
(54) 发明名称

口腔内刺激物质

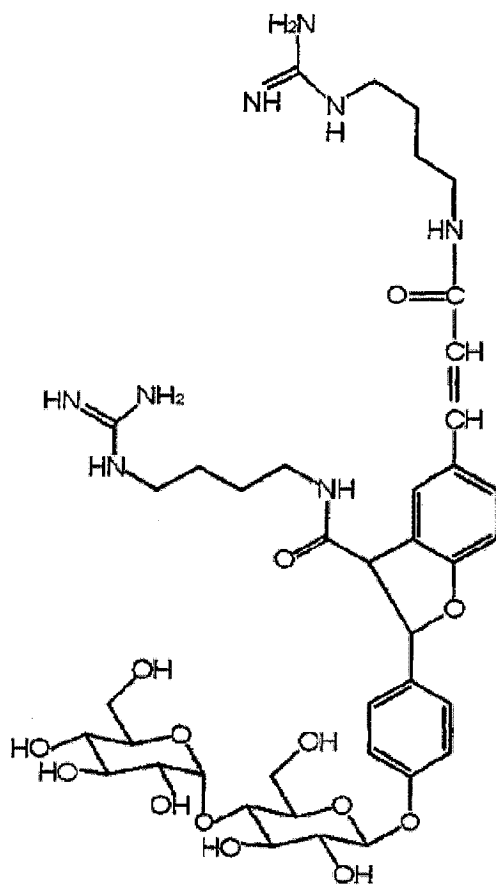
(57) 摘要

本发明是成为苦涩味等口腔内刺激的原因的

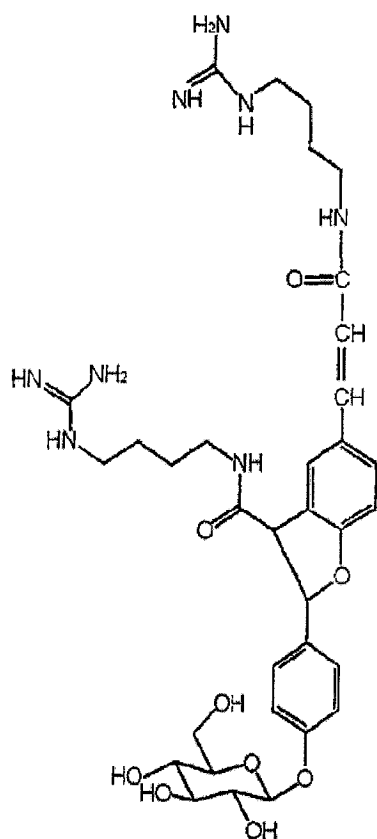
新型化合物,用下述结构式 (I) 表示。



1. 化合物,其为用下述结构式 (I) : $-\text{CH}=\text{CH}-$ 为 cis 或 trans 表示的化合物。
[化 1]

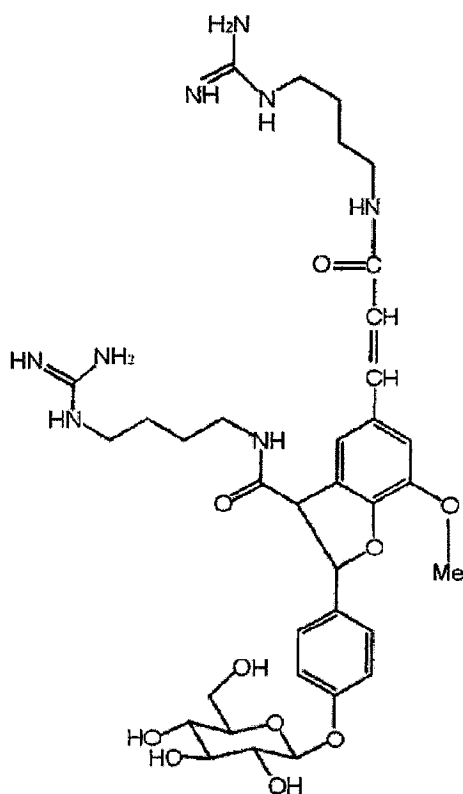


2. 化合物,其为用下述结构式 (II) : $-\text{CH}=\text{CH}-$ 为 cis 或 trans 表示的化合物。
[化 2]



3. 化合物,其为用下述结构式 (III) : $-\text{CH}=\text{CH}-$ 为 cis 或 trans、Me 为甲基表示的化合物。

[化 3]



4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的化合物,其中,所述化合物是口腔内刺激物质。

5. 如权利要求 4 所述的化合物,其中,所述口腔内刺激物质来自发芽谷物。
6. 口腔内刺激给予剂,其含有权利要求 4 所述的化合物。
7. 口腔内刺激给予剂,其含有权利要求 5 所述的化合物。
8. 苦涩味给予剂,其含有权利要求 4 所述的化合物。
9. 苦涩味给予剂,其含有权利要求 5 所述的化合物。
10. 一种测定饮食品或其原料的苦涩味程度的方法,所述方法以权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的化合物中的任一种化合物的含量、或所述化合物的混合物的含量为指标进行测定。
11. 饮食品,其为添加有权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的化合物、权利要求 6 或 7 所述的口腔内刺激给予剂、权利要求 8 或 9 所述的苦涩味给予剂中的至少一种的饮食品。
12. 如权利要求 11 所述的饮食品,其中,所述饮食品是酒精饮料、或非酒精饮料。
13. 如权利要求 12 所述饮食品,其中,所述酒精饮料是麦芽发酵饮料。

口腔内刺激物质

技术领域

[0001] 本发明涉及新型化合物（口腔内刺激物质）。

背景技术

[0002] 对食品的香气、口味的爱好等因每个消费者而不同，也因年龄等而时刻发生改变，并且近年来对伴随物流的发展而出现的多种多样的食品・食材的流通、或者最近对食品的安全性等更加关心，现今的消费者对于食品的嗜好变化更快，且趋向多样化。

[0003] 酒类・食品类业界面对这种消费者嗜好的多样化，为扩大消费者的选择范围必须开发出具有各种特征的酒类・食品类。因此，现状是为了创制各种香味，通过选择各种原料、改变制造条件等，以开发出符合消费者嗜好的商品。

[0004] 以麦芽为原料的酒类・食品类（例如啤酒、发泡酒等酿造酒、威士忌等蒸馏酒、膨化点心等点心类等）业界，这种状况也不例外。

[0005] 对于这种以麦芽为原料的酒类・食品类，消费者能够感觉到的香味之一中存在被称为苦涩味的物质。例如对于啤酒饮料，苦涩味是与含在口中时的口感、过喉感、及后味等关系密切的香味（口腔内刺激）。以往认为成为苦涩味等口腔内刺激的原因的物质（以下称为口腔内刺激物质）是竹笋、菠菜中的草酸、尿黑酸（例如参照专利文献 1）。

[0006] 专利文献 1：日本国专利第 3390770 号公报

发明内容

[0007] 为了适应消费者的多样化嗜好，如上所述通过改变原料、制造条件以开发符合消费者嗜好的商品的方法可能存在限度。

[0008] 例如在制造啤酒饮料的过程中，因为可使用的原料受到酒税法（麦芽、啤酒花、米等）的限制，所以原料的选择有限。此外，改变制造条件的情况下，有时伴随改变必须准备新的制造设备，从而又产生其设备成本相关的问题。

[0009] 因此，因为在改变原料、制造工序方面伴随一定限制，所以可创制的香味也受到限制。并且，例如期望制造“过喉感”与以往的啤酒不同的啤酒时，如果从原料的选择到制造工序的改变而进行一一论证，那么需要巨大的时间、费用以及劳力。

[0010] 工业产品整体存在的课题之一可举出质量管理（产品的质量统一）问题，因为这种食品、饮料制品的主要原料是农产物，所以容易受到因产地、年产量引起的内容成份的变动，其变动将直接影响产品的香味，所以也可能必然影响销售额。因此，对于食品、饮料制品，质量管理是特别重要的问题。

[0011] 另一方面，对于影响香味的成分，到目前为止已进行了大量的研究・报告，例如从很早以前就知道某种氨基酸可给予食品香味，并且从很早以前已在食品・饮料中添加谷氨酸盐以增强香味。

[0012] 但是，如此调整饮食品的香味时，如果没有特定香味成分就无法利用。因此，例如对于啤酒饮料中重要的可影响其口感、过喉感、后味的被称为苦涩味的香味，如果没有特定

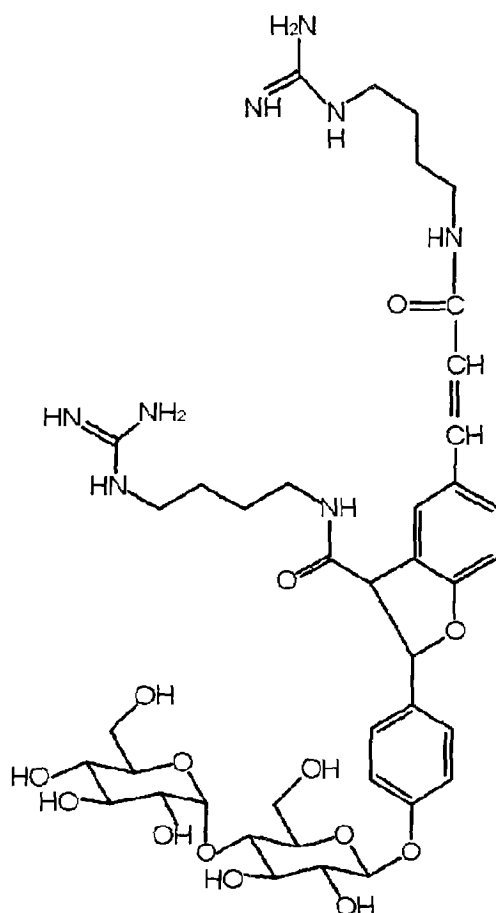
成为其原因的物质（口腔内刺激物质）也无法利用。但是，以麦芽为原料的酒类・食品类中的该类口腔内刺激物质仍未特定。

[0013] 鉴于上述实际情况，本发明的目的是特定成为苦涩味等口腔内刺激的原因的新型化合物。

[0014] 本发明的第 1 特征构成在于，其为以下结构式 (I) ($-\text{CH}=\text{CH}-$ 为 cis 或 trans) 表示的化合物。

[0015] [化 1]

[0016]

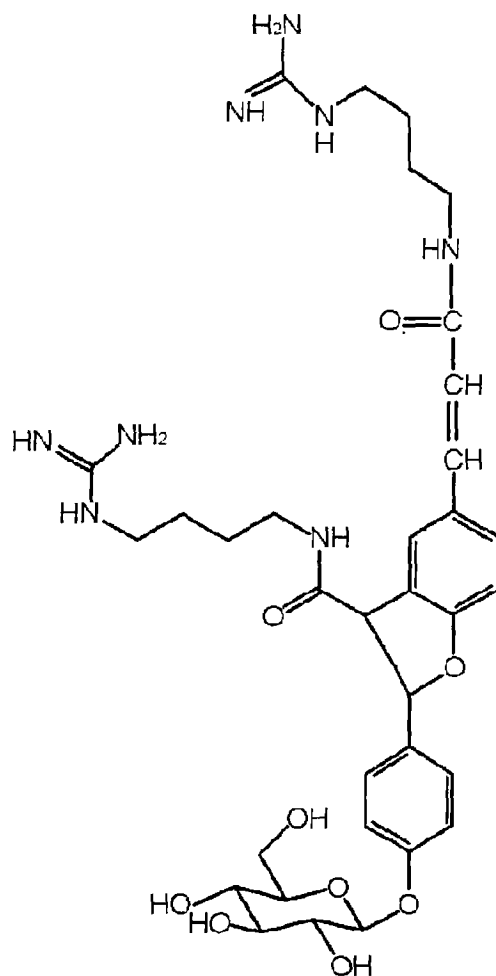


[0017] 本发明的第 1 特征构成涉及的化合物的化学结构，与被称为大麦芽碱的具有抗真菌性的已知机体免疫物质的化学结构（美国专利第 3475459 号）的骨架相同。但是，与大麦芽碱不同的是，其酚羟基上通过 β 糖苷键连接有麦芽糖。到目前为止还没有报告该化学结构的文献，因此，本发明的化合物是新型的化学物质。

[0018] 本发明的第 2 特征构成在于，其为以下结构式 (II) ($-\text{CH}=\text{CH}-$ 为 cis 或 trans) 表示的化合物。

[0019] [化 2]

[0020]

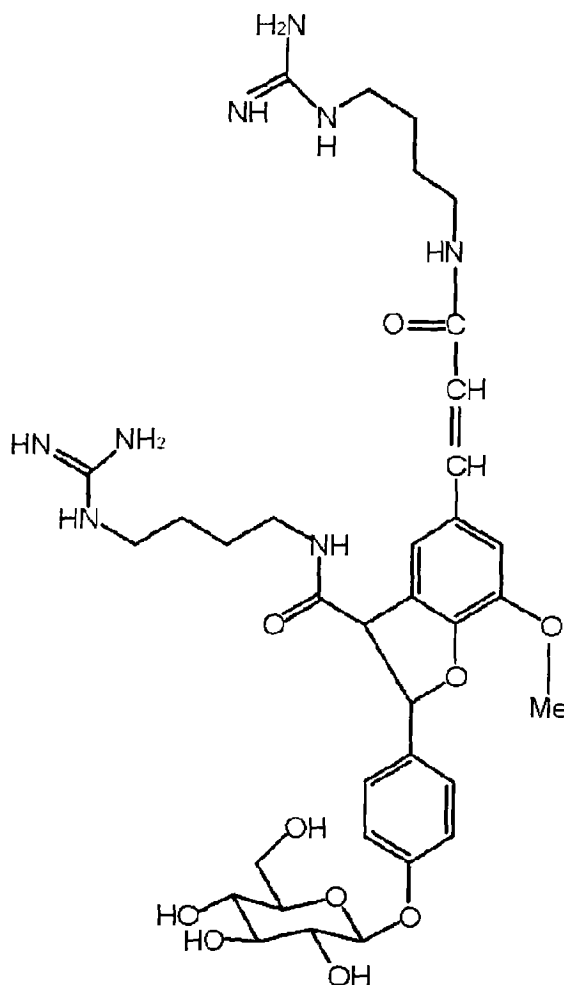


[0021] 本发明的第 2 特征构成涉及的化合物的化学结构,与被称为大麦芽碱的具有抗真菌性的已知机体免疫物质的化学结构(美国专利第 3475459 号)的骨架相同。但是,与大麦芽碱不同的是,其酚羟基上通过 β 糖苷键连接有葡萄糖。到目前为止还没有报告该化学结构的文献,因此,本发明的化合物是新型的化学物质。

[0022] 本发明的第 3 特征构成在于,其为以下结构式 (III) ($-\text{CH}=\text{CH}-$ 为 *cis* 或 *trans*、Me 为甲基)表示的化合物。

[0023] [化 3]

[0024]



[0025] 本发明的第 3 特征构成涉及化合物的化学结构,与被称为大麦芽碱的具有抗真菌性的已知机体免疫物质的化学结构(美国专利第 3475459 号)的骨架相同。但不同的是:在相当于大麦芽碱的苯并咪唑骨架的结构的一部分被甲氧基修饰,以及其酚羟基上通过 β 糖苷键连接有葡萄糖。到目前为止还没有报告该化学结构的文献,因此,本发明的化合物是新型的化学物质。

[0026] 本发明的第 4 特征构成在于,上述结构式 (I) ~ (III) 表示的化合物是口腔内刺激物质。

[0027] 对于本发明的第 4 特征构成涉及的化合物,通过受过训练的试验官(专业评委)进行感官评价,确认有在舌头上残留的突出的苦涩味(口腔内刺激)。也就是说,本发明的化合物是口腔内刺激物质的一种。

[0028] 因此,可将本发明的化合物作为成为苦涩味等口腔内刺激的原因的物质而得到•利用。总之,因为已判明其化学结构,所以参考具有类似结构的已知化合物的分析法等,可确立从可能含有本发明的化合物的自然植物(如麦芽等)中更加效率良好地分离的分离精制法,或者可直接进行有机合成而得到。

[0029] 其结果,通过将本发明的化合物作为添加剂等利用于各种饮食中,可重新给予(或增强)口腔内刺激、特别是苦涩味这种香味,能够使其饮食品产生更浓的香味、食后满足感(或饮后满足感)。并且通过调整其添加量,可以自由地调整这种香味、食后满足感(或饮后满足感)的程度,所以能够快速适应多样化的消费者的嗜好。总之,不必经过从原料的

选择到制造条件的改变这种要求大量的时间、费用及劳力的以往的开发工序,就能够快速且简便地开发出具有多样化香味(苦涩味等口腔内刺激)的多样化产品。

[0030] 并且,因为也能够确立本发明的化合物的定量法,例如对于以麦芽为原料的酒类·食品类产品,因为可对本发明的化合物进行定量,也可对制造过程进行模拟,所以不仅能够通过试饮、试食等对有关苦涩味这种香味的质量管理进行定性,而且能够进行定量,可期待质量管理更加彻底,产品质量更加提高。

[0031] 本发明的第5特征构成在于,上述口腔内刺激物质来自发芽谷物。

[0032] 本发明的第5特征构成涉及的化合物(口腔内刺激物质),来自发芽谷物(例如发芽玄米、发芽小麦、发芽大麦、发芽大豆、发芽玉米种子等)。因此,本发明的化合物(口腔内刺激物质),可通过分离·精制这些发芽谷物而得到。此外,因为这些发芽谷物比较廉价且容易得到,所以也可工业性稳定供给本发明的化合物。

[0033] 以麦芽(发芽大麦)为原料的酒类·食品类大量存在(例如啤酒、发泡酒等酿造酒、威士忌等蒸馏酒、膨化点心等点心类等),这种酒类·食品类中大多含有苦涩味。因此,本发明的化合物来自麦芽时,如果将本发明的化合物添加到以麦芽为原料的酒类·食品类中,在这种酒类·食品类本来含有的苦涩味的基础上,能够容易地产生更加浓郁的香味、食后满足感(饮后满足感)。总之,如果将来自麦芽的本发明的化合物例如添加到啤酒饮料中,因为只是增加原本含有的本发明的化合物的量,与添加来自其他原料的口腔内刺激物质(例如草酸、尿黑酸)的情况相比,可在啤酒饮料中稳定存在,且不会对其他啤酒成分产生任何不好的影响而损坏啤酒本来的风味,所以可将其口感、过喉感及后味与消费者的嗜好相结合进行自由调整。

[0034] 本发明的第6特征构成在于,其为含有第4特征构成涉及的化合物的口腔内刺激给予剂。

[0035] 如果是本发明的第6特征构成涉及的口腔内刺激给予剂,因为第4特征构成涉及的化合物(口腔内刺激物质)具有各种固有的口腔内刺激(特别是苦涩味),所以通过单独或任意组合使用各种口腔内刺激物质,可给予多种多样的口腔内刺激。因此,如果在饮食品中添加本发明的口腔内刺激给予剂,即使是相同的饮食品,也可简便且快速地制造出具有多种多样口腔内刺激的产品。进而如果考虑到根据其添加量也可调整口腔内刺激的程度,那么口腔内刺激的变化范围将变得很宽,可快速适应具有多样化嗜好的消费者。此外,例如如果将这种口腔内刺激给予剂作为调味料在一般家庭的餐桌上使用,可以使饮食生活更加丰富。

[0036] 本发明的第7特征构成在于,其为含有第5特征构成涉及的化合物的口腔内刺激给予剂。

[0037] 如果是本发明的第7特征构成涉及的口腔内刺激给予剂,因为第5特征构成涉及的化合物(口腔内刺激物质)具有各种固有的口腔内刺激(特别是苦涩味),所以通过单独或任意组合使用各种口腔内刺激物质,可给予多种多样的口腔内刺激。因此,如果在饮食品中添加本发明的口腔内刺激给予剂,即使是相同的饮食品,也可简便且快速地制造出具有多种多样口腔内刺激的产品。进而如果考虑到根据其添加量也可调整口腔内刺激的程度,那么口腔内刺激的变化范围将变得很宽,可快速适应具有多样化嗜好的消费者。此外,例如如果将这种口腔内刺激给予剂作为调味料在一般家庭的餐桌上使用,可以使饮食生活更加

丰富。并且因为上述发芽谷物比较廉价且容易得到,所以可工业性稳定供给本发明的化合物。

[0038] 本发明的第 8 特征构成在于,其为含有第 4 特征构成涉及的化合物的苦涩味给予剂。

[0039] 如果是本发明的第 8 特征构成涉及的口腔内刺激给予剂,因为第 4 特征构成涉及的化合物(口腔内刺激物质)具有各种固有苦涩味,所以通过单独或任意组合使用各种口腔内刺激物质,可给予多种多样的苦涩味。因此,如果在饮食品中添加本发明的苦涩味给予剂,即使是相同的饮食品,也可简便且快速地制造出具有多种多样的苦涩味的产品。进而如果考虑到根据其添加量也可调整苦涩味的程度,苦涩味的变化范围将变得很宽,可快速适应具有多样化嗜好的消费者。此外,例如如果将这种苦涩味给予剂作为调味料在一般家庭的餐桌上使用,可以使饮食生活更加丰富。

[0040] 本发明的第 9 特征构成在于,其为含有第 5 特征构成涉及的化合物的苦涩味给予剂。

[0041] 如果是本发明的第 9 特征构成涉及的苦涩味给予剂,因为第 5 特征构成涉及的化合物(口腔内刺激物质)具有各种固有苦涩味,所以通过单独或任意组合使用各种口腔内刺激物质,可给予多种多样的苦涩味。因此,如果在饮食品中添加本发明的苦涩味给予剂,即使是相同的饮食品,也可简便且快速地制造出具有多种多样的苦涩味的产品。进而如果考虑到根据其添加量也可调整苦涩味的程度,苦涩味的变化范围将变得很宽,可快速适应具有多样化嗜好的消费者。此外,例如如果将这种苦涩味给予剂作为调味料在一般家庭的餐桌上使用,可以使饮食生活更加丰富。并且因为上述发芽谷物比较廉价且容易得到,所以可工业性稳定供给本发明的化合物。

[0042] 本发明的第 1 特征手段在于,其为以第 1~3 特征构成涉及的化合物中的任一种化合物的含量、或上述化合物的混合物的含量为指标的饮食品或其原料的苦涩味的程度的评价方法。

[0043] 如果是本发明的第 1 特征手段中记载的评价方法,因为以第 1~3 特征构成涉及的化合物中的任一种化合物的含量、或上述化合物的混合物的含量作为苦涩味程度指标,所以例如配制含有规定量的上述化合物的标准溶液,根据该标准溶液测定饮食品或其原料中含有的上述化合物的含量,可根据其定量值的大小评价苦涩味的程度。因此,为了得到可信度高的结果,即使不实施以往的由几个专业评委进行的感官评价,也能够简便且客观地得到可信度更高的评价结果。

[0044] 本发明的第 10 特征构成在于,其为添加第 1~3 特征构成涉及的化合物、第 6 或第 7 特征构成涉及的口腔内刺激给予剂、第 8 或第 9 特征构成涉及的苦涩味给予剂中的至少一种的饮食品。

[0045] 如果是本发明的第 10 特征构成记载的饮食品,通过添加第 1~3 特征构成涉及的化合物、第 6 或第 7 特征构成涉及的口腔内刺激给予剂、第 8 或第 9 特征构成涉及的苦涩味给予剂中的至少一种,可快速且简便地进行制造。并且,因为可使香味(苦涩味等口腔内刺激)具有各种变化,能够快速适应多样化的消费者的嗜好。

[0046] 本发明的第 11 特征构成在于,上述饮食品是酒精饮料、或非酒精饮料。

[0047] 如果是本发明的第 11 特征构成记载的饮食品,能够快速适应消费者对酒精饮料

或非酒精饮料的各种嗜好。

[0048] 本发明的第 12 特征构成在于,上述酒精饮料是麦芽发酵饮料。

[0049] 如果是本发明的第 12 特征构成记载的饮食品,能够快速适应消费者对麦芽发酵饮料(如啤酒饮料等)的各种嗜好。

附图说明

[0050] 图 1 表示口腔内刺激物质的精制过程的流程图

[0051] 图 2 表示苦涩味成分的色谱图

[0052] 图 3 表示口腔内刺激物质 1 ~ 3 的色谱图

[0053] 图 4 表示口腔内刺激物质 1 的 UV 吸收光谱

[0054] 图 5 表示口腔内刺激物质 2 的 UV 吸收光谱

[0055] 图 6 表示口腔内刺激物质 3 的 UV 吸收光谱

[0056] 图 7 表示口腔内刺激物质 1 的质子 NMR 谱

[0057] 图 8 表示口腔内刺激物质 2 的质子 NMR 谱

[0058] 图 9 表示口腔内刺激物质 3 的质子 NMR 谱

[0059] 图 10 表示口腔内刺激物质 1 的结构式

[0060] 图 11 表示口腔内刺激物质 2 的结构式

[0061] 图 12 表示口腔内刺激物质 3 的结构式

[0062] 图 13 表示麦汁的口腔内刺激物质 1 ~ 3 的分析色谱图

[0063] 图 14 表示麦汁的苦涩味成分的分析色谱图

[0064] 图 15 表示啤酒的口腔内刺激物质 2 的高精度分析色谱图

[0065] 图 16 表示发芽玄米提取液的苦涩味成分的分析色谱图

具体实施方式

[0066] 以下,作为本发明的实施方式,以本发明的化合物即如图 10 ~ 12 所示的结构式的口腔内刺激物质 1 ~ 3 的分离・精制方法为主进行说明。

[0067] [实施方式]

[0068] 作为可含有本发明的化合物(口腔内刺激物质 1 ~ 3)的发芽谷物,例如可以为大麦(大麦)、小麦、黑麦、燕麦、莜麦、薏苡、稻子、玉米、稗子、谷子、黍子、荞麦、大豆、小豆、豌豆、蚕豆或扁豆等,但并不限于此。

[0069] 本实施方式中的“发芽谷物”是指,除完全的发芽谷物外,还包括其分离物(例如胚乳、幼芽、谷皮等)或发芽谷物、或其分离物的处理物。作为上述处理物,只要是对发芽谷物或其分离物附加某些处理后的物质,没有特别限定,例如可以为粉碎物、破碎物、磨碎物、干燥物、冷冻干燥物或提取(包括超临界提取)物、其浓缩物或提取后的固定成分等。

[0070] 大麦(英文名:barley)是指大麦属植物,学名没有特别限定,可以为 *Hordeum vulgare* L.、*Hordeum distichon* L. 等。例如,栽培上可以为春播(spring barley)、秋播(winter barley),此外,种子可以为二条大麦和六条大麦。作为具体品种,在日本可以非限定地为 Haruna 二条(日语原名;はるな二条)、Amagi 二条(日语原名;あまぎ二条)、Mikamogolden(日语原名;ミカモゴールドン)、Takahogolden(日语原名;タカホゴ

ールデン)等,在海外可以非限定地为 Alexis 种、Schooner 种、Harrington 种、Orbit 种、Corniche 种、Triumph 种。

[0071] 发芽的大麦(麦芽)是指大麦的谷粒生长、发育后的大麦。例如在麦芽制造过程中,是指绿麦芽(生麦芽)和干燥麦芽。此外,在大麦谷粒的栽培过程中,是指长出幼叶状态的大麦、麦苗等,但不限于此。麦芽制造过程中大麦的发芽程度,通过管理生长中的大麦的温度、发芽中供给的水分含量、发芽表层中的氧和二氧化碳的比率、发芽时间等因素,能够适当决定。此外,绿麦芽(生麦芽)的水分可以为约 40 ~ 45%,干燥麦芽的水分可以为约 3 ~ 15%。

[0072] 麦芽的分离物是指谷皮部、淀粉层(胚乳)、果皮及种皮、叶芽、幼叶、苗、幼芽、糊粉层组分、麦芽根、根芽等组织组分及其混合物,没有特别限定。这种发芽大麦的分离物,可根据常法制备,具体可以为破碎法、筛分法、捣精法、风选法、比重差选择法、脱芒法等。

[0073] 其中,特别是幼芽,可优选作为含有本发明的化合物(口腔内刺激物质 1 ~ 3)的原料使用。

[0074] 作为从这种大麦、麦芽、或麦芽的分离物中取得本发明的化合物(口腔内刺激物质 1 ~ 3)的方法,通过利用常法的各种提取·分离操作,能够得到含有该物质的组合物。具体可适当组合下述提取·分离工序来进行,即、利用分配平衡的分离,例如固液提取(水相提取、有机溶剂相提取等)、超临界气体提取、吸附(活性炭等);根据速度差的分离,例如过滤、透析、膜分离(限外过滤、RO、功能性膜)、液相色谱法(反相分配色谱法、正相分配色谱法、离子交换色谱法、体积排阻色谱法等);通过形成选择性沉淀的分离,例如利用结晶、有机溶剂的沉淀等。

[0075] 如果需要,适当进行浓缩、过滤、干燥等,能够得到作为浓缩提取物、粉体、干燥品、结晶品等各种形态的本发明的口腔内刺激物质。涉及的组合物的纯度没有特别限定,可以根据适用的饮食品、添加剂(香味给予剂)的特性适当决定,可以为粗精制物,也可以为高纯度的精制物。此外,特别是使用精密分析仪器进行 MS 光谱分析、NMR 谱图分析等来研究本发明的口腔内刺激物质的分子量、化学结构等时,因为需要更高纯度的精制物,所以根据需要,例如可以采用根据精制阶段改变适当的色谱柱,反复进行液相色谱法直到得到期望纯度的精制物为止的方法。

[0076] 这里所说的饮食品,是指酒精饮料、非酒精饮料及食品。酒精饮料是指 20℃ 时含有 0.1% 以上酒精的液体,例如啤酒、发泡酒等麦芽发酵饮料,威士忌类,烈性酒类,甲乙类的烧酒类等蒸馏酒,利久酒类等混合酒,以及其他杂酒等,但并未特别限定。其中,可优选使用麦芽发酵饮料。非酒精饮料是指清凉饮料、茶饮料、碳酸饮料、乳饮料、咖啡饮料、豆乳饮料等。

[0077] 食品是指点心类、米饭类、面类、农产食品(豆腐及其加工品等)、调味料(甜料酒、食用醋、酱油、酱、调味汁等)、农畜食品(酸奶、火腿、培根、香肠、蛋黄酱等)、水产加工品(鱼糕、鱼肉山芋饼等)等食品,但并未特别限定。

[0078] 如上所述分离·精制的本发明的化合物(口腔内刺激物质 1 ~ 3),根据其浓度可给予饮食物各种口腔内刺激。例如苦涩味、苦味、甜味、麻木感、食用满足感、饮后满足感等,在喉部、舌头上作用。其中,在很宽的浓度范围内均确认有苦涩味。

[0079] 通过将本发明的化合物作为口腔内刺激给予剂(苦涩味给予剂)添加到饮食品

中,可重新给予(或增强)苦涩味等口腔内刺激的香味,可使其饮食品产生更加浓郁的香味、食后满足感(饮后满足感)。此外,将本发明的化合物(口腔内刺激物质1~3)单独、或适当调节其各自配合量并任意组合可制造苦涩味给予剂。此外,作为苦涩味给予剂的形态,为干燥品、液状品、粉末品等,没有特别限定,例如可优选使用例如分离·精制原料得到的口腔内刺激物质1~3的冷冻干燥品、在其冷冻干燥品中添加适当赋形剂后的物质。或者将大量含有口腔内刺激物质的麦芽的幼芽组分进行粉末化,可以将其粉末单独、或在其粉末中添加赋形剂后作为苦涩味给予剂。

[0080] 在饮食品中添加苦涩味给予剂时,可适当设定其添加量,添加方法没有特别限定。例如,如果为麦芽发酵饮料其中之一的啤酒,可以在发酵后添加,也可以在啤酒制造工序的任何阶段添加,例如可以在加入麦汁的工序、或使用酵母的发酵工序的任何阶段,也可以在接近产品的即将过滤酵母之前添加。

[0081] [其他实施方式]

[0082] 本实施方式的口腔内刺激物质,是通过分离·精制发芽谷物而构成,但并不限于此,例如,可以从其他自然植物中分离,也可以人工有机合成。

[0083] 实施例

[0084] 实施例1

[0085] [发泡酒的制造例]

[0086] 进行对大量含有本发明的化合物(口腔内刺激物质1~3)的组分进行特定的试验。分离麦芽,通过目视用手仅分取幼芽,将其作为原料。

[0087] 将粉碎的麦芽22.0kg、幼芽3.0kg和水100L混合,根据常法制造麦汁。将麦芽渣过滤除去后,在得到的麦汁中加入水,调整到原麦汁提取物为14%。在调整后的22L麦汁中混合16.5kg糖化淀粉,加水使整体量为120L。在其中添加约100g啤酒花颗粒,煮沸约1小时。冷却到13℃后,通过加水使该煮沸后的麦汁的原麦汁提取物浓度调整为14%,然后添加约300g酵母进行7天发酵,得到发泡酒(供试品1)。作为对照,不添加幼芽制造通常的发泡酒(对照品1)。对两种发泡酒进行感官评价。

[0088] 感官评价,采用10名专业评委将苦涩味程度以3分为满分进行评价的方法,分别对供试品1和对照品1算出平均分。供试料的温度为5℃。结果如表1所示。如表1所示,与对照品1比较,供试品1的苦涩味强。因此确认苦涩味成分大量含在幼芽中。

[0089] [表1]

[0090]

	对照品1	供试品1
苦涩味感官评价	0.9	2.5

[0091] 实施例2

[0092] [苦涩味成分的分离及结构分析]

[0093] 进行以下操作,分离麦芽得到本发明的化合物(口腔内刺激物质1~3)含量多的幼芽组分。

[0094] 上述麦芽中,将通过目视用手只分取的幼芽作为初始物质使用。接着,如图1所

示,将得到的 40g 幼芽溶于 160mL 水中,65℃保持 30 分钟。离心分离提取液,将上清液供给 Sep-PakC18 树脂 (Waters 公司制 Sep-Pak Vac 20ccC18Cartridge),分别用 20mL 水、20mL 20%乙醇、20mL 50%乙醇、20mL 100%乙醇洗脱。将得到的各洗脱组分用蒸发器浓缩,通过冷冻干燥,得到粗组分粉末。根据香味评价,已知具有苦涩味的成分存在于 20%乙醇洗脱组分中。

[0095] 将该 20%乙醇洗脱组分(干燥重量 90.4mg)作为粗分离苦涩味成分,使用 Gilson 公司制的 HPLC 系统进行再分离。使用 Deverosil-C30-UG5 色谱柱(野村化学公司制 10×250mm),分析条件为:A 液为 0.05% TFA(三氟乙酸)水溶液、B 液为 0.05% TFA、90%乙腈溶液,流速为 3mL/min,B 液从 0%到 50%为 150 分钟直线梯度。此外,通过波长 300nm 的 UV 吸收进行检测。分取各吸收峰,对各吸收峰进行香味评价,特定具有强的突出的苦涩味的成分,得到苦涩味成分粉末(干燥重量 61.2mg)。

[0096] 以精制该苦涩味成分粉末为目的,再次进行 HPLC 分析。分析采用 HPLC 系统 CLASS-VP 系列(岛津制作所公司制)进行,使用 Deverosil-C30-UG5 色谱柱(野村化学公司制 4.6×150mm),分析条件为:A 液为 0.05% TFA(三氟乙酸)水溶液、B 液为 0.05% TFA、90%乙腈溶液,流速为 1mL/min,B 液从 0%到 20%为 100 分钟的直线梯度。此外,通过波长 300nm 的 UV 吸收进行检测。该色谱图如图 2 所示,吸收峰几乎为 1 个,香味评价中还确认苦涩味成分的浓度和苦涩味的强度成比例。

[0097] 分取该吸收峰,进行预备性仪器分析,结果发现苦涩味成分是多数物质的混合物。因此,采用以下方法分取该吸收峰。

[0098] 使用 HPLC 系统 CLASS-VP 系列(岛津制作所公司制),用 Capcellpak-MF-C1(资生堂公司制 4.6×150mm)色谱柱进行分离。分析条件为在流速 1mL/min 下,用 0.05% TFA 水溶液进行等度操作(Isocratic),此外,通过波长 300nm 的 UV 吸收进行检测。结果如图 3 所示。

[0099] 分取图 3 所示的各吸收峰,对于各吸收峰进行香味评价,结果在下线所示的 3 个吸收峰中感觉到苦涩味,所以分别将其命名为口腔内刺激物质 1、口腔内刺激物质 2、口腔内刺激物质 3(干燥重量分别为 6.1mg、21.3mg、10.2mg)。由 10 名专业评委通过下述方法进行评价,即、与精制前的苦涩味成分相比较,将苦涩味的程度以 3 分为满分评价,比较其平均分。此时苦涩味成分的苦涩味的程度以 1 作为基准(参照表 2)。

[0100] [表 2]

	苦涩味程度	感觉
苦涩味成分	1	刺激强、舌头上残留后味
口腔内刺激物质 1	1.7	强苦涩味、残留后味、有刺激
口腔内刺激物质 2	0.9	刺激强、舌头上残留后味
口腔内刺激物质 3	1.2	强苦涩味、稍甜

[0101] 这些口腔内刺激物质 1、口腔内刺激物质 2、口腔内刺激物质 3 的化学结构,通过 UV

吸收光谱、质量分析、NMR 分析等来决定。UV 吸收光谱分别如图 4、图 5、图 6 所示,质量分析的结果如下表 3 所示,重氢甲醇中的质子 NMR 谱如图 7、图 8、图 9 所示。

[0102] [表 3]

[0103] 通过 FAB 离子化(阳离子化)的高分解能质量分析的结果口腔内刺激物质 1

[0104]

Scan	(5, 7)	(8, 10)	(11, 13)	(14, 16)
Observed m/z	875. 4132	875. 4143	875. 4150	875. 4159
Int%	100	100	100	100

[0105] 口腔内刺激物质 2

[0106]

Scan	(5, 7)	(8, 10)	(11, 13)	(14, 16)
Observed m/z	713. 3595	713. 3604	713. 3621	713. 3618
Int%	100	100	100	100

[0107] 口腔内刺激物质 3

[0108]

Scan	(5, 7)	(8, 10)	(11, 13)	(14, 16)
Observed m/z	743. 3746	743. 3729	743. 3754	743. 3754
Int%	29. 2	32. 6	31. 0	33. 0

[0109] 根据这些分析信息,决定口腔内刺激物质 1、口腔内刺激物质 2、口腔内刺激物质 3 的结构。其结构式分别如图 10 ~ 12 所示。

[0110] 对于口腔内刺激物质 1,图 10 中 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 为 cis 或 trans,在本次精制工序中是其混合物。

[0111] 对于口腔内刺激物质 2,图 11 中 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 为 trans,期待 cis 体也具有同样的口腔内刺激作用。

[0112] 对于口腔内刺激物质 3,图 12 中 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 为 cis 或 trans,在本次精制工序中是其混合物。

[0113] 实施例 3

[0114] 表示在啤酒制品中添加本发明的化合物(口腔内刺激物质 1 ~ 3)的例子。将实施例 2 得到的口腔内刺激物质 1、口腔内刺激物质 2、口腔内刺激物质 3,分别添加到麦芽 100%的啤酒中,进行感官评价。

[0115] 将在通常使用 100% 欧洲产 2 条麦芽的啤酒 100mL (口腔内刺激物质 1 的含量: 1.4ppm、口腔内刺激物质 2 的含量: 5.7ppm、口腔内刺激物质 3 的含量: 2.7ppm) 中, 添加 1mg 实施例 1 得到的口腔内刺激物质 1 的啤酒作为供试品 2, 添加 1mg 口腔内刺激物质 2 的啤酒作为供试品 3, 添加 1mg 口腔内刺激物质 3 的啤酒作为供试品 4, 采取与实施例 1 同样的方法进行感官评价。此外, 通过下述实施例 7 的方法测定口腔内刺激物质 1~3 的浓度。

[0116] 表 4 表示添加后的啤酒的感官评价结果。

[0117] [表 4]

[0118]

	对照品2	供试品2	供试品3	供试品4
	100%麦芽啤酒	添加口腔内刺激物质1	添加口腔内刺激物质2	添加口腔内刺激物质3
口腔内刺激物质1	1.4	11.4	1.4	1.4
口腔内刺激物质2	5.7	5.7	15.7	5.7
口腔内刺激物质3	2.8	2.8	2.8	12.8
口腔内刺激物质计	9.9	19.9	19.9	19.9
苦涩味的感官评价	1.4	2.4	1.8	2.0

[0119] * 感官评价结果以外的数字表示口腔内刺激物质的浓度 (ppm)

[0120] 由表 4 可知, 分别添加口腔内刺激物质 1、口腔内刺激物质 2、口腔内刺激物质 3 的啤酒, 与作为对照品的通常啤酒相比, 其苦涩味的程度提高, 因此能够确认本发明的化合物 (口腔内刺激物质 1~3) 能够给予苦涩味。

[0121] 实施例 4

[0122] [苦涩味给予剂的制造例]

[0123] 从麦芽中精制苦涩味成分, 得到苦涩味给予剂。根据实施例 2 记载的方法制造苦涩味成分粉末。将 1kg 幼芽在 4L 的温水中 65℃ 提取 30 分钟。离心分离提取液后, 在上清液中加入 1kg Cosmosil75 C18-OPN 树脂 (Nacalai Tesque 公司制), 搅拌 30 分钟。然后弃去上清, 用 1L 20% 乙醇洗脱树脂吸附组分。使用蒸发器浓缩洗脱液后, 使用 Gilson 公司制 HPLC 系统进行分离。使用 Deverosil-C30-UG5 色谱柱 (野村化学公司制 20×250mm), 分析条件为: A 液为 0.05% TFA (三氟乙酸) 水溶液, B 液为 0.05% TFA、90% 乙腈溶液, 流速为 5mL/min, B 液从 0% 到 40% 为 150 分钟的直线梯度。此外, 通过波长 300nm 的 UV 吸收进行检测。分取实施例 1 特定的苦涩味成分的吸收峰, 重复上述操作, 用蒸发器浓缩后进行冷冻干燥, 得到苦涩味成分粉末 1.5g (苦涩味给予剂 1)。此外, 取 1.2g 用同样方法得到的苦涩味给予剂 1, 添加到 1.2kg 玉米淀粉中混合。得到的混合给予剂呈强的苦涩味 (苦涩味给予剂 2)。

[0124] 实施例 5

[0125] [添加苦涩味给予剂 1 的发泡酒的制造例]

[0126] 将实施例 4 得到的苦涩味给予剂 1 添加到通过常法得到的发泡酒中, 制备苦涩味强化的发泡酒。此外, 在 500mL 通常的发泡酒中添加苦涩味成分粉末 2mg、4mg、8mg、16mg, 分

别制成发泡酒供试品 5、供试品 6、供试品 7、供试品 8，采用实施例 1 的方法进行感官评价，结果如表 5 所示。作为对照，对未添加苦涩味成分的发泡酒也进行评价（对照品 3）。

[0127] [表 5]

[0128]

	苦涩味成分浓度 (ppm)	感官评价
对照品 3	5.1	0.7
供试品 5	7.2	1
供试品 6	10.4	1.1
供试品 7	13.2	1.8
供试品 8	22.4	2.4

[0129] 通过表 5 可确认，苦涩味成分的浓度和试制的发泡酒的苦涩味的感官评价的结果有相关性。由此证明，通过使用本发明的苦涩味给予剂，能够制备各种苦涩味程度的发泡酒。

[0130] 实施例 6

[0131] [添加苦涩味给予剂 2 的发泡酒的制造例]

[0132] 使用实施例 4 得到的苦涩味给予剂 2 制造发泡酒。将 6.0kg 粉碎麦芽、1.2kg 实施例 3 得到的苦涩味给予剂 2 和 30L 水混合，根据常法制造麦汁。将麦芽渣过滤除去后，在得到的麦汁中加入糖化淀粉，使麦芽使用比率为 24%，加水使原麦汁提取物浓度为 14%。在其中添加约 100g 啤酒花颗粒，煮沸约 1 小时。冷却到 13℃后，在该麦汁中添加约 300g 酵母进行 7 天发酵，得到发泡酒（供试品 8）。作为对照，与通常的发泡酒比较并进行感官评价，结果如表 6 所示。证明通过使用本发明的苦涩味给予剂，能够制备各种苦涩味程度的发泡酒。

[0133] [表 6]

[0134]

	对照品	供试品 8
苦涩味感官评价	0.9	1.9

[0135] 实施例 7

[0136] [口腔内刺激物质 1～3 的分析方法]

[0137] 表示啤酒制造过程中第一道麦汁中的口腔内刺激物质 1～3 的分析例。

[0138] 将 30kg 欧洲产二条大麦麦芽和 120L 水混合，65℃糖化 60 分钟，用过滤槽过滤，得到原麦汁提取物调整为 14%的第一道麦汁。

[0139] 取 20g 上述第一道麦汁供给 Sep-Pak C18 树脂 (Waters 公司制 Sep-Pak Vac20cc C18 Cartridge), 用水 20mL、7% 乙醇的顺序洗净, 然后用 20mL 15% 乙醇洗脱, 将洗脱组分用蒸发器浓缩后供于 HPLC 分析。分析时使用 HPLC 系统 CLASS-VP 系列 (岛津制作所公司制), 用 Capcellpak-MF-C1 (资生堂公司制 4.6×150mm) 色谱柱。分析条件为在流速 1mL/min 下, 用 0.05% TFA 水溶液进行等度操作 (Isocratic), 此外, 通过波长 300nm 的 UV 吸收进行检测。色谱图如图 13 所示。

[0140] 将实施例 2 得到的口腔内刺激物质 1~3 作为标准物质使用, 制作校正曲线, 可以对其分别定量。通过该方法, 能够分别对麦汁等酒类・饮食物及其半成品中含有的口腔内刺激物质 1~3 进行定量分析。

[0141] 实施例 8

[0142] [苦涩味成分的分析方法]

[0143] 表示啤酒制造过程中第一道麦汁中的苦涩味成分的分析例。将 30kg 欧洲产二条大麦麦芽和 120L 水混合, 65℃ 糖化 60 分钟, 用过滤槽过滤, 得到原麦汁提取物调整为 14% 的第一道麦汁。取该第一道麦汁 1mL 使其通过 Millipore 公司制的 Pore 大小 0.45 μm 的过滤器, 取 10 μL 供 HPLC 分析。分析采用 HPLC 系统 CLASS-VP 系列 (岛津制作所公司制), 用 Deverosil-C30-UG5 色谱柱 (野村化学公司制 4.6×150mm) 进行, 分析条件为: A 液为 0.05% TFA (三氟乙酸) 水溶液、B 液为 0.05% TFA、90% 乙腈溶液, 流速为 1.0mL/min, B 液从 0% 到 20% 为 100 分钟的直线梯度。此外, 通过波长 300nm 的 UV 吸收进行检测。图 14 表示色谱图。

[0144] 作为标准物质, 使用将实施例 4 得到的苦涩味给予剂 1, 制作校正曲线进行定量。通过该方法, 能够容易地分析麦汁等酒类・饮食物及其半成品中含有的苦涩味成分, 能够快速测定麦汁等酒类・饮食物及其半成品的苦涩味的程度。

[0145] 实施例 9

[0146] [口腔内刺激物质的高精度简易分析方法]

[0147] 表示仅对口腔内刺激物质 2 的浓度进行简便且精度良好地分析的方法。

[0148] 使用高效液相色谱法 (HPLC), 通过一维柱大致分离目的成分, 将含有目的成分的组分通过柱切换进行中心馏分 (Heart cut), 供于二维柱, 通过二维精度良好地分析。表示使用该方法测定啤酒苦涩味成分的例子。

[0149] 使 5mL 啤酒通过 Millipore 公司制的 Pore 大小 0.45 μm 的过滤器, 使用 HPLC 系统 CLASS-VP 系列 (岛津制作所公司制) 进行分析, 一维和二维均在分离柱的前面连接浓缩柱 [PVA (4mm×30mm)、SCR-RP3、#228-33713-91、岛津公司制]。一维的注入量为 100 μL, 使用 Deverosil-C30-UG5 色谱柱 (野村化学公司制 4.6×150mm) 进行分离。分离条件为: A 液用 0.05% TFA (三氟乙酸) 水溶液、B 液用 0.05% TFA、50% MeOH, 流速为 0.6mL/min, B 液% 为从 0% (0 分) ~ 20% (25 分) ~ 80% (40 分) ~ 0% (50 分) 的梯度。此外, 通过波长 320nm 的 UV 吸收进行检测。将一维的 34 分 ~ 35 分洗脱的组分进行中心馏分 (Heart cut), 供于二维分析。并列连接 3 根 Symmetry-C180DS 色谱柱 (4.6×150mm、3.5 μm、Waters 公司制) 进行二维分离。分析条件为: 使用 C 液: 0.05% TFA、2% MeCN、D 液: 0.05% TFA、80% MeCN, 流速为 0.6mL/min, D 液% 为从 20% (0 分) ~ 20% (37 分) ~ 60% (70 分) 的梯度。此外, 通过波长 320nm 的 UV 吸收进行检测。图 15 表示色谱图。此外, 采用另外在供

试料溶液中溶解适量的口腔内刺激物质 2 然后注入的方法,确认图 15 的吸收峰为口腔内刺激物质 2。

[0150] 将实施例 2 得到的口腔内刺激物质 2 作为标准物质使用,制作校正曲线,能够测定啤酒中的口腔内刺激物质 2 的浓度。根据该方法可简便且更加精度良好地测定啤酒的苦涩味成分。

[0151] 实施例 10

[0152] [发芽谷物的苦涩味成分的分析]

[0153] 使用作为发芽谷物之一的发芽玄米,分析苦涩味成分。

[0154] 用市售的小型研磨机粉碎长野县产的发芽玄米,在其 25g 粉碎物中加入 100g 水,65℃处 30 分钟。将其处理液供于离心分离机(7000rpm、10 分钟、4℃)。根据实施例 8 记载的方法,分析离心分离后的上清液中含有的苦涩味成分。图 16 表示色谱图。制作校正曲线进行定量分析,结果证明发芽玄米的苦涩味成分的含量为 2.4 μg/g。

[0155] 实施例 11

[0156] [含有苦涩味成分的各种饮食物的制造例]

[0157] 采用以下所示的组成,制造加入苦涩味成分粉末的各种饮食品。

[0158] 饴糖:

[0159] (组成) (重量部)

[0160] 粉末山梨糖醇 99.7

[0161] 香料 0.2

[0162] 苦涩味成分粉末 0.05

[0163] 山梨糖醇晶种 0.05

[0164] 全量 100.00

[0165] 糖果:

[0166] (组成) (重量部)

[0167] 砂糖 47.0

[0168] 糖稀 49.76

[0169] 香料 1.0

[0170] 水 2.0

[0171] 苦涩味成分粉末 0.24

[0172] 全量 100.00

[0173] 含片:

[0174] (组成) (重量部)

[0175] 阿拉伯胶 6.0

[0176] 葡萄糖 73.0

[0177] 苦涩味成分粉末 0.05

[0178] 磷酸氢二钾 0.2

[0179] 磷酸二氢钾 0.1

[0180] 乳糖 17.0

[0181] 香料 0.1

[0182]	硬脂酸镁	3.55
[0183]	全量	100.00
[0184]	口香糖：	
[0185]	（组成）	（重量部）
[0186]	胶基	20.0
[0187]	碳酸钙	2.0
[0188]	甜菊糖	0.1
[0189]	苦涩味成分粉末	0.05
[0190]	乳糖	76.85
[0191]	香料	1.0
[0192]	全量	100.00
[0193]	奶糖：	
[0194]	（组成）	（重量部）
[0195]	细砂糖	32.0
[0196]	糖稀	20.0
[0197]	奶粉	40.0
[0198]	硬化油	4.0
[0199]	食盐	0.6
[0200]	香料	0.02
[0201]	水	3.22
[0202]	苦涩味成分粉末	0.16
[0203]	全量	100.00
[0204]	果冻（咖啡果冻）：	
[0205]	（组成）	（重量部）
[0206]	细砂糖	15.0
[0207]	明胶	1.0
[0208]	咖啡提取物	5.0
[0209]	水	78.93
[0210]	苦涩味成分粉末	0.07
[0211]	全量	100.00
[0212]	冰激凌：	
[0213]	（组成）	（重量部）
[0214]	鲜奶油（45%脂肪）	33.8
[0215]	脱脂奶粉	11.0
[0216]	细砂糖	14.8
[0217]	加糖卵黄	0.3
[0218]	香草精	0.1
[0219]	水	39.93
[0220]	苦涩味成分粉末	0.07

[0221]	全量	100.00
[0222]	乳蛋糊布丁	
[0223]	(组成)	(重量部)
[0224]	牛奶	47.51
[0225]	鸡蛋	31.9
[0226]	上白糖	17.1
[0227]	水	3.4
[0228]	苦涩味成分粉末	0.09
[0229]	全量	100.00
[0230]	水羊羹：	
[0231]	(组成)	(重量部)
[0232]	红豆泥	24.8
[0233]	粉末琼脂	0.3
[0234]	食盐	0.1
[0235]	上白糖	24.9
[0236]	苦涩味成分	0.1
[0237]	水	49.8
[0238]	全量	100.00
[0239]	果汁：	
[0240]	(组成)	(重量部)
[0241]	冷冻浓缩温州柑橘汁	5.0
[0242]	果糖葡萄糖液糖	11.0
[0243]	枸橼酸	0.2
[0244]	L-抗坏血酸	0.02
[0245]	苦涩味成分粉末	0.05
[0246]	香料	0.2
[0247]	色素	0.1
[0248]	水	83.43
[0249]	全量	100.00
[0250]	碳酸饮料：	
[0251]	(组成)	(重量部)
[0252]	细砂糖	8.0
[0253]	浓缩柠檬汁	1.0
[0254]	L-抗坏血酸	0.10
[0255]	枸橼酸	0.09
[0256]	枸橼酸钠	0.05
[0257]	着色料	0.05
[0258]	香料	0.15
[0259]	碳酸水	90.55

[0260]	苦涩味成分粉末	0.01
[0261]	全量	100.00
[0262]	乳酸菌饮料：	
[0263]	（组成）	（重量部）
[0264]	乳固体成分 21%发酵乳	14.76
[0265]	果糖葡萄糖液糖	13.31
[0266]	果胶	0.5
[0267]	枸橼酸	0.08
[0268]	香料	0.15
[0269]	水	71.14
[0270]	苦涩味成分粉末	0.06
[0271]	全量	100.00
[0272]	咖啡饮料：	
[0273]	（组成）	（重量部）
[0274]	细砂糖	8.0
[0275]	脱脂奶粉	5.0
[0276]	焦糖	0.2
[0277]	咖啡提取物	2.0
[0278]	香料	0.1
[0279]	聚甘油脂肪酸酯	0.05
[0280]	食盐	0.05
[0281]	水	84.56
[0282]	苦涩味成分粉末	0.04
[0283]	全量	100.00
[0284]	含果汁酒精饮料	
[0285]	（组成）	（重量部）
[0286]	50%容量乙醇	32.0
[0287]	砂糖	8.4
[0288]	果汁	2.4
[0289]	苦涩味成分粉末	0.2
[0290]	精制水	57.0
[0291]	全量	100.00
[0292]	茶饮料：	
[0293]	（组成）	（重量部）
[0294]	绿茶提取物	2.0
[0295]	水	97.4
[0296]	苦涩味成分粉末	0.05
[0297]	维生素 C	0.01
[0298]	全量	100.00

[0299] 本发明在以发芽谷物（麦芽等）为原料的酒类・食品类的制造业特别有用，能够有助于该产业的快速发展。

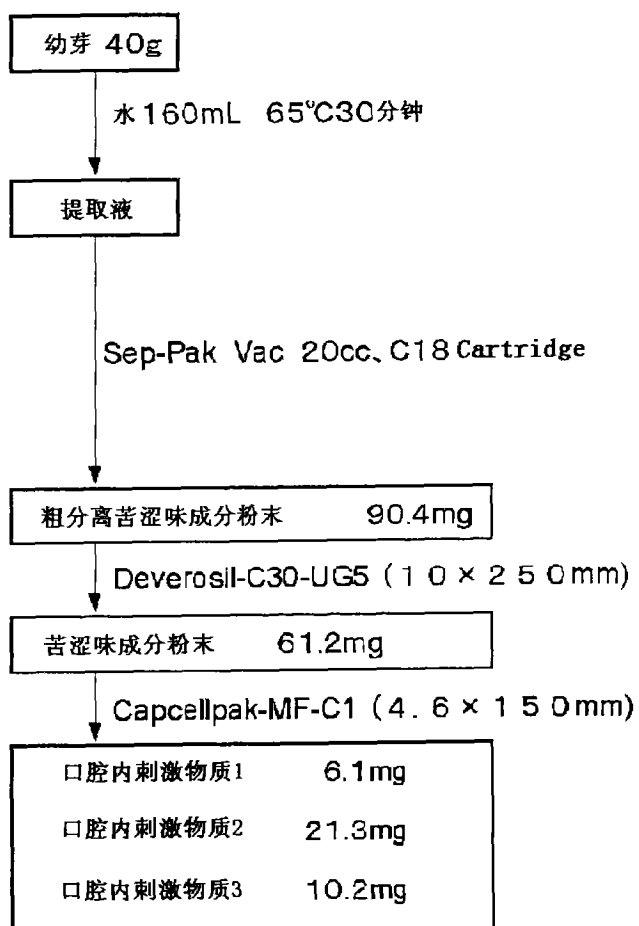


图 1

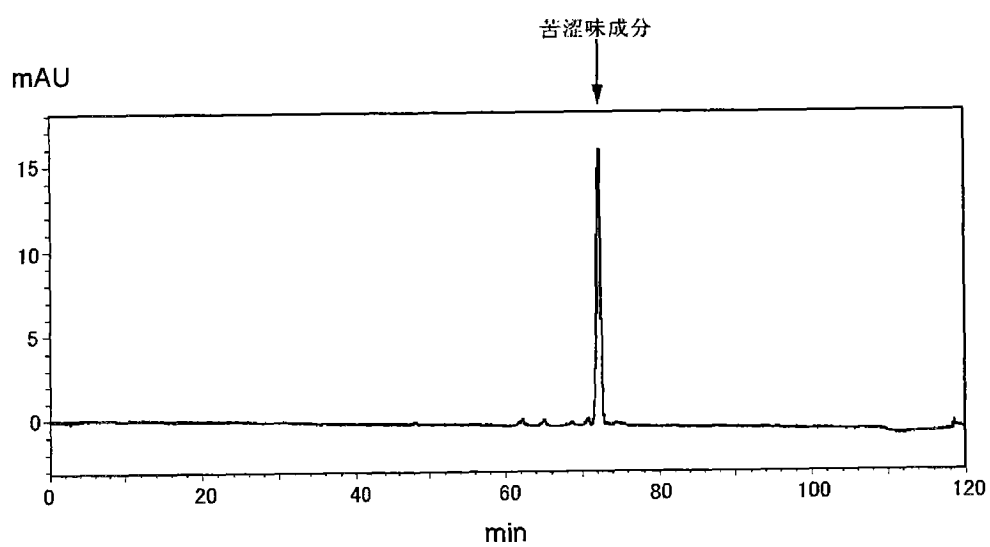


图 2

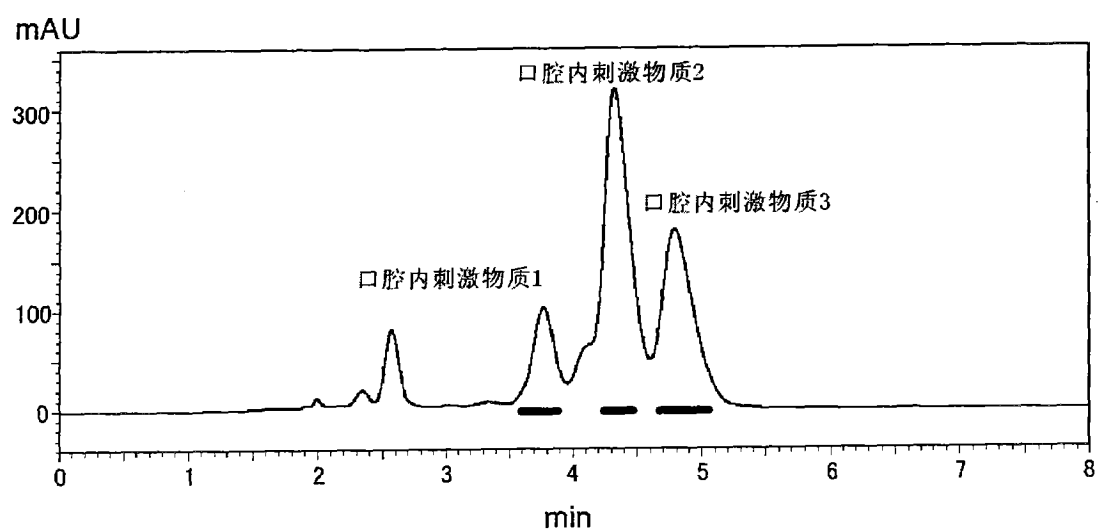


图 3

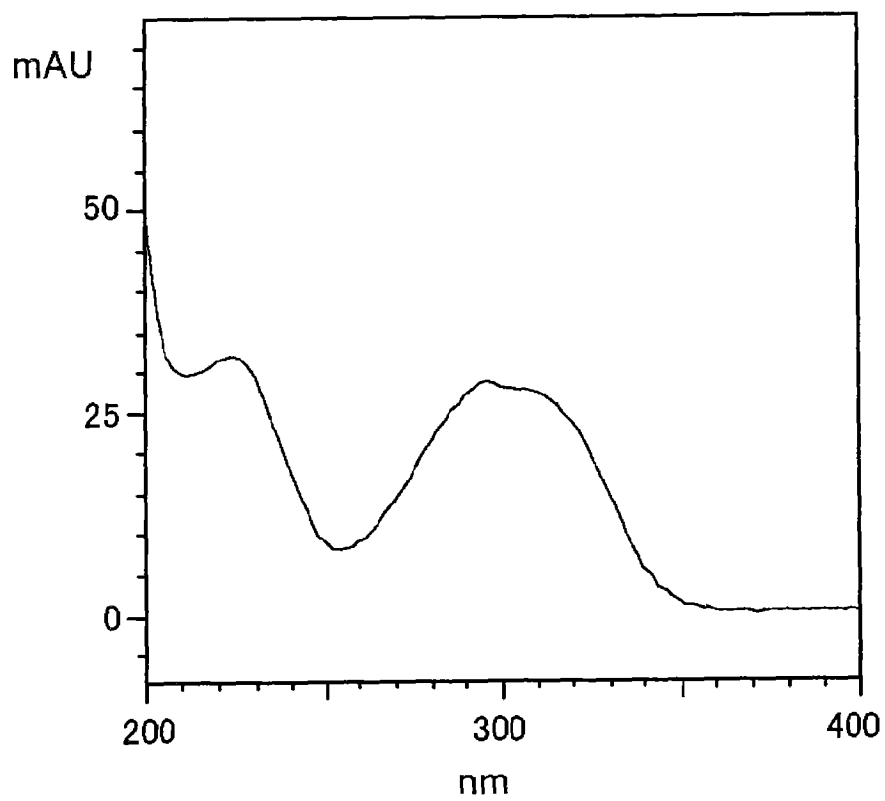


图 4

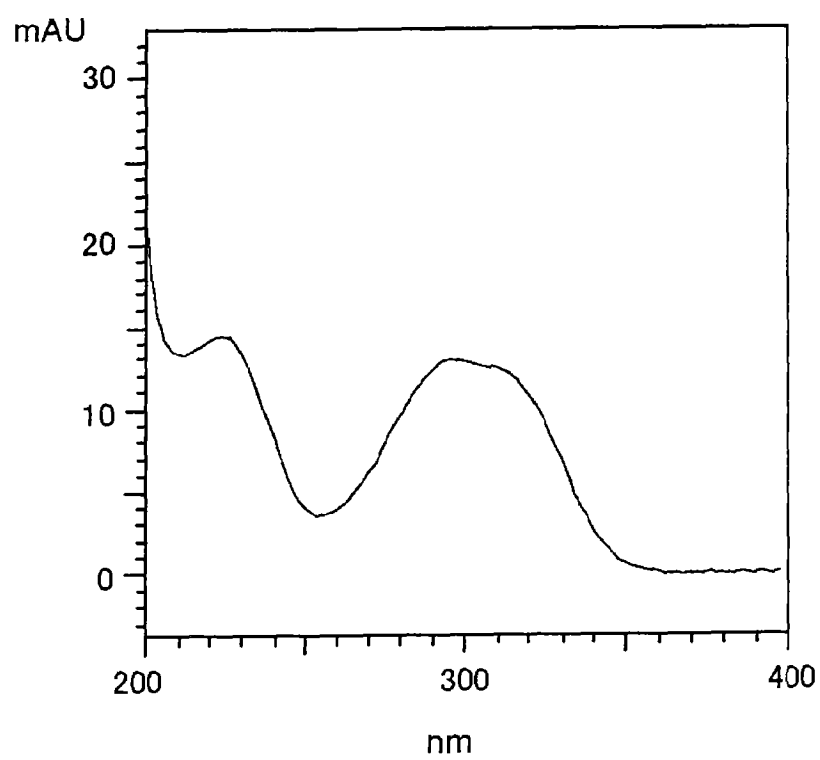


图 5

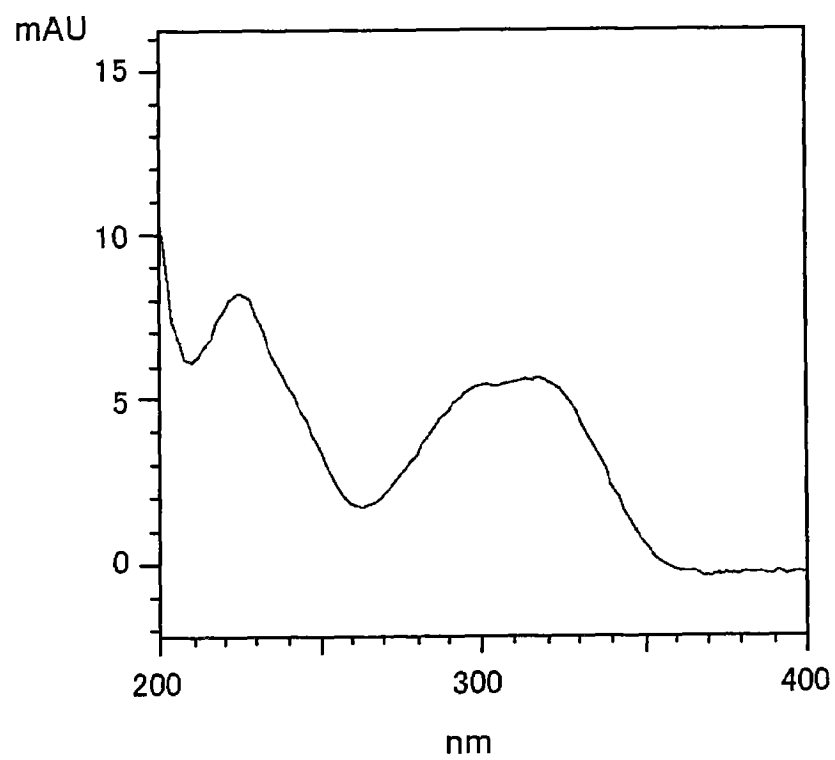


图 6

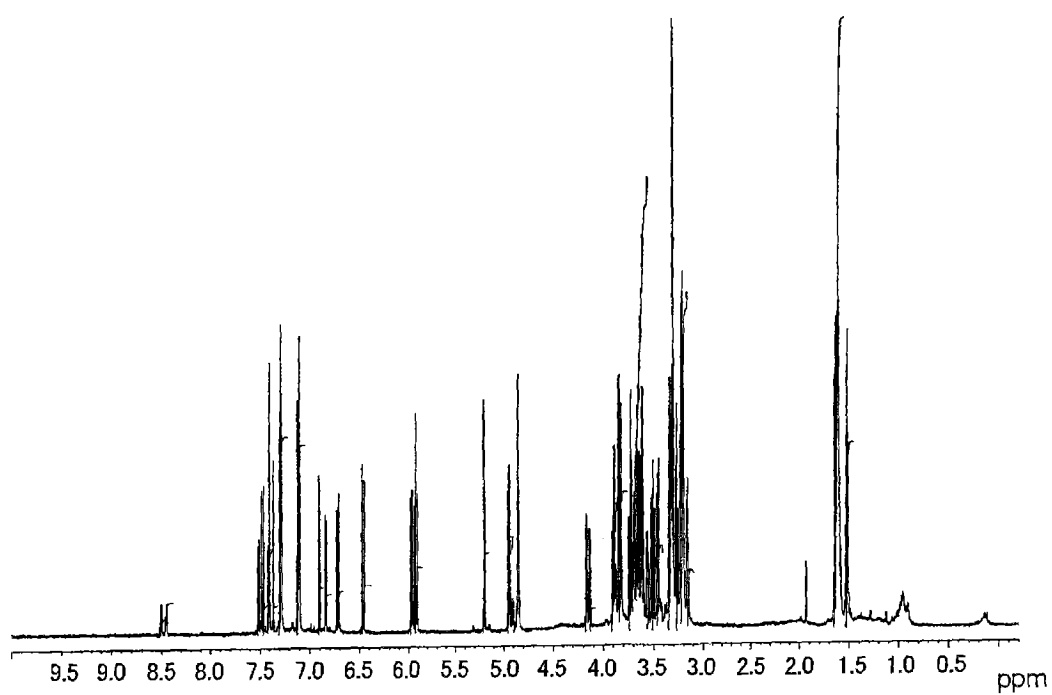


图 7

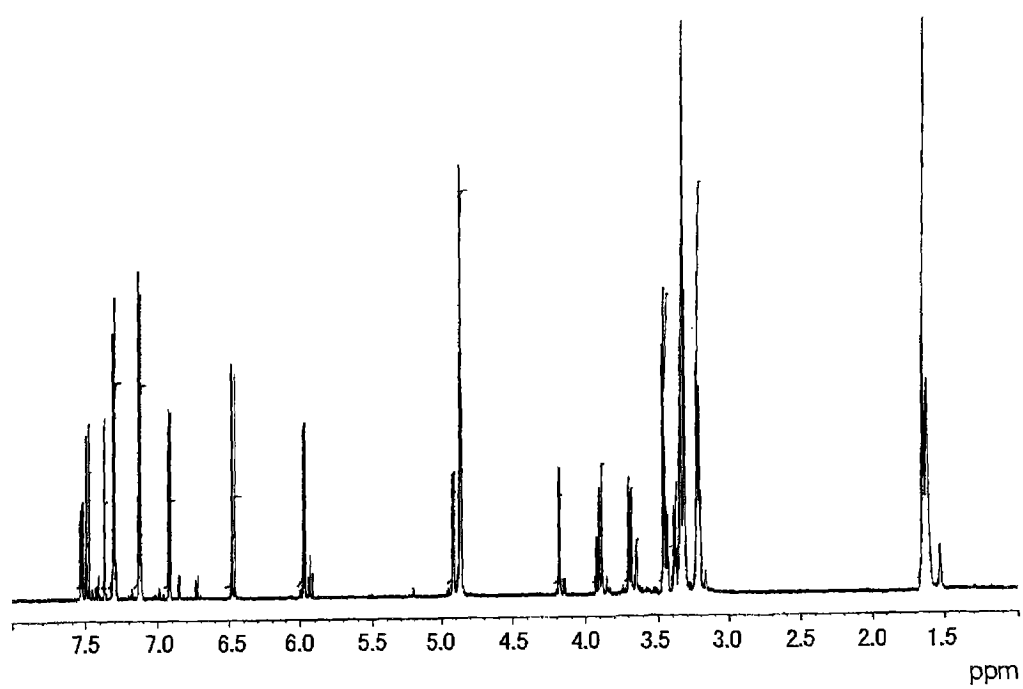


图 8

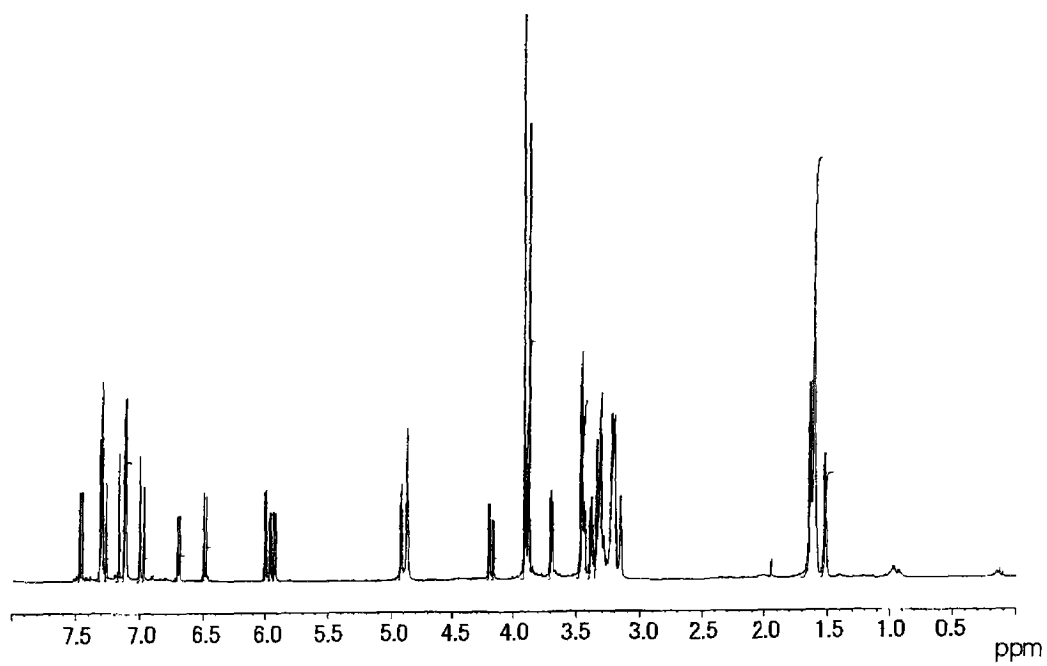


图 9

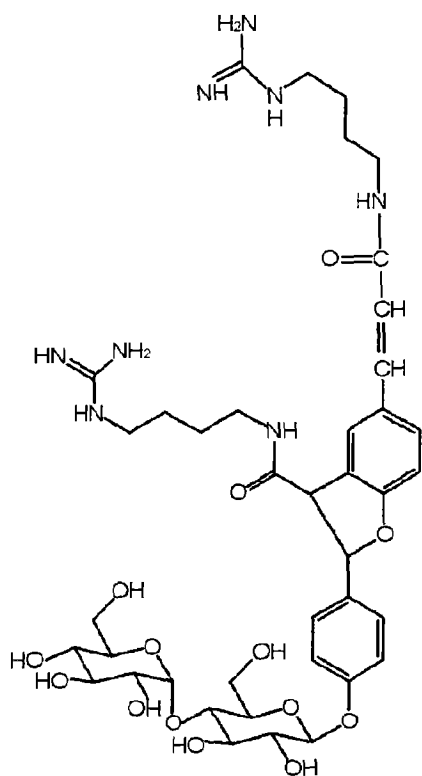


图 10

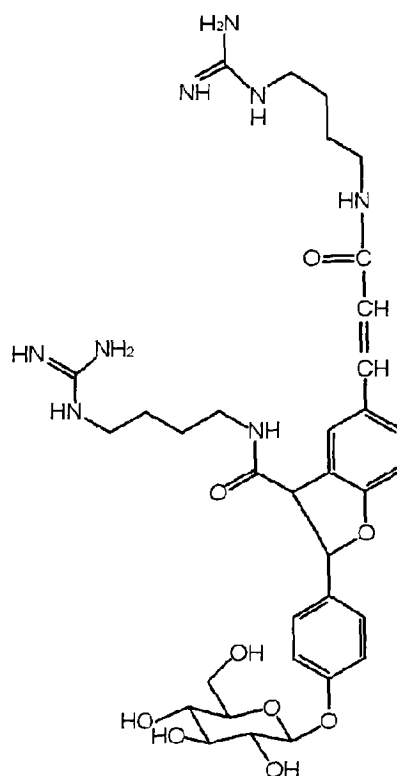


图 11

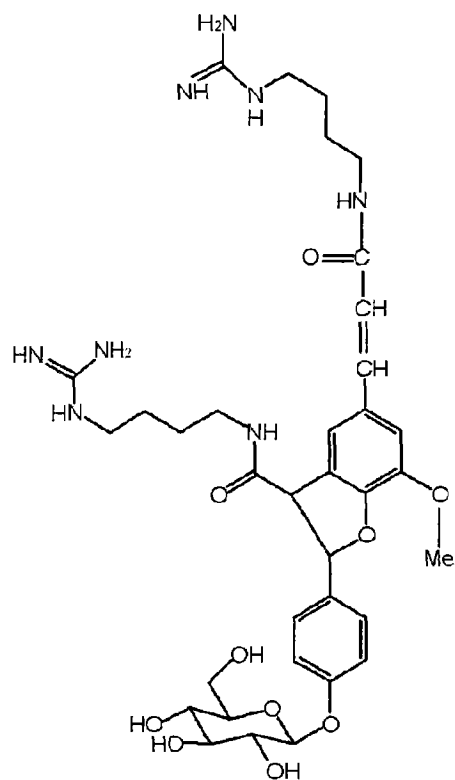


图 12

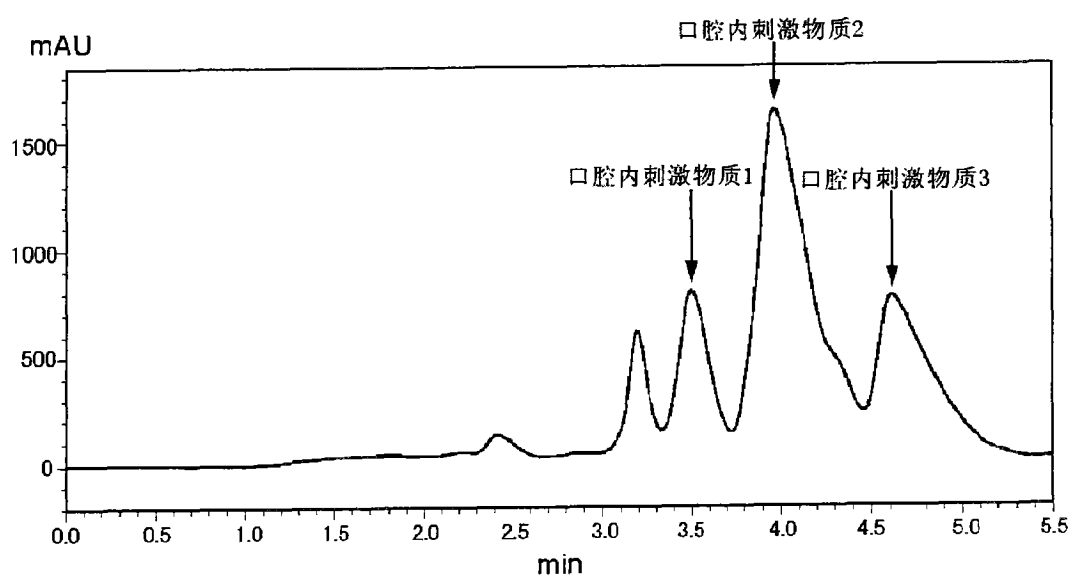


图 13

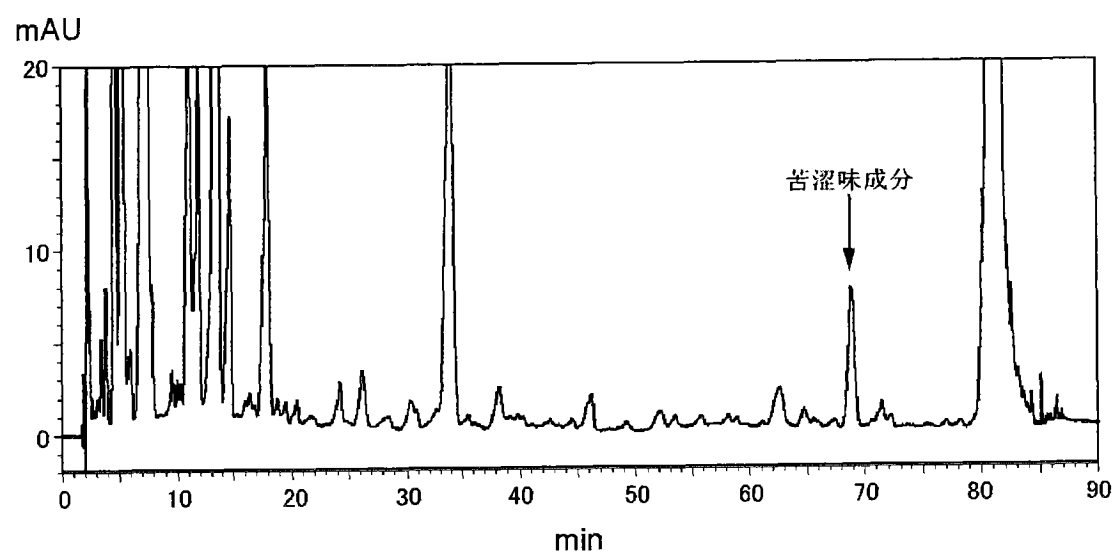


图 14

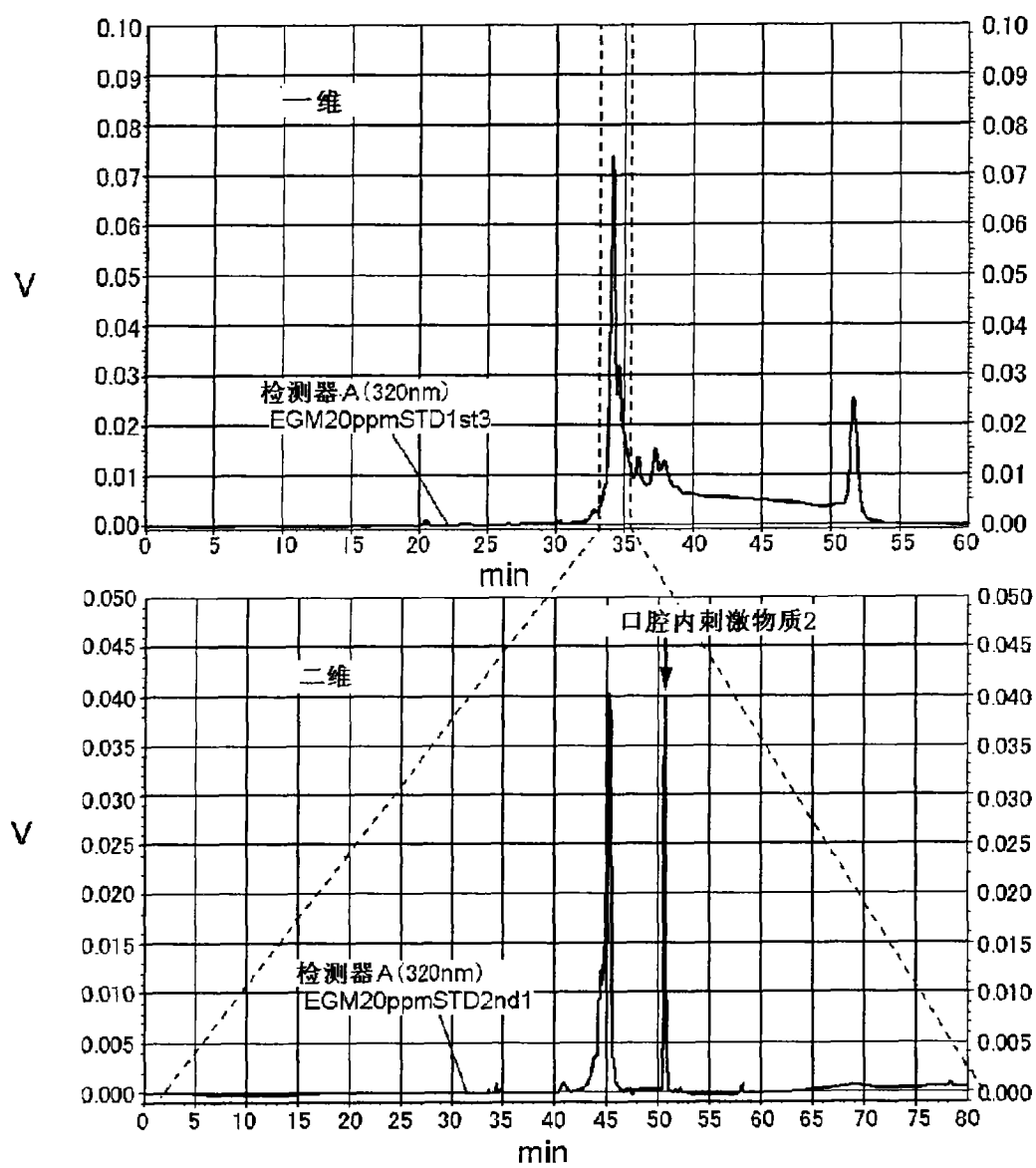


图 15

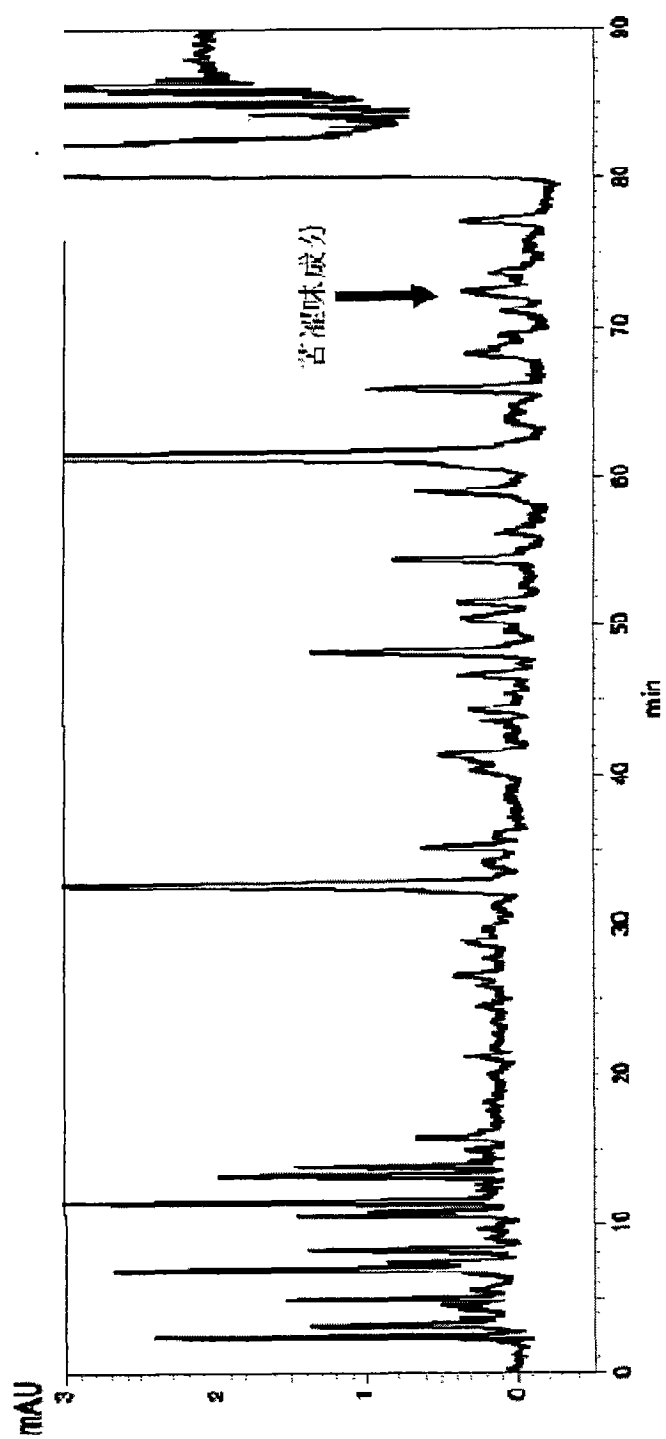


图 16