

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>  
A23B 7/155 A23F 5/40

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99101867.2

[45] 授权公告日 2002 年 12 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1096236C

[22] 申请日 1999.2.4 [21] 申请号 99101867.2

[30] 优先权

[32] 1998.2.4 [33] US [31] 09/018566

[73] 专利权人 雀巢制品公司

地址 瑞士沃韦

[72] 发明人 郑英 符小平 T·Y·沙尔卡斯

[56] 参考文献

EP207039 1986.12.30 A23L2/84

JP 特开昭 49-82590 1974.8.8 B01D53/14

审查员 李斌卫

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 含抗氧化剂体系的饮料和用抗氧化剂体系降低饮料中氧的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于立即可饮的饮料和饮料浓缩物的抗氧化剂体系。该抗氧化剂体系特别适用于咖啡饮料。该抗氧化剂体系由葡萄糖氧化酶、葡萄糖氧化酶基质、过氧化氢酶和无机除氧剂组成。该饮料具有改进的香气和味道。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种立即可饮的饮料、其包含抗氧化剂体系，该体系包含含有葡萄糖氧化酶、葡萄糖氧化酶基质以及过氧化氢酶的酶组合物以及无机除氧剂。
- 5 2. 根据权利要求1所述的饮料，其包含0.001%（重量）-0.1%（重量）的葡萄糖氧化酶。
3. 根据权利要求1或2所述的饮料，其包含0.005%（重量）-0.5%（重量）的葡萄糖氧化酶基质。
4. 根据权利要求1或2所述的饮料，其中的无机除氧剂是亚硫酸
- 10 盐。
5. 根据权利要求4所述的饮料，其包含0.001%（重量）-0.05%（重量）的亚硫酸盐。
6. 根据权利要求4所述的饮料，其中的亚硫酸盐是亚硫酸钠。
7. 根据权利要求5所述的饮料，其中的亚硫酸盐是亚硫酸钠。
- 15 8. 根据权利要求1或2所述的饮料，其是一种黑咖啡饮料。
9. 一种饮料浓缩物，其包含抗氧化剂体系，该体系包含含有葡萄糖氧化酶、葡萄糖氧化酶基质和过氧化氢酶的酶组合物，以及无机除氧剂。
10. 一种降低饮料中的氧的方法，该方法包括：向饮料中添加含葡萄糖氧化酶、葡萄糖氧化酶基质、过氧化氢酶以及无机除氧剂的抗氧化
- 20 剂体系；  
将饮料填装入容器；以及  
将容器密封。
11. 一种用于降低在含浸出干物质的饮料中的氧的方法，该方法包含：  
25 向浸取液体中添加含葡萄糖氧化酶、葡萄糖氧化酶基质、过氧化氢酶和无机除氧剂的抗氧化剂体系；  
利用该浸取液体从浸取底物中所得的浸出干物质形成一种饮料；  
将饮料填装入容器中；以及  
将容器密封。

## 含抗氧化剂体系的饮料和用抗氧化剂体系降低饮料中氧的方法

本发明涉及一种用于饮料的抗氧化剂体系；特别是用于立即可饮的  
5 饮料的抗氧化剂体系。本发明还涉及含抗氧化剂体系的饮料和饮料前  
体，以及涉及利用抗氧化剂体系除氧的方法。

很多饮料由于暴露于氧而受到有害影响。特别是对立即可饮的饮  
料；尤其是立即可饮的咖啡饮料。通过利用热水从经烘烤的和研磨的咖  
啡豆中浸取可溶咖啡干物质得到立即可饮的咖啡饮料。所得到的浸出物  
10 还可稀释到所需的浓度，通常含可溶咖啡干物质的重量约为1%。将各种  
添加剂加到经稀释的浸出物中，然后装入容器。再将容器密封并进行加  
压杀菌。还可实行某些中间步骤。例如，在形成稀释的浸出物之前，可  
以将其浓缩和干燥成粉末。当不在浸出场所将咖啡装容器时，通常是这  
样做的。

15 在此过程中，咖啡可能几次暴露于氧。例如，氧可以存在于用于从  
烘烤和研磨的咖啡豆中浸取可溶咖啡干物质的热水中。此外，在浸取或  
者在例如浓缩和干燥的后续处理过程中，咖啡也可能暴露于氧。此外，  
在填装时氧也可进入容器。不论在工艺过程的何处咖啡都会暴露于氧，  
现认为氧对咖啡饮料的味道和香气会产生不良影响。特别是，饮料失去  
20 其新鲜、纯正的味道和香气；而味道和香气又是新调咖啡的特色。其不  
良影响经常是形成苦、酸味道。

为了降低氧的影响，过去已经采取了各种措施。这些方法通常集中  
在防止氧的侵入。例如，日本专利申请6-141776公开了在惰性气体环  
境中利用脱氧水来浸取咖啡的研磨物。此外，包括将稀释的浸出物填装  
25 容器的所有后续步骤，都是在惰性气氛下进行的。该专利申请介绍所形  
成的产物具有很好的新鲜味道。所推荐的惰性气体是氮。这种技术的主  
要问题是成本问题。在氮气气氛中进行全部浸取和填装操作处理是很昂  
贵的。此外，对水脱氧不是理想的方法，并且不能将氧完全除去。

已尝试的另一种方法是在工艺过程中使用抗氧化剂。例如，美国专  
30 利5384143介绍了一种方法，其中咖啡浸出物快速地冷却到20℃以下，  
然后将选自异抗坏血酸、抗坏血酸以及其水溶性盐的抗氧化剂添加到冷  
却的浸出物中。然后将该浸出物在无氧的条件下装罐。这种技术比在惰

性气氛中进行全部加工处理要更便宜，但也存在一些问题。特别是，咖啡是一种很强的抗氧化剂，其比在食品中通常使用的抗氧化剂能更快地清除氧。因此，在这一专利中所介绍的抗氧化剂能除去一些氧，但它们还未强到足够防止咖啡清除所存在的大部分氧。因而，咖啡会受到某种程度的氧化损害。

已有的另一种方案是利用酶体系。例如，已经建议利用基于葡萄糖氧化酶和醇氧化酶的体系。然而由于受氧降解仍然发生，所以这些体系证明是不适宜的。此外，这些酶体系经常产生不希望有的过氧化氢。

因此，本发明的目的是提供一种抗氧化剂体系，其价格便宜，并且足够强地从本身就是抗氧化剂的饮料成分中除氧。

因此，本发明的一个方面，是对立即可饮的饮料提供抗氧化剂体系，该体系包含葡萄糖氧化酶、过氧化氢酶、葡萄糖氧化酶基质和无机除氧剂。

已惊人地发现，葡萄糖氧化酶、过氧化氢酶、葡萄糖氧化酶基质和无机除氧剂的组合是一种足够强的抗氧化剂，即很少的量就能足以抗衡是强抗氧化剂例如咖啡的饮料成分。由于只需少量，因此该体系是一种既价廉又有效的抗氧化剂。此外，该体系属食用类；特别是只需少量。

本发明的另一方面是提供一种含抗氧化剂体系的立即可饮的饮料，该体系包含葡萄糖氧化酶、过氧化氢酶、葡萄糖氧化酶基质和无机除氧剂。

该立即可饮的饮料最好是一种咖啡饮料，特别是黑咖啡饮料。该立即可饮的饮料可以是经加压杀菌。

本发明的再一个方面是提供一种含抗氧化剂体系的浓缩饮料，该体系包含葡萄糖氧化酶、过氧化氢酶、葡萄糖氧化酶基质以及无机除氧剂。

该无机除氧剂最好是亚硫酸盐；例如亚硫酸钠。

本发明的再一方面是一种用于降低饮料中氧的方法，该方法包含：

向饮料中添加一种包含葡萄糖氧化酶、过氧化氢酶、葡萄糖氧化酶基质和无机除氧剂的抗氧化剂体系；

将该饮料填充入容器；以及

将容器密封。

本发明的再一个方面是提供一种用于降低含浸出干物质的饮料中的氧的方法，该方法包含：

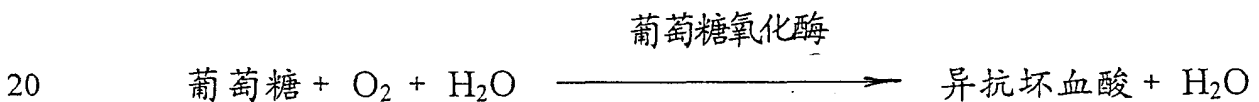
向浸取液体中添加一种包含葡萄糖氧化酶、过氧化氢酶、葡萄糖氧化酶基质和无机除氧剂的抗氧化剂体系；

- 5 利用该浸取液体从浸取底物中所得的浸出干物质形成饮料；  
将饮料填装入容器中；以及  
将容器密封。

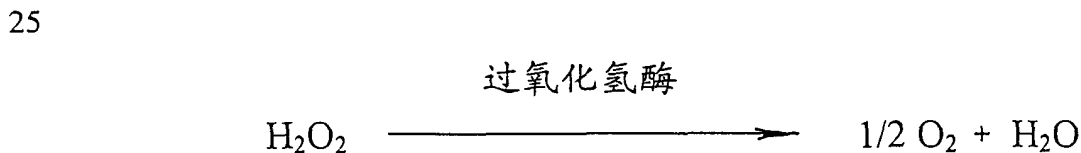
最好，在减少氧或无氧条件下将饮料填装入容器。此外，在将容器密封之前可以再加一定量的抗氧化剂体系到饮料中。

- 10 下面仅通过举例介绍本发明的一些实施方案。本发明提供一种用于从饮料和饮料浓缩物中除氧的抗氧化剂体系。该抗氧化剂体系例如可以在饮料加工过程中使用，可在饮料的前体例如饮料浓缩物中使用或者在立即可饮的饮料中使用。该抗氧化剂体系特别适合用于立即可饮的咖啡饮料，本文将主要对此进行介绍。然而，应认识到这样做是为使介绍简明，  
15 该抗氧化剂体系并不局限于这种应用。

该抗氧化剂体系包含葡萄糖氧化酶（EC 1.1.3.4）。根据如下的反应式，葡萄糖氧化酶催化氧化葡萄糖以形成异抗坏血酸：



该抗氧化剂体系还包含过氧化氢酶（EC 1.11.1.6）。过氧化氢酶则根据如下反应式使过氧化物催化降解：



- 30 葡萄糖氧化酶和过氧化氢酶最好以酶混合物的形式提供。一种适宜的酶混合物是由 Novo Nordisk AS of Novo Allé, 2880 Bagsvaerd, Denmark 销售的 Novozym<sup>®</sup> 358 酶制剂。这种酶制剂是由曲霉（*Aspergillus niger*）制备的，并且通常被认为是安全的。

抗氧化剂体系还包含葡萄糖氧化酶基质。其呈葡萄糖的形式。葡萄糖氧化酶基质可以是饮料本身的固有成分，也可以添加到饮料中，或者为这两种兼而有之。咖啡饮料情况下，一般将葡萄糖氧化酶基质添加到饮料混合物中，这是因为咖啡几乎不含或不含葡萄糖。然而，对于本来含葡萄糖的饮料，不再需要添加葡萄糖。

抗氧化剂体系还包含无机除氧剂。在无机除氧剂中，亚硫酸盐是特别有用的。适宜的亚硫酸盐包含：二氧化硫，亚硫酸钠、偏亚硫酸氢钠、无水亚硫酸氢钠、偏亚硫酸氢钾、无水亚硫酸氢钾以及这些制剂的混合物。亚硫酸钠是特别优选的。无机除氧剂除了进一步除氧外，还除去由葡萄糖氧化酶产生的过氧化氢。

抗氧化剂体系的使用量取决于需处理的物质以及存在的氧量。同样，在抗氧化剂体系中使用的各种成分的量也取决于需处理的物质和存在的氧量。此外，所使用的酶量取决于酶的活性。对于每一种应用场合这些量易于确定。

然而，通常所使用的葡萄糖氧化酶的量，按需处理的物质总重量计约小于0.5%。例如，按需处理的物质总重量计，所使用的葡萄糖氧化酶的量约为0.001% - 0.1%。对于咖啡饮料，按重量计数量范围约0.005%（重量） - 0.05%（重量）是特别优选的。葡萄糖氧化酶的活性最好约为1500 - 2500单位/毫升；例如约为2000单位/毫升。一单位的酶在25℃和pH为5.1时可催化形成1微摩尔H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。

通常使用的葡萄糖氧化酶基质的量，按需处理的物质的总重量计约少于1%。例如，按需处理的物质的总重量计，所使用的葡萄糖氧化酶的量优选为0.005% - 0.5%。对于咖啡饮料，特别优选的用量约为0.01%（重量） - 0.3%（重量）。例如约为0.05%（重量）。葡萄糖氧化酶基质可以存在于需处理的物质中，或者添加到该物质中，或者两者兼而有之。对于咖啡饮料，通常是添加葡萄糖氧化酶基质。对于必然经受热处理的饮料，使用的葡萄糖氧化酶基质的量最好保持在达到所需葡萄糖氧化酶基质活性所需的最小量。按这种方式，可以避免形成不希望的美拉德反应。

使用的无机除氧剂的量，按需处理的物质的总重量计通常约小于0.1%。例如，无机除氧剂的用量按需处理的物质的总重量计优选约为0.001% - 0.05%。对于咖啡饮料，优选的用量约为0.002%（重量）到0.03%（重

量)；例如约为 0.005% (重量)。此外，应当遵照有关食品中的无机除氧剂的最大剩余含量的各项管理要求。

5 如果使用过氧化氢酶，用量不是关键的。通常过氧化氢酶是以与葡萄糖氧化酶的混合物提供的，因此，过氧化氢酶含量由使用的葡萄糖氧化酶的量确定。

10 在处理饮料的过程中，可以在不同的地方使用抗氧化剂体系。例如对于咖啡和茶饮料，可以将抗氧化剂体系添加到要用来从咖啡或茶中浸取可溶性干物质的水中。按照这种方式，用于浸取的水可经有效地除氧。然而，由于葡萄糖氧化酶在约 60 °C 以上的温度下会变性，故应当在加热浸取水以前进行处理。

15 抗氧化剂体系也可以添加到在浸取之后得到的浸出物中。在添加抗氧化剂体系的酶时，浸出物的温度应当低于约 60 °C。在浸出物已除氧后，该浸出物可以在例如浓缩或干燥或两者兼而有之的过程中进行热处理。对无机除氧剂则在 60 °C 以上的温度下可持续操作。当然，为了得到最好的效果，应当在降低氧或无氧条件下进行所有进一步的浸出物处理。可以  
20 采用现有技术中已提出的各种技术。按照这种方式，可以得到含有抗氧化剂体系和低氧含量的饮料、饮料浓缩物或饮料粉末。

还可以在饮料填装入容器之前添加抗氧化剂体系。在添加抗氧化剂体系的酶时，饮料温度应当低于约 60 °C。在饮料已经除氧后，可以按通常的方式将饮料加压杀菌。为了得到最好的效果，可以在降低氧或无氧的条件下进行其后的饮料填装入容器的操作。可以采用现有技术中已提出的各种技术。得到的饮料所含溶解的氧最好低于约 1ppm，更好是溶解的氧低于约 0.5ppm。

25 抗氧化剂体系可以与任何类型的饮料组合使用，例如与茶饮料、咖啡饮料、巧克力饮料、麦芽饮料等组合使用。然而，该体系特别适合用于咖啡饮料，这是由于该体系能够与咖啡的强抗氧化剂作用相抗衡。特别适宜得到纯净、新鲜味道和香气的黑咖啡饮料。按可溶咖啡干物质的重量计，这些饮料通常约含 0.5 - 1.5%。还可以含甜味剂。

下面介绍几个具体实例，以便进一步说明本发明。

### 30 实例 1

制备三种饮料并标准化，以包含约 8ppm 的溶解氧。第一种饮料(饮料 1)是新调的咖啡，含 1% (重量)的可溶性咖啡干物质。第二种饮

料（饮料 2）是由市售的速溶咖啡制备的，含 1%（重量）的可溶咖啡干物质。第三种饮料（饮料 3）是新调的咖啡，含 1%（重量）的可溶性咖啡粒子、0.1%（重量）的 Novozym<sup>®</sup> 358 酶制剂、0.1%（重量）的葡萄糖和 0.008%（重量）的亚硫酸钠。将这些饮料装在敞口的可进入空气的容器中，按照一定的时间间隔测定溶解氧的浓度。

结果如下：

时间 (分)	溶解的 O <sub>2</sub> (ppm) 饮料 1	溶解的 O <sub>2</sub> (ppm) 饮料 2	溶解的 O <sub>2</sub> (ppm) 饮料 3
0	8	8	8
5	4.7	7.5	2
10	4.3	7.0	0.4
15	4.1	6.6	0.5
20	3.9	6.4	0.5
25	3.6	6.1	0.5
30	3.4	6.0	0.5
35	3.3	6.0	0.5
40	3.2	5.9	0.5
45	3.1	5.9	0.5
50	3.0	5.9	0.5
55	3.0	5.9	0.5
60	3.0	5.9	0.5

该结果表明，在饮料 3 中的抗氧化剂体系比新调的和速溶咖啡能更快地除去溶解的氧。因此，该抗氧化剂体系能足以与咖啡竞争氧；所以保护咖啡不受氧损害。

#### 实例 2

制备含咖啡干物质的罐。所有罐均约含 1%（重量）咖啡干物质，约 5%（重量）糖、约 0.065%（重量）碳酸氢钠，以及 0.01%（重量）赖氨酸。所有罐均在相同的条件下填装和密封。在填装过程中，每罐所装内容物均暴露于空气。

某些罐（“测试罐”）还包含由 0.1%（重量）的葡萄糖、0.01%（重量）Novozym<sup>®</sup> 358 酶制剂和 0.005%（重量）亚硫酸钠组成的抗氧化体系。其它罐作为对照物（“对照罐”）。

- 5 在 1 小时之后，由每组中的 1 个罐打开，测定溶解的氧。然后每组中其余各罐进行加压杀菌并使之冷却。在 12 天之后，将每组中的一个罐打开，并由感官评定员来分析试样的味道和香气。

组	时间(小时)	溶解的 O <sub>2</sub> (ppm)	香气和味道
测试	1	0.9	带烘烤特征，新鲜、纯正味道和香气，酸味少
对照	1	6.8	存在酸味特征，紫红色，味淡

测试组中的饮料具有较少的溶解氧，大为改进味道和香气。

- 10 将每组未开封的罐在室温下存储 10 个星期，然后打开。测定 pH 值。对照罐中的饮料的 pH 值约为 5.5，而测试罐中的饮料的 pH 值约为 5.7。感官评定员分析测试罐中的饮料的香气和味道，并已查明该饮料具有新鲜纯正的味道和香气。

### 实例 3

- 15 将经烘烤和研磨的咖啡放入浸取装置中。所处状态为非无氧的状态。然后在约 25 - 40 °C 的温度下利用三种不同类型的去离子水中的一种浸取该咖啡。第一种类型即类型 A 为未经处理的去离子水。第二种类型即类型 1 为用含 0.05%（重量）葡萄糖、0.01%（重量）Novozym<sup>®</sup> 358 酶制剂及 0.005%（重量）亚硫酸钠的除氧剂体系处理的去离子水。第三
- 20 种类型即类型 2 为用含 0.05%（重量）葡萄糖、0.1%（重量）Novozym<sup>®</sup> 358 酶制剂、0.005%（重量）亚硫酸钠的除氧剂体系处理的去离子水。测定每种类型去离子水中和每种浸出物中溶解的氧含量。

- 25 用糖溶液稀释所得到的每种浸出物，形成约含 1%（重量）咖啡固形物的咖啡饮料。然后将每种饮料填充入各罐并将罐密封。将每种饮料一个罐打开，测定饮料中溶解的氧含量。将其余的罐进行加压杀菌。

水类型	在浸取水中的 O <sub>2</sub> 浓度(ppm)	在浸出物中的 O <sub>2</sub> 浓度(ppm)	在饮料中的 O <sub>2</sub> 浓度(ppm)
A	7.79	2.54	0.81
1	2.96	0.86	0.08
2	0.04	0.15	0.07

结果表明，浸取液体中氧含量的降低使在最终饮料中的氧含量大为降低，尽管在非无氧的条件下制备饮料。

- 5 在室温下将每组未经打开的罐存放 10 个星期，然后打开。由感官评定员分析在罐中的饮料的香气和味道。使用类型 1 和 2 的水制备的饮料具有新鲜纯正的味道和香气。利用类型 A 的水制备的饮料具有不能令人满意的味道和香气。