NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **300404** (13) B1

(51) Int Cl[6] A 23 L 2/52, 2/56

Patentstyret

(21) Søknadsnr	901068	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	07.03.90		
(24) Løpedag	07.03.90	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	10.09.90	(30) Prioritet	08.03.89, US, 320684
(45) Meddelt dato	26.05.97		

(73) Patenthaver Pfizer Inc, 235 East 42nd Street, New York, NY 10017-5755, US
(72) Oppfinner Raymond Charles Glowaky, Niantic, CT, US
Constantine Sklavounos, Waterford, CT, US
Anibal Torres, Waterford, CT, US
(74) Fullmektig Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, 0104 OSLO

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for å forhindre utvikling av lukt i karboniserte drikker**

(56) Anførte publikasjoner US 4411925
CRC Handbook of Food Additives, 2dre utg., utgiver Thomas E. Furia, Chemical Rubber Co., Cleveland, 1972, s.271,285-294

(57) Sammendrag

Smaken hos drikker som har en pH-verdi under 4,0 og som er kunstig søtet med alitam, stabiliseres med å tilsette drikken edetinsyre eller et salt derav som er godkjent for næringsmidler.

Foreliggende oppfinnelse befatter seg med alitam-søtede drikker, spesielt karboniserte drikker, med en pH-verdi under 4,0, i hvilke utvikling av lukt unngås eller reduseres ved tilsetning av edetinsyre eller et næringsmiddelgodkjent, kationisk salt derav til drikken. Oppfinnelsen tilveiebringer således en fremgangsmåte for å hindre eller redusere den temperatur/tidsavhengige utvikling av lukt i en karbonisert drikk med en pH-verdi mindre enn 4,0 og som er søtet med alitam eller et syreaddisjonssalt eller kationisk salt derav som er godkjent i næringsmidler.

Alitam er det generiske navnet som er gitt 3-(L-aspartyl-D-alaninamido)-2,2,4,4-tetrametylthietan), et kunstig søtningsmiddel som tidligere er beskrevet i US-patent 4 411 925. På området kunstig søtede drikker er bibehold av søthet og av den opprinnelige smak og lukt ved lagring av største betydning. Forbrukeren utvikler en preferanse for den spesielle smaken ved en spesiell drikk, og vil ofte finne en hvilken som helst merkbar avvikelse fra denne smaken uakseptabel. Alitam tilfredsstiller det første av disse kriteriene, bibehold av søthet, meget godt. Vi har imidlertid nå anvendt en meget følsom "pass/fail"-smakspaneltest som viser at hos visse sure drikker av den kommersielle type (med en pH-verdi under 4) som er søtet med alitam, foreligger en temperatur/tidsavhengig utvikling av en bismak, som viser seg ved lukt etter lagring (generelt ved forhøyede temperatur for å akselerere virkningen av normale lagringsbetingelser). Mens en slik utvikling av bismak og lukt ikke er funnet for alle sure, alitam-søtede drikker, er den funnet i noen alitam-søtede, karboniserte drikker med sitrussmak, og med spesielt høy frekvens i alitam-søtede, karamell-farvede drikker.

Luktens natur er ikke kjent. Dette på tross av utstrakte forsøk på å påvise og identifisere materialer som er ansvarlige for den, ved anvendelse av de mest følsomme, moderne analytiske metoder. Forsøkene har tydet på at lukten i det minste delvis er forbundet med karamellfarvebestanddeler, og mer forskjellige, organiske syrer (spesielt de som er forbundet med frukt). Bortsett

fra total omformulering med påfølgende forandringer i utseende eller smak som generelt ville være uakseptabelt for foreliggende forbrukerpreferanser, var det imidlertid ingen opplagt måte å hindre utvikling av lukt i disse spesielle, alitam-søtede drikkene på.

Heldigvis er det nå funnet at utviklingen av lukt i disse drikkene generelt kan unngås eller i det vesentlige reduseres (dvs. en hvilken som helst merkbar forandring i lukt under lagring som er forbundet med det alitam som anvendes som søtningsmiddel, kan overvinnes fullstendig eller delvis) ved å fremstille drikken med edetinsyre eller et kationisk salt derav som er akseptabel i næringsmidler. Bare en enkelt, kommersiell, karbonisert drikk ble funnet som, når den ble søtet med alitam, ikke ble stabilisert mot utvikling av lukt med EDTA (eksempel 2, drikk I). Denne drikken ble funnet å inneholde en uvanlig stor mengde jern, og når jern med hensikt ble tilsatt til en lignende drikk i et separat forsøk (eksempel 4), ble det observert at EDTA ikke på lignende måte kunne hindre utvikling av lukt. Denne observasjonen kan tolkes som bevis på at stabilisering med EDTA omfatter enkel chelatering av jern. I motsetning til hva som kunne ventes ved en enkel chelateringsmekanisme, reverserte imidlertid ikke en tilsvarende økning av EDTA-mengden denne effekten (eksempel 2).

I tilfeller der uvanlig høye jernmengder fører til utvikling av lukt i karboniserte drikker, vil bruk av EDTA i forbindelse med reduserte jernmengder overvinne problemet uten signifikant innvirkning på drikkens forbruker-aksepterte smak.

Edetinsyre er tidligere brukt i visse drikker som et sekvestreringsmiddel. Edetinsyre er f.eks. brukt i øl for å hindre "overstrømming" eller "heftighet" forårsaket av spormetaller, for å eliminere den astringerende smaken hos øl som er behandlet med zinksalter og for å hindre "kuldeuklarhet" ved motvirkning av den inhiberende virkningen av kobber på proteolytiske enzymer, og i melk for å fjerne lukt forårsaket av spor av kobber, og for å regulere varmekoagulering av melk som anvendes ved fremstilling av konfekt. Se CRC Handbook of Food Additives, 2. utg., volum I, T.E. Furia, utgiver, CRC Press, Inc., Cleveland, 1972, sider 285-287. Det er meget tvilsomt om edetinsyre i forbindelse med fore-

liggende oppfinnelse bare virker som sekvestreringsmiddel, siden hverken citrat eller fosfat, som også er sekvestreringsmidler og som vanligvis finnes i karboniserte drikker, er effektive for å unngå utvikling av bismak forbundet med bruk av alitam som et kunstig søtningsmiddel.

Fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse er karakterisert ved at det i drikken innblandes 10-50 ppm av edetinsyre eller et kationisk salt derav som er godkjent i næringsmidler.

Oppfinnelsen har spesiell verdi når alitam innblandes i drikken i sin amfotære form, og edetinsyren for å lette oppløsningen innblandes i drikken i form av sitt dinatriumsalt eller kalsiumdinatriumsalt.

Foreliggende fremgangsmåte anvendes fortrinnsvis i karboniserte drikker, spesielt slike som har sitrussmak, eller som har karamell-farve og cola-smak.

Foreliggende oppfinnelse er lett å utføre. Alitam-søtede drikker som ellers ville utvikle lukt ved lagring, sammensettes ganske enkelt ved å anvende edetinsyre eller fortrinnsvis, for å lette oppløsningen, et kationisk salt derav som er godkjent i næringsmidler, i en mengde i området på 10-50 deler pr. million.

Edetinsyre er det hovednavn som er gitt av Merck Index, 10. utg., monografinr. 3490, Merck & Co. Inc., Rahway, NJ, 1983, s. 508 på aminosyren med formelen

$$(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2 \quad ,$$

også kjent som etylendiamintetraeddiksyre eller EDTA. Edetinsyre og dens salter, f.eks. kalsiumdinatriumedetat, dinatriumedetat, trinatriumedetat og dikaliumedetatdihydrat er velkjente som sekvestrerings- (chelaterings-) midler og er generelt kommersielt tilgjengelig i en renhet som er egnet for bruk som et næringsmiddeladditiv.

EKSEMPEL 1

Hindring av lukt i kommersielle, karboniserte diettdrikker som er søtet med alitam

Kommersielle, karboniserte drikker ble kjøpt i den lokale kolonialforretning. Disse ble overført til glasskolber, idet alitam ble tilsatt til halvparten av kolbene i en mengde på 45 deler pr. million, og disse prøvene ble så lagret uforstyrret i 37°C inkubatorer inntil den fastsatte vurdering.

Ved den passende testtiden ble prøver "med alitam" og "uten alitam" fjernet fra inkubatorene, avkjølt til ca. 5°C og vurdert organoleptisk (lukt) på forskjeller i smak.

Ved vurderingen ble trenede paneldeltakere underkastet en triangeldifferansetest med tvangsvalg som beskrevet i "Manual on Sensory Testing Methods" ASTM Publication 434, 1968, sidene 24-29. Antallet korrekte identifikasjoner som var nødvendig for 95% signifikans ble tatt fra den ovenstående ASTM-publikasjonen, tabell 5, side 68. Vanligvis ble det anvendt 12 paneldeltakere, hvor det således var nødvendig med 8 eller flere korrekte identifikasjoner av den odde prøven for en "feile"-bedømmelse, hvilket indikerer en statistisk merkbar smaksforskjell som kunne tilbakeføres til alitam.

Dersom det var påvist en statistisk signifikant smaksforskjell, ble testen gjentatt med 16 deler pr. million dinatrium-edetat tilsatt til alle prøver før inkubering ved 37°C.

Tabell 1 oppsummerer merkeingrediensene for forskjellige, kommersielle, karboniserte diettdrikker som anvendes i foreliggende undersøkelser.

Tabell 2 beskriver resultatene av EDTA-behandling av en rekke karboniserte drikker. I hvert tilfelle hvor det ble observert en smaksforskjell, ble EDTA funnet å hindre utviklingen av lukt i drikken.

TABELL 1

Merkeingredienser for forskjellige, karboniserte, diettdrikker

Drikk: (se tekst)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Karbonisert vann	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Karamellfarve	x	x	x	x						x
Aspartam	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Natriumsakkarin				x						
Fosforsyre	x	x	x							
Mononatriumfosfat			x							
Kaliumbenzoat	x	x			x	x	x			
Natriumbenzoat			x	x				x	x	x
Kaliumsorbat						x		x		
Sitronsyre	x	x			x	x	x	x	x	
Natriumcitrat				x					x	
Kaliumcitrat							x			
Kaffein	x	x	x							
Naturlige smaksstoffer	x	x	x	x		x	x	x	x	x
Sitrussaft					x					
Sitrusolje					x					
Appelsin									x	
Kunstige smaksstoffer										x
Konsentrert appelsinsaft						x		x		
Blandet, konsentrert fruktsaft							x		x	
Melkesyre			x							
Eplesyre				x				x	x	x
BHA							x			
Erythorbinsyre					x					
Ascorbinsyre					x	x	x	x	x	
Niacinamid					x					
D-kalsiumpantothenat					x					
Pyridoksinhydroklorid					x					
Biotin					x					
Cyanokobalamin					x					
Polyetylenglykol			x							
Glycerolabietat					x			x		
Bromert, vegetabilsk olje					x	x	x			
Modifisert næringsmiddelstivelse								x	x	
Glycerolester av treharpiks						x	x		x	
Johannesbrødtrebønnegummi						x		x		
Gummi arabicum							x	x	x	
Sitruspektin							x			
Salt							x			
Gul #6						x				
Gul #5						x	x			
Kunstig farge							x	x	x	

Tabell 2

Hindring av lukt i alitam-søtede, karboniserte drikker med edetinsyre

Diettdrikk[a]	pH	EDTA[b]	Triangeltest[c]
Cola A	3,1	Ja	Feilet
		Nei	Godtatt
Cola B	3,1	Nei	Feilet
		Ja	Godtatt
Smakstilsatt Cola C	3,0	Nei	Feilet
		Ja	Godtatt
Ingefærøl D	3,5	Nei	Feilet
Grapefrukt E	3,1	Nei	Feilet
		Ja	Godtatt
Appelsin F	3,3	Nei	Feilet
		Ja	Godtatt
Mandarinappelsin G	3,3	Nei	Feilet
Rotøl ("root beer") J	4,2	Nei	Feilet

a Se tabell 1 for merket innhold.

b EDTA (dinatriumform) brukt i en mengde på 16 deler pr. million.

c Vurdering av drikker som er inkubert i 6 uker ved 37°C med og uten alitam. Triangeldifferansetestresultater på 8 eller flere korrekte av 12 paneldeltakere for "feile"-bedømmelse.

EKSEMPEL 2

Virkning av jernmengder på utvikling av lukt

Tre kommersielle diettappelsinsodavann ble testet som beskrevet i eksempel 1. Etter 6 uker ved 37°C utviklet alle en merkbar forandring i smak som kunne tilbakeføres til alitam, som vist i tabell 3. For sortene F og H stabiliserte tilsetning av EDTA smaken på testdrikkene. Sorten I med en høy løselig jernmengde passerte imidlertid ikke testen selv etter tilsetning av EDTA (opp til 50 deler pr. million).

Tabell 3

Bismak i karboniserte drikker med appelsinsmak og med edetinsmak

Diettdrikk[a]	pH	EDTA[b]	Jernmengde[c]	Triangelvurdering[d]
Appelsin F	3,3	Nei	0,22 ppm	Feilet
		Ja	0,22 ppm	Godtatt
Appelsin H	3,2	Nei	0,12 ppm	Feilet
		Ja	0,12 ppm	Godtatt
Appelsin I	3,3	Nei	0,51 ppm	Feilet
		Ja	0,51 ppm	Feilet

c Se tabell 1 for merkeingredienser

b EDTA (dinatriumform) bruk i en mengde på 16 deler pr. million.

c Målt ved induktivt koblet plasma.

d Vurdering av drikker som er inkubert 6 uker ved 37°C med og uten alitam. Triangeldifferansetestresultater som er større enn 8 korrekte av 12 paneldeltakere for "feile"-bedømmelse.

EKSEMPEL 3

Effekt av pH på utvikling av lukt

pH for kommersielle diettcolaer A og B (se eksempel 1 for merket innhold) som utviklet en merkbar smaksforandring med alitam (se eksempel 1), ble justert fra 3,1 til 4,5 med natriumhydroksyd. Til halvparten av prøvene ble alitam tilsatt (45 ppm). Etter inkubering i 4 uker ved 37°C kunne det ikke påvises noen smaksforskjell mellom prøvene "med alitam" og "uten alitam".

pH i kommersielt rotøl G (se eksempel 1 for merkede innhold) som ikke utviklet en merkbar smaksforandring med alitam (se eksempel 1), ble justert fra 4,2 til 3,0 med sitronsyre. Til halve prøven ble alitam tilsatt (45 ppm). Etter inkubering i 4 uker ved 37°C var en merkbar smaksforskjell påvisbar mellom prøvene "med alitam" og "uten alitam".

EKSEMPEL 4

Effekten av jern på EDTA-stabilisering av smak i en kommersiell appelsinbrus

En kommersiell sats av diettappelsinbrus I (se eksempel 1 for merkede innhold) ble funnet å inneholde 0,1 ppm jern, målt ved induktivt koblet plasma. Til prøver uten tilsetning (negativ kontroll), med 30 ppm dinatrium-EDTA og med 30 ppm dinatrium-EDTA pluss 0,3 ppm jern ($FeCl_3$ ble brukt) ble halvparten tilsatt alitam (45 ppm). Etter inkubering ved 37°C ble det utført organoleptiske vurderinger som beskrevet i eksempel 1. Resultatene fremgår av tabell 4, og denne viser at EDTA stabiliserte smaken til testdrikken i 3 uker. Ingen stabilisering forekom i den drikk som var tilsatt ytterligere jern.

Tabell 4

EDTA (ppm)	Tilsatt Fe (ppm)	Triangelvurdering 3 uker	6 uker
intet	intet	Feilet	Feilet
30	intet	Godtatt	Feilet
30	0,3	Feilet	Feilet

Mens utviklingen av lukt ikke helt ble hindret i denne sats av appelsinbrus, viser det faktum at drikken ble godtatt etter tre ukers lagring ved 37°C at EDTA ikke desto mindre reduserte utviklingen av lukt.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for å hindre eller redusere den temperatur/-tids-avhengige utvikling av lukt i en karbonisert drikk med en pH-verdi mindre enn 4,0 og som er søtet med alitam eller et syre-addisjonssalt eller kationisk salt derav som er godkjent i næringsmidler, k a r a k t e r i s e r t v e d at det i drikken innblandes 10-50 ppm av edetinsyre eller et kationisk salt derav som er godkjent i næringsmidler.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at alitam innblandes i drikken i sin amfotære form.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at edetinsyren innblandes i drikken i form av sitt dinatriumsalt eller kalsiumdinatriumsalt.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, 2 eller 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at drikken har karamell-farve og cola-smak.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, 2 eller 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at drikken har sitrus-smak.