

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03822505.0

[51] Int. Cl.

C02F 1/461 (2006.01)

A23L 1/304 (2006.01)

A23L 2/52 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1307111C

[22] 申请日 2003.9.18 [21] 申请号 03822505.0

[30] 优先权

[32] 2002.9.19 [33] US [31] 10/247,190

[86] 国际申请 PCT/US2003/029839 2003.9.18

[87] 国际公布 WO2004/026769 英 2004.4.1

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.21

[73] 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 黑尔·梅汉肖 雷内·I·梅利坎

劳尔·V·努涅斯

阿德里安·蒙萨尔维

[56] 参考文献

JP2002-18439A 2002.1.22

SU1752315A 1992.8.7

EP0752391A 1997.1.8

JP7-88475A 1995.4.4

审查员 刘通广

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

具有限定氧化还原电势的矿物质强化水

[57] 摘要

由至少一种矿物质强化并且 pH 值在约 2.5 和 9.5 之间的水组合物。所述水组合物具有满足下式的氧化还原电势： $0 \geq RP - (A - B * pH)$ ，其中 RP 为所述含矿物质水组合物的氧化还原电势，单位为毫伏，pH 为所述含矿物质水组合物的 pH 值，A 为 (400) 且 B 为 (20)。所述矿物质优选选自钙、铁、锌、铜、锰、碘、镁以及这些化合物的混合物。此外，所述矿物质强化的水组合物优选基本上不含风味剂或甜味剂化合物。甚至更优选地，所述水组合物无金属味或余味，Hunter 色度“b”读数小于 5.0，并且 NTU 浊度值小于 5.0。所述矿物质强化的水组合物可任选地包含其它营养物质和维生素，例如，维生素 A、维生素 C、维生素 E、烟酸、硫胺素、维生素 B6、维生素 B2、维生素 B12、叶酸、硒和泛酸。

1. 矿物质强化的水组合物，所述矿物质强化组合物由至少一种矿物质强化，并且其 pH 值在约 2.5 和 9.5 之间，所述水组合物具有满足下式的氧化还原电势：

$$0 \geq RP - (A - B \cdot pH)$$

其中 RP 为所述含矿物质水组合物的测量的氧化还原电势，单位为毫伏，pH 为所述含矿物质水组合物的 pH 值，A 为 400 且 B 为 20；

其中所述矿物质选自钙、铁、锌、铜、锰、碘、镁以及它们的混合物。

2. 如权利要求 1 所述的矿物质强化的水组合物，其中 A 为 380 且 B 为 18。

3. 如权利要求 1 所述的矿物质强化的水组合物，所述矿物质强化的水组合物还包含小于 3ppm 的氧。

4. 如权利要求 3 所述的矿物质强化的水组合物，所述矿物质强化的水组合物包含小于 2ppm 的氧。

5. 如权利要求 1 所述的矿物质强化的水组合物，其中所述水组合物含有小于 1% 的风味剂或甜味剂化合物，并且其中所述水组合物：

- 无金属味或余味，
- Hunter 色度“b”读数小于 5.0，和
- NTU 浊度值小于 5.0。

6. 如权利要求 5 所述的矿物质强化的水组合物，其中所述矿物质为分散粒径小于约 100 纳米的水分散性化合物。

7. 如权利要求 5 所述的矿物质强化的水组合物，其中所述 NTU 浊度值小于 2.0。

8. 如权利要求 5 所述的矿物质强化的水组合物，其中所述 pH 值在 5.0 和 9.5 之间。

9. 如权利要求 5 所述的矿物质强化的水组合物，所述矿物质强化的水组合物还包含氧清除剂。

10. 如权利要求 1 所述的矿物质强化的水组合物, 所述矿物质强化的水组合物还包含少于约 3ppm 的溶解氧气, 并含有小于 1% 的增加氧化还原电势的试剂, 所述试剂选自含氧阴离子盐、卤化物气体和有机物质。

11. 如权利要求 1 所述的矿物质强化的水组合物, 其中至少一种所述矿物质为铁化合物, 所述铁化合物选自水溶性铁化合物、水分散性粒状铁化合物, 以及它们的混合物。

12. 如权利要求 11 所述的矿物质强化的水组合物, 其中所述铁化合物选自络合铁化合物、螯合铁化合物、胶囊包封的铁化合物, 以及它们的混合物。

13. 如权利要求 11 或 12 所述的矿物质强化的水组合物, 所述矿物质强化的水组合物还包含至少 2ppm 的锌化合物, 所述锌化合物选自络合锌化合物、螯合锌化合物和胶囊包封的锌化合物, 以及它们的混合物。

14. 如权利要求 1 的矿物质强化的水组合物, 其中所述组合物还包含添加剂, 所述添加剂选自维生素 A、维生素 C、维生素 E、烟酸、硫胺素、维生素 B6、维生素 B2、维生素 B12、叶酸、硒、泛酸以及它们的混合物。

15. 如权利要求 1 所述的矿物质强化的水组合物, 所述组合物的 pH 值在 5.0 和 9.5 之间。

16. 如权利要求 1 所述的矿物质强化的水组合物, 所述矿物质强化的水组合物的 pH 值在约 2.5 和 5.0 之间, 并且具有的氧化还原电势大于约 200 毫伏。

17. 包装水, 所述包装水包括:

- a. 如权利要求 1 所述的矿物质强化的水组合物; 和
- b. 阻氧包装。

18. 如权利要求 17 所述的包装水, 其中所述矿物质强化的水组合物无金属味或余味; Hunter 色度“b”读数小于 5.0; 且 NTU 浊度值小于 5.0。

19. 如权利要求 17 所述的包装水, 其中所述矿物质为分散粒径小于约 100 纳米的水分散性化合物。

20. 如权利要求 17 所述的包装水, 所述包装水还包括:

- 小于 4ppm 的溶解氧气, 和

- 小于 1% 的增加氧化还原电势的试剂, 所述试剂选自含氧阴离子盐、卤素气体和有机物质, 并且其中所述水组合物含有小于 1% 的风味剂或甜味剂化合物, 并且其中所述水组合物无金属味或余味。

21. 如权利要求 17 所述的包装水, 所述组合物还包含添加剂, 所述添加剂选自维生素 A、维生素 C、维生素 E、烟酸、硫胺素、维生素 B6、维生素 B2、维生素 B12、叶酸、硒、泛酸, 以及它们的混合物。

22. 制备澄清、无色、矿物质强化的水组合物的方法, 所述方法包括:

- 1) 提供去离子水和/或蒸馏水源,
- 2) 除去所述水中的氧气, 使所述水中的游离氧含量降至小于 3ppm, 和
- 3) 以至少 5ppm 的浓度将矿物质化合物加入所述除过氧的水中, 其中所述矿物质化合物选自水溶性矿物质化合物、水分散性粒状矿物质化合物, 以及它们的混合物,

其中所述水组合物的 Hunter 色度“b”读数小于 5.0, NTU 浊度值小于 5.0;

其中所述矿物质化合物选自钙、铁、锌、铜、锰、碘、镁, 以及它们的混合物。

23. 如权利要求 22 所述的方法, 其中至少一种所述矿物质为铁化合物, 所述化合物选自水溶性铁化合物、水分散性粒状铁化合物, 以及它们的混合物。

24. 如权利要求 23 所述的方法, 其中所述铁化合物选自络合铁化合物、螯合铁化合物、胶囊包封铁化合物, 以及它们的混合物。

具有限定氧化还原电势的矿物质强化水

技术领域

本发明涉及用矿物质补充的水组合物，所述矿物质包括如钙、铁、锌、铜、锰、碘、镁以及它们的混合物，或两个或多个这些具有极好生物利用率的化合物的混合物。所述包含矿物质（尤其是铁和锌化合物）的水没有异味/余味，稳定，并且克服了由于这些矿物质添加到水中所导致的变色、沉淀和/或生物利用率低的问题。该组合物还可任选包含维生素和其它营养物质。

发明背景

在许多国家，通常的饮食未包含足够量的必需矿物质和营养物质，如铁、锌、碘、维生素 A 或维生素 B。铁缺乏已被充分地证明，它在美国是少数营养缺乏中的一种，且在大多数发展中国家较为普遍。最近的证据显示，营养物质锌的缺乏可能在许多发展中国家的人群中较为普遍，在这些地区人们依靠来源于植物的食物（例如谷物和豆类）生活。由于自我强加的饮食限制、使用酒精和谷类蛋白质、以及越来越多的使用减少微量矿物质摄入的精制食品，边缘性的矿物质缺乏甚至在美国也可能是普遍的。

通过摄入补充物可克服许多矿物质缺乏。解决这些缺乏的其它方法包括增加摄入天然包含这些矿物质的食物，或强化食物和饮料产品。通常，在人们遭受这些缺乏的国家，其经济状况使得提供矿物质和维生素作为补充物这一选择非常昂贵，并存在明显的销售物流问题。此外，是否能够做到，即要求人们每日摄入维生素和矿物质补充物是一个严重的问题。因此，以具有高生物利用率并同时具有不令人讨厌的味道和外观的形式，并且以被高比例的危险人群消费的形式来同其它维生素和营养物质一起递送矿物质是必要的。

维生素和矿物质强化的饮料和食物已为人所知。尽管通过强化产品，如婴儿饮食配方、早餐谷类食品和巧克力饮料粉以减少铁缺乏已取得实质性进展，但是这些配方所需的牛奶经常不能获得或买不起。为解决在普通人群中的铁和锌的缺乏问题，人们已致力于配制补充了营养量的（即至少

5% 的 USRDI) 含有维生素或不含有维生素的锌和铁的果味干饮料混合物。许多果味粉状饮料包含维生素和/或矿物质, 但很少包含任何显著量的锌和铁, 例如参见 *Composition of Foods: Beverages, Agriculture Handbook*, 第 8 丛书, Nutrition Monitoring Division, 第 115 至 153 页。

与在饮料中同时添加维生素和矿物质相关的问题是公认的。锌补充物倾向于具有令人不快的味道、导致味觉失真并产生口腔刺激, 参见例如公布于 1987 年 8 月 4 日的美国专利 4,684,528 (Godfrey)。铁补充剂倾向于使食物变色或造成感官上的不适。而且, 配制包含矿物质, 以及具体地讲, 可生物利用的铁和锌的混合物的产品尤其困难。这些矿物质不仅影响饮料的感官和美学性质, 而且令人不悦地影响到矿物质本身的营养生物利用率以及维生素与风味剂的稳定性。

递送饮料混合物中的含维生素或不含维生素的矿物质混合物存在一些问题。其中一些问题为选择感官上可接受的、可生物利用的、高性价比的且安全的矿物质化合物。例如, 具有最大可生物利用性的水溶性铁和锌化合物导致不可接受的金属余味和香味的改变。此外, 可溶性铁络合物常导致不可接受的颜色改变。更有甚者, 铁络合物自身经常是有颜色的。这就使得在混合物中调配具有均一颜色分布的干燥粉末更加困难。通常再造饮料不具有与调味剂相同的合适的颜色。如果粉末、再造饮料的颜色或饮料的香味被基本上改变, 该饮料将不能被消费。颜色和味道是获得消费者认同的关键。

发现许多商业成功的铁源用于本文是不令人满意的。例如, 公布于 1988 年 11 月的美国专利 4,786,578 (Nakel 等人) 涉及使用适于补充水果饮料的铁-糖配合物。虽然在某些水果味饮料中这种补充剂可产生可接受的味道, 但在一些有色饮料中该补充剂引起变色和消费者可察觉的差别。由于颜色问题和/或味道问题, 发现典型用于强化巧克力乳的铁源也是不可取的。

进一步发现如果以螯合物的形式使用, 其中螯合配体为氨基酸或蛋白质水解产物, 铁为更可生物利用的。参见, 例如, 公布于 1976 年 7 月 13 日的美国专利 3,969,540 (Jensen) 和公布于 1977 年 4 月 26 日的美国专利 4,020,158 (Ashmead)。这些螯合铁化合物在本领域以许多名称所知, 如铁蛋白化合物、铁氨基酸螯合物和肽或多肽螯合物。本文将这些简单地

称为“氨基酸螯合铁”。尤其可取的氨基酸螯合铁为 Albion Laboratories 制造的 FERROCHEL。FERROCHEL 为提供高生物利用性亚铁来源的自由流动、细颗粒状粉末，该亚铁来源典型地与氨基酸甘氨酸络合或螯合。

不幸的是，还发现当被加入到水或其它水溶液中时，FERROCHEL 相对较快地产生深锈黄色。这样的颜色可改变加入 FERROCHEL 的食品或饮料的颜色外观。在许多食物和饮料的情况下，这种颜色改变是不能接受的。已发现 FERROCHEL 在多种食物和饮料中通过与食物组分如多酚和类黄酮反应导致形成不能接受的不佳颜色。此外，发现通过加速脂肪和油脂的氧化酸败，FERROCHEL（类似于硫酸亚铁）导致食物和饮料的异味。

一种递送矿物质强化的饮料的溶液公布于 1998 年 11 月 5 日的 PCT 公布 WO 98/48648（The Procter & Gamble Company）中，其提出干燥的自由流动饮料组合物，当与水重构时，该组合物具有满意的颜色并且不会产生令人不悦的回味。该干燥的自由流动饮料组合物包含约 5% 至约 100% 铁的 USRDI、可任选约 5% 至约 100% 锌的 USRDI、约 0.001% 至约 0.5% 的着色剂、和约 0.001% 至约 10% 的调味剂。加入足以将最终饮料中的 pH 降至 3 和 4.5 之间的可食用酸。可以理解，有些添加剂为营养物质，而其它的用于掩蔽由于在水溶液中加入矿物质所导致的味道和颜色不佳。

在提供包含可生物利用的铁或锌矿物质源的矿物质强化的饮用水方面，面临甚至更大的挑战。相对于饮料而言，饮用水应包含水作为它的主要成分，并且该水应具有纯水的味道和外观。用可溶解的、稳定的和可生物利用的矿物质（如铁、锌）强化饮用水是个挑战。例如，当溶解态的铁（亚铁）加入到通常的水中时，它迅速氧化成不溶解的三价形式，其为三价铁。随后，三价铁与氢氧根离子化合形成氢氧化铁（黄色），其随后转变成氧化铁 - 称作“铁锈”的红色、粉末状沉淀。因而，熟知的事实就是天然水不仅将铁从亚铁氧化成三价铁，而且还导致（a）形成不可取的的颜色（淡黄色-铁锈色），（b）沉淀和增加的混浊度证明的低溶解度，（c）生物利用率的降低和（d）其它矿物质（如锌、镁、钙）和磷酸盐的共沉淀。

这些营养上重要的矿物质在天然水（如湖、溪、河和海）中的行为是由于天然水的氧化性引起的。大多数淡水和湖水的 pH 值范围为 pH 5 至约 pH 9。此外，它们不仅包含溶解氧，而且还包括其它接收电子物质（氧化铁的）

如硝酸根、锰(IV)、氯离子。pH值的范围和接收电子物质的存在都使天然水成为氧化性介质。因而,它促使溶解度降低、发生变色和降低的生物利用率和稳定性。实际上,天然水作为氧化性介质的能力(趋势)可通过测量单位为毫伏(mV)的氧化还原电势(Eh)来确定。不同种铁的氧化还原电势可由(a)Eh-pH图表和(b)Nernst公式来确定: $Eh = Eo + 0.059/n \log[\text{氧化物质}]/[\text{还原物质}]$,其中Eh=测得的电极电势,Eo=标准电极电势,n=转移的电子数。在通常条件下,水具有相对较高的氧化还原电势(>300mV),这表明为高氧化环境。这主要是由于存在各种电子受体(氧化剂),包括臭氧、氯、氧、硝酸盐和锰(IV)。

因此,由于水的氧化性,铁有变锈和形成沉淀的趋势,而且由于水中游离的铁离子因而产生金属异味。由于饮用水不应有可察觉的味道或颜色,所以饮用水中产生的不可接受的铁色、低溶解度或金属味无法被掩蔽掉。

过去提供含铁饮用水的尝试表明只获得了有限的成功。公布于1981年2月6日的法国专利公布2,461,463公开了通过加入抗坏血酸或其盐、还原剂来制备和稳定含铁矿物质水的方法,其中抗坏血酸与亚铁的重量比为约2.5至6.5。加入还原剂将所有的三价铁还原为亚铁状态,亚铁状态据信为铁的活性生物利用态。

此外,公布于1998年1月29日的德国专利19,628,575公开了饮料水或矿物质水如咖啡、果茶或软饮料,其包含亚铁和过量的有机或无机食物酸以将水的pH值减小到2至5的范围。葡糖酸铁和硫酸铁作为附加铁源被公开。然后通过加入风味剂、糖和/或甜味剂来中和在这些水中所形成的酸味。

因此,需要一种由营养量的矿物质(即金属离子)来强化的水组合物,该组合物可口、并且在保留金属离子生物利用率的同时没有不愉快的余味。优选这些组合物无金属味或余味,不使用任何风味剂或甜味剂。需要这些组合物具有可接受的澄清度和颜色,并且优选它们为澄清和无色的。此外,水组合物需要具有还原环境,即低氧化还原电势值。这样使得能够生产通过氧化还原调节将金属离子基本保持在它们的还原态的水组合物,并且其中该水包含少量最主要的氧化还原活性物质--溶解氧。本发明提供这些和更多的优点。

发明概述

在本发明的一个方面，提供矿物质强化的水组合物，该组合物由至少一种矿物质强化，并且 pH 在约 2.5 和 9.5 之间，优选地在 5.0 和 9.5 之间。该水组合物具有的氧化还原电势满足下式：

$$0 \geq RP - (A - B \cdot pH)$$

其中 RP 为含矿物质的水组合物的氧化还原电势，单位为毫伏，pH 是含矿物质的水组合物的 pH 值。在此公式中，A 为 400 且 B 为 20，优选 A 为 380 且 B 为 18，更优选 A 为 360 且 B 为 16，且甚至更优选 A 为 340 且 B 为 14。矿物质优选选自钙、铁、锌、铜、锰、碘、镁以及它们的混合物。

在本发明的另一个方面，矿物质强化的水组合物基本上不含风味剂或甜味剂化合物，并且：无金属味或余味；Hunter 色度“b”读数小于 5.0；且 NTU 浊度值小于 5.0，优选小于 2.0。优选地，矿物质是水溶性化合物或分散粒径小于约 100 纳米的水分散性化合物。

在本发明的另一个方面，矿物质强化的水组合物可还包含小于 4ppm 氧，优选小于 3ppm 氧，且更优选小于 2ppm 氧，并甚至更优选提供氧清除剂。该矿物质强化的水组合物可基本上不含增加氧化还原电势的试剂，其选自含氧阴离子盐、卤素气体和有机物质。

在本发明的一个优选实施方案中，矿物质强化的水组合物还包含添加剂，其选自维生素 A、维生素 C、维生素 E、烟酸、硫胺素、维生素 B 6、维生素 B 2、维生素 B 12、叶酸、硒、泛酸以及它们的混合物。

在本发明的另一个方面，还提供包装水，所述水包括：依据本发明的矿物质强化的水组合物；和阻氧包装。

本文还提供了制备澄清、无色、矿物质强化的水组合物的方法，所述方法包括以下步骤：提供去离子水和/或蒸馏水源；除去水中的氧气，将水中的游离氧含量降到小于 3ppm；和以至少约 5ppm 的浓度将矿物质化合物加入除过氧的水中。优选地，矿物质化合物选自水溶性矿物质化合物、水分散性粒状矿物质化合物以及它们的混合物。该水组合物可具有 Hunter

色度“b”读数小于 5.0, NTU 浊度值小于 5.0。在本方法中, 矿物质化合物优选选自钙、铁、锌、铜、锰、碘、镁以及它们的混合物。

如本文所公开的, 目前已发现组合物和方法可制备包含特定矿物质的水组合物, 该矿物质是可溶解的, 并且同时具有可接受的味道并且不留不可取的余味, 而不影响稳定性和生物利用率。还发现此发明可制备外观基本澄清和无色的包含特定矿物质源的水组合物。更具体地讲, 本发明者惊讶地发现通过氧化还原调节, 可使矿物质(例如亚铁(Fe^{2+}))稳定。本发明涉及通过降低氧化还原电势高于所加矿物质氧化还原电势的化合物/物质的浓度, 并优选清除之, 将天然水的氧化还原电势从“氧化的/接收电子的”调节为“还原的/供电子的”。这些物质包括臭氧、氧、次氯酸盐、氯、硝酸盐/亚硝酸盐和锰(IV)。

发明详述

本文所用术语“包含”是指共同用于制备本发明的水组合物的各种组分。因此, 术语“基本上由...组成”和“由...组成”包括在术语“包含”中。

本文所用术语“每份”、“每单位份”或“份的大小”指 250 毫升的成品水组合物或饮料。M 术语“水组合物”和“饮料”在本文中可交换使用, 并且它们用来指相同的意思。

本文所用术语“基本上不含”特定组分是指最终的水组合物按重量计包含小于约 1% 的该组分, 优选小于约 0.5% 的该组分, 更优选小于约 0.1% 的该组分, 甚至更优选且最优选小于约 0.01% 的该组分。除非另有说明, 本发明使用的所有的份数、百分数和比率均基于重量。

针对一份大小为 250ml 的水组合物, 维生素和矿物质的美国推荐每日摄入量(USRDI)由 Recommended Daily Dietary Allowance-Food and Nutrition Board, National Academy of Sciences National Research Council 定义和阐明。本文使用的矿物质营养补充量为至少约 5%, 优选约 10% 至约 200% 的该物质的 USRDI。本文使用的维生素营养补充量为至少约 5%, 优选约 20% 至约 200%, 更优选约 25% 至 100% 的该维生素的 USRDI。

然而, 已公认任何维生素或矿物质的优选每日摄入量可依使用者而不同。例如, 患有贫血症的人可能需要增加铁摄入量。患有食欲、发育、行为表现和健康较差的人可能患有矿物质和维生素缺乏, 或者饮食单调的人将

需要更多的营养物质，例如，锌、碘、维生素 A、维生素 C 和 B 族维生素（如叶酸、B₁₂、B₆），尤其是发展中国家的育龄妇女、身体活跃的成人和成长中的孩子。内科医生和营养专家比较熟悉此类问题，且本发明的组合物的使用可相应调整。

矿物质补充剂来源

本发明的水组合物包含矿物质化合物，其选自钙、铁、锌、铜、锰、碘、镁以及它们的混合物。

本发明的矿物质强化的组合物典型地包含至少约 1ppm 矿物质化合物，或足够递送约 5% 至约 100% 该矿物质 USRDI（基于每份）的量。优选该组合物包含约 15% 至约 50%，且最优选约 20% 至约 40% 添加矿物质的 USRDI。

本发明者发现保持水中亚铁态稳定性的关键因素是控制水的氧化还原电势（还原和氧化能力）。水中的各种离子化合物将在一平衡状态下经历氧化还原反应，该平衡状态由水体系的氧化还原电势所决定。在铁的情况下，如果达到并保持 770mV 或更低的氧化还原电势，三价铁（Fe³⁺）可在平衡状态下被化学还原成亚铁（Fe²⁺）。优选地，氧化还原电势保持低于约 700mV，更优选低于 500mV，甚至更优选低于 300mV，还甚至低于 200mV，且最优选低于 150mV。

正如本领域的那些人所理解的，水组合物的氧化还原电势通常与该组合物的 pH 值成反比。因此，可以确定：当水组合物的 pH 值减少时，可在同时将矿物质组合物保持在其还原态的同时容许较高的氧化还原电势。这个关系可用下式（或者可称它作不等式）来最好地描述：

$$0 \geq RP - (A - B \cdot pH)$$

其中 RP 为测得的含矿物质水组合物的氧化还原电势，单位为毫伏，pH 为含矿物质水组合物的 pH 值，A 为 400 且 B 为 20，优选 A 为 380 且 B 为 18，更优选 A 为 360 且 B 为 16，且甚至更优选 A 为 340 且 B 为 14。本文所述的所有氧化还原电势测量值均是由装有饱和 KCl 溶液的银/氯化银电极所测得。本发明的矿物质强化的水组合物可具有 5.0 和 9.5 之间的 pH 值。此外，该矿物质强化的水组合物还可具有约 2.5 和 5.0 之间的 pH 值，

并且具有的氧化还原电势大于约 200 毫伏，服从上述的氧化还原电势公式。并且所有的氧化还原电势测量均在室温和标准压力下进行。

铁源

本发明的铁化合物选自水溶性铁化合物、水分散性粒状铁化合物以及它们的混合物。此外，本发明的铁化合物优选选自络合铁化合物、螯合铁化合物、胶囊包封的铁化合物以及它们的混合物。该铁化合物还应为可生物利用的，以提供上文所述的对健康的有益效果。

可将优选的铁化合物加入水源中来提供铁强化水，该水减少并优选消除了含铁水和饮料典型具有的金属味和余味。通过用胶囊包封铁化合物，可实现金属味的消除。通过与合适的不允许铁在水中游离的配体络合或螯合将铁结合成稳定的化合物，也可以消除金属味。

优选的铁化合物形式还包括胶囊包封和络合物，其在水中的分散粒径足够小以致于在溶液中几乎不可见。优选地，分散粒径为约 100 纳米 (nm) 或更少，且更优选约 80nm 或更少。尤其优选的铁源是与 (a) 焦磷酸盐/正磷酸盐，如 SunActive 铁 (Taiyo Company, Japan) 和 (b) EDTA (乙二胺四乙酸)，如 Na Fe (III) EDTA 络合的惰性的和/或稳定的、微米尺寸的铁。

适用于本发明之目的的铁化合物形式为包封入氢化大豆油基质胶囊的硫酸亚铁，例如 CAP-SHURE，购自 Balchem Corp., Slate Hill, N.Y.，和螯合铁 (例如，亚铁)，其中螯合剂为氨基酸，如 FERROCHEL AMINO ACID CHELATE，购自 Albion Laboratories, Inc., Clearfield, Utah。可使用其它固体油脂来胶囊包封硫酸亚铁，如三硬脂酸甘油酯、氢化玉米油、棉籽油、向日葵油、牛油和猪油。

尤其适合于作为本发明使用的可高度生物利用的氨基酸螯合铁的亚铁氨基酸螯合物为那些具有配体和金属离子比率至少为 2:1 的物质。例如，合适的配体和金属摩尔比为二 (2) 的亚铁氨基酸螯合物为那些如式“Fe (L)₂”的物质，其中 L 为 α 氨基酸、二肽、三肽或四肽反应配体。因此，L 可为任何选自下列的天然形成的 α 氨基酸的反应配体：丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、羟脯氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、甲硫氨酸、鸟氨酸、苯基丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸和缬氨酸或由这些 α 氨

基酸的任何组合形成的二肽、三肽或四肽。参见公布于 1976 年 7 月 13 日的美国专利 3,969,540 (Jensen) 和公布于 1977 年 4 月 26 日的美国专利 4,020,158 (Ashmead); 公布于 1989 年 9 月 5 日的美国专利 4,863,898 (Ashmead 等人); 公布于 1989 年 5 月 16 日的美国专利 4,830,716 (Ashmead); 和公布于 1986 年 7 月 8 日的美国专利 4,599,152 (Ashmead), 所有这些均引入以供参考。尤其优选的是反应配体为甘氨酸、赖氨酸和亮氨酸的那些亚铁氨基酸螯合物。最优选的为由 Albion Laboratories 以商品名 FERROCHEL 出售的亚铁氨基酸螯合物, 其中反应配体是甘氨酸。

亚铁比三价铁典型地更好地为人体利用。可用于本发明中的高度生物利用的食品级亚铁盐包括硫酸亚铁、富马酸亚铁、琥珀酸亚铁、葡糖酸亚铁、乳酸亚铁、酒石酸亚铁、柠檬酸亚铁、亚铁氨基酸螯合物、以及这些亚铁盐的混合物。某些三价铁盐也可提供高度生物利用的铁来源。高度生物利用的食品级三价铁盐为蔗糖酸铁、柠檬酸铁铵、柠檬酸铁、硫酸铁、氯化铁, 以及这些三价铁盐的混合物。

尤其适于强化本发明的水的其它可生物利用的铁源包括某些铁-糖-羧酸盐络合物。在这些铁-糖-羧酸盐络合物中, 羧酸盐为亚铁(优选的)或三价铁提供了反离子。这些铁-糖-羧酸盐络合物的全部合成包括在含水介质中钙-糖部分的形成(例如, 通过氢氧化钙与糖反应); 在含水介质中铁源(如硫酸亚铁铵)与钙-糖部分反应, 以提供铁-糖部分; 和用羧酸(“羧酸盐反离子”)中和反应体系, 以提供所需的铁-糖-羧酸盐络合物。可用于制备钙-糖部分的糖包括任何可吸收的糖类物质及其混合物, 如葡萄糖、蔗糖和果糖、marmose、半乳糖、乳糖和麦芽糖, 更优选蔗糖和果糖。提供“羧酸盐反离子”的羧酸可为任何可吸收的羧酸, 如柠檬酸、苹果酸、酒石酸、乳酸、琥珀酸、丙酸等, 以及这些酸的混合物。

这些铁-糖-羧酸盐络合物可用公布于 1988 年 11 月 22 日的美国专利 4,786,510 和 4,786,518 (Nakel 等人) 中描述的方法制备, 两个专利均引入以供参考。这些物质被称为“络合物”, 但实际上它们可以复杂的、高度水合的、被保护的胶体形式存在于溶液中; 为了简化的目的而使用术语“络合物”。

加入饮料干混物中的铁化合物的量可依据最终产品中所需补充剂的含量和目标消费者的不同而大幅度地变化。铁的 USRDI 通常从 10mg 每 6kg 女性或男性至 18mg 每 54 至 58kg 女性，相当程度上取决于年龄。本发明的铁强化组合物典型地包含至少约 1ppm 的铁化合物，足以递送约 5% 至约 100% 的铁的 USRDI（基于每份），以补充购自其它饮食源（假定为相当平衡的饮食）的铁。优选地，所述组合物包含约 15% 至约 50%、且最优选约 20% 至约 40% 的铁的 USRDI。

锌源

用于本发明的锌化合物可为任何一种通常使用的形式，如硫酸盐、氯化物、乙酸盐、葡萄糖酸盐、抗坏血酸盐、柠檬酸盐、天冬氨酸盐、吡啶甲酸盐、氨基酸螯合锌，以及氧化锌。然而已发现，因为味道的原因，氨基酸螯合锌源尤其优选。本发明的锌强化组合物典型地包含至少 5ppm 的锌。优选地，水组合物包含锌化合物以提供约 5% 至约 100% 的锌的 USRDI（基于每份），以补充购自其它饮食源（假定为相当平衡的饮食）的锌。优选地，所述组合物包含约 15% 至约 50%、且优选约 25% 至 40% 的锌的 USRDI。

锌化合物也可为胶囊包封的锌化合物，应用上文所述关于铁化合物所用包封材料。

优选的锌化合物形式还包括胶囊包封和络合物，其在水中的分散粒径足够小以致于在溶液中几乎不可见。另外，优选的锌源为来自氧化锌的惰性的和/或稳定的、微米尺寸的锌，分散粒径为约 100 纳米（nm）或更小，且更优选约 80nm 或更小的。

其它矿物质来源

掺入水组合物中的营养补充量的其它矿物质包括但不限于钙、镁、锰、碘和铜。可使用这些矿物质的任何水溶性盐，例如，硫酸铜、葡萄糖酸铜、柠檬酸铜和氨基酸螯合铜。优选的钙源为美国专利 4,789,510、美国专利 4,786,518 和美国专利 4,822,847 中描述的柠檬酸苹果酸钙组合物。微米尺寸粒状的磷酸钙、碳酸钙、氧化钙和氢氧化钙形式的钙，分散粒径为约 100 纳米（nm）或更小，且更优选约 80nm 或更小。其它钙源包括柠檬酸钙、乳酸钙和氨基酸螯合钙。

钙的 USRDI 为从 360mg 每 6kg 婴儿至 1200mg 每 54 至 58kg 女性, 相当程度上取决于年龄。此外, 对补充饮料而言超过 20 至 30% 钙的 USRDI (基于每份饮料) 而不遇到沉淀和/或感官的问题是很困难的。然而, 这个补充含量与牛奶所提供的补充量相当, 因此是可接受的。

在镁源中, 优选的是分散粒径为约 100 纳米 (nm) 或更小, 且更优选约 80nm 或更小的微米尺寸粒状的氧化镁和磷酸镁。本文使用市售碘源, 优选为胶囊包封的碘化钾。其它碘源包括含碘盐, 例如碘化钠、碘化钾、碘酸钾、碘酸钠或它们的混合物。这些盐可用胶囊包封, 并且目前碘的 USRDI 为 150 μ g。锰源为市售的, 并且对本领域的那些人而言将是已知的。

氧化还原调节剂

供电子/还原化合物: 这些包括具有将通常水的氧化环境转换为还原环境的性质 (氧化还原电势低于三价铁的氧化还原电势) 的氧化还原调节剂化合物。通常它们有供电子的官能团。通过降低溶剂水的氧化还原电势的方法, 这些供电子化合物使得 (a) 铁保持在还原和可溶解的状态, (b) 防止其它矿物质如锌沉淀, 和 (c) 维生素和风味剂不降解。这种化合物是氧化还原电势低于三价铁的氧化还原电势 (770mV) 的那些。这些化合物可包括抗坏血酸、抗坏血酸棕榈酸酯、亚硫酸氢钠、异抗坏血酸、含巯基的氨基酸/肽/蛋白质、多酚/类黄酮、可溶解的食物纤维 (如阿拉伯半乳聚糖) 以及这些还原剂的混合物。优选的供电子/还原化合物为抗坏血酸、异抗坏血酸和亚硫酸氢钠。

矿物质螯合化合物: 这些化合物包括具有两个或多个供电子基团的配体。优选的是 EDTA (乙二胺四乙酸)、柠檬酸盐、酒石酸盐和聚磷酸盐。

其它营养物质

本发明的水组合物除矿物质以外可任选地还包含其它营养物质, 例如维生素 C、维生素 E、维生素 A、烟酸、硫胺素、维生素 B₆、维生素 B₂、维生素 B₁₂、叶酸、硒、泛酸、碘以及它们的混合物。

多数健康成人当前的 USRDI 值通常为: 维生素 C (60mg), 维生素 A, 以视黄醇形式 (1mg) 或以 β -胡萝卜素形式 (3mg), 维生素 B₂ (1.7mg), 烟酸 (20mg), 硫胺 (1.5mg), 维生素 B₆ (2.0mg), 叶酸 (0.4mg), 维生素 B₁₂ (6 μ g), 和维生素 E (30 国际单位)。

市售的维生素 C 可用于本发明。也可使用胶囊包封的抗坏血酸和抗坏血酸的可食用盐。典型地,在水组合物中使用约 5% 至约 200% 的维生素 C 的 USRDI。优选地,在 35g 水组合物中使用约 25% 至约 150%、且最优选约 100% 的维生素 C 的 USRDI。

市售的维生素 A 来源也可掺入水组合物中。单份饮料优选地包含约 5% 至约 100% 和最优选地包含约 25% 的维生素 A 的 USRDI。可以以例如维生素 A 十六烷酸酯(视黄醇十六烷酸酯)和/或 β -胡萝卜素提供维生素 A。它可以为油剂、小球状或胶囊剂型。本文使用的“维生素 A”包括维生素 A、 β -胡萝卜素、视黄醇十六烷酸酯和视黄醇乙酸酯。

维生素 B₂ (核黄素)的市售来源可用于本文。所得的水组合物优选包含(每份)约 5% 至约 200%,且最优选包含约 15% 至约 35% 的维生素 B₂ 的 USRDI。维生素 B₂ 也称为核黄素。

掺入水组合物中的营养补充量的其它维生素包括但不限于维生素 B₆ 和 B₁₂、叶酸、烟酸、泛酸、叶酸、和维生素 D 和 E。典型地,该水组合物包含至少 5%,优选至少 25%,且最优选至少 35% 的这些维生素的 USRDI。根据该水制品所面向的消费者的营养需求,也可将其它维生素掺入该水组合物中。

着色剂

可任选地使用少量着色剂,如 FD&C 染料(即黄#5、蓝#2、红#40)和/或 FD&C 色淀。这些着色剂加入水中只因美观原因,而不是需要掩盖由铁化合物引起的变色或沉淀。通过将色淀加入其它粉末成分、任何颗粒,具体地讲任何铁化合物颗粒中,可完全和均一地着色,从而获得均一着色的饮料混合物。本发明使用的优选的色淀染料为 FDA 批准的色淀,如色淀红#40、黄#6、蓝#1 等等。此外,FD&C 染料或 FD&C 色淀染料的混合物可与其它常规食品及食品着色剂联合使用。使用着色剂的精确用量依据使用的试剂和最终产品所需的强度而异。本领域的技术人员很容易确定其用量。通常着色剂存在的含量为按所述干粉重量计约 0.0001% 至约 0.5%,优选约 0.004% 至约 0.1%。当饮料为柠檬味或黄色的时,可用核黄素作为着色剂。P-胡萝卜素和核黄素都有助于橙饮料的颜色。

调味剂

该水可任选地包含调味剂，该调味剂由任何天然或合成制备的水果或植物香味剂，或植物香味剂和混合果汁之混合物组成。这些调味剂加入水中仅因为美观原因，而不是需要掩盖由铁化合物引起的金属味或余味。合适的天然或人造水果香味剂包括柠檬、橙、柚子、草莓、香蕉、梨、猕猴桃、葡萄、苹果、柠檬、芒果、菠萝、西番莲果、树莓及其混合物。合适的植物香味剂包括肉豆蔻果核、金盏花、菊花、茶、春黄菊、姜、缬草、育亨宾树、蛇麻子、圣草、人参、越桔、稻、红酒、芒果、牡丹花、柠檬香脂、核果瘤、橡树薄片、熏衣草、胡桃、龙胆、罗汉果、肉桂、当归、芦荟、龙牙草、蓍草及其混合物。可使用约 0.01% 至约 10%，优选约 0.02% 至 8% 的这些风味剂。无水的果汁也可用作香味剂。调味剂的实际用量依使用的调味剂类型和在成品饮料中所需的香味剂量而定。还可使用其它香味增强剂，以及食用香料如巧克力、香草等。

酸性组分

本发明的水组合物中可任选地添加可食用酸。这些可食用酸加入水中仅因为美观原因，而不是需要掩盖由铁化合物引起的金属味或余味。这些酸可单独使用或联合使用。可食用的酸可选自鞣酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、苹果酸、磷酸、乙酸、乳酸、马来酸及其混合物。

甜味剂

本发明的水中可任选地包含甜味剂。这些甜味剂加入水中仅因为美观原因，而不是需要掩盖由铁化合物引起的金属味或余味。合适的粒状糖可被制成粒状或粉末，且可包括蔗糖、果糖、葡萄糖、麦芽糖、乳糖及其混合物。最优选的是蔗糖。也可使用人造甜味剂。树胶、果胶和其它增稠剂经常与人造甜味剂一起使用作为增量剂，并对再生干饮料提供结构。可使用糖和人造甜味剂的混合物。

除了无水饮料混合物中加入的粒状糖以外，还可将其它天然或人造甜味剂掺入其中。其它合适的甜味剂包括糖精、环己氨基磺酸盐、acesulfam-K、L-天冬氨酸基-L-苯基丙氨酸低烷基酯甜味剂（如天冬甜素）、公开于授予 Brennan 等人的美国专利 4,411,925 中的 L-天冬氨酸基-D 丙氨酸酰胺、公开于授予 Brennan 等人的美国专利 4,399,163 中的 L-天冬氨酸基-D-丝氨酸酰胺、公开于授予 Brand 的美国专利 4,338,346 中的 L-天冬氨酸基-L-1-羟甲

基烷基酰胺甜味剂、公开于授予 Rizzi 的美国专利 4,423,029 中的 L-天冬氨酸酯基-1-羟乙基烷基酰胺甜味剂、公布于 1986 年 1 月 15 日的授予 J.M Janusz 的欧洲专利申请 168,112 中公布的 L-天冬氨酸酯基-D-苯基甘氨酸酯和酰胺甜味剂等。尤其优选的可任选的和附加的甜味剂是天冬甜素。

抗氧化剂

水还可包括足量的食品级抗氧化剂以抑制上述物质尤其是类脂的氧化。过度氧化可导致这些成分变味。过度氧化还可导致在混合物中的任何抗坏血酸或其它容易氧化的维生素或矿物质的降解和失活。

可使用已知的或常规的食品级抗氧化剂。此类食品级抗氧化剂包括但不限于丁基羟基苯甲醚 (BHA)、丁基化羟基甲苯 (BHT) 及其混合物。技术人员可以很容易地确定选择有效量的食品级抗氧化剂。此量或浓度的限制通常应符合政府的规定。

水组合物的制备

本发明的水组合物可由多种水源制备。最优选的是去离子水、软化水、由市售的反渗透方法处理过的水或蒸馏水。

本发明提供加工步骤，其中通过氧化还原调节实现水的矿物质和维生素强化而没有产生不可取的颜色、溶解度、味道和生物利用率，在这种情况下氧化还原调节降低了氧化还原电势。优选的处理方法包括除去和/或清除水中导致其高氧化还原电势的主要物质，该物质为溶解氧。该方法包括水脱氧以减小水中氧气的浓度，或清除所有的溶解氧。优选的水脱氧方法包括用二氧化碳或其它惰性气体脱除氧（及其它溶解的气体）。优选作为惰性气体，如氮气。氧含量还可通过把水加热至高温来降低，在高温下其溶解度降低。另外的方法包括将还原剂加入水中，如抗坏血酸。水源水中的氧含量典型地被减少至小于 5ppm，优选小于 3ppm，且更优选小于 1ppm。

脱氧处理典型地也除去其它增加氧化还原电势的物质，如任何卤素气体如氯气，以及挥发性有机物质。此外，处理所用的水使其含有最少量的其它氧化还原电势大于铁的电子受体。这些包括臭氧、氯化物和次氯酸盐、硝酸盐和亚硝酸盐以及锰 (IV)。

然后，典型地在温和的搅拌下以所需的营养含量混合矿物质化合物。优选地，混合步骤在惰性气体保护下进行，以使产品与外部空气和氧气隔离。

最后，将水装入玻璃或塑料瓶，或其它合适的容器中。优选地，瓶子的塑料是不透氧的屏障。这种不渗氧瓶为市售的，并且对本领域的技术人员而言将是已知的。

实施例

如下是依照本发明使用的组合物的非限制性实施例。组合物使用常规方法制备。给出下述实施例是为了举例说明本发明，而不是以任何方式来限制其范围。

实施例 1

制备一种组合物，其以所示的量含有下列成分：

成分	用量
SunActive 铁 (8.0% Fe)	1.8mg
二甘氨酸锌 (21.8% Zn)	1.5mg
抗坏血酸钠形式的维生素 C (88.9% 维生素 C)	60mg
维生素 B6	0.2mg
维生素 B12 (1% 维生素 B12)	0.6mg
柠檬酸	.01gm
叶酸	40mg
反渗透/Millipore (Milli-Q) 水	250ml

制备组合物时，该强化和调味水无变色或铁锈色，无沉淀或浑浊，且具有低氧化还原电势，并且与单独的媒介物（反渗透/Millipore (Milli-Q) 水）比较时金属味或余味无显著不同。

实施例 2

如本发明所述，且更具体地讲，如实施例 1 所述的矿物质强化的水组合物与普通的自来水、通常的反渗透方法处理的蒸馏水和各种市售的瓶装水进行比较。一些市售瓶装水补充了维生素。使用氧化还原电势的测量值（以“mV”列于表 2A 中）和 pH 值，对不同“A”和“B”值计算不等式 $0 \geq RP - (A - B \cdot pH)$ 。这些计算的结果在表 2A 给出。表 2B 给出了这些产品比较的其它数据。

表 2A

			<u>A = 400</u>	<u>A = 380</u>	<u>A = 360</u>	<u>A = 340</u>
	<u>mV</u>	<u>PH 值</u>	<u>B = 20</u>	<u>B = 18</u>	<u>B = 16</u>	<u>B = 14</u>
实施例 1 的水	192	4.85	-111	-101	-90	-80
自来水	316	8.95	95	97	99	101
反渗透水	360	5.75	75	84	92	101
新鲜的 milliQ ¹	320	6.52	50	57	64	71
储存的 milliQ	336	5.74	51	59	68	76
加钙的 Aquafina ²	403	4.21	87	99	110	122
Aquafina Multi-V	365	3.96	44	56	68	80
Aquafina Daily C	338	4.04	19	31	43	55
Hansen Energy ³	406	3.76	81	94	106	119
Propel Fitness ⁴	384	3.47	53	66	80	93
Reebok Fitness ⁵	432	3.12	94	108	122	136
Glacéau Fruitwater ⁶	427	3.47	96	109	123	136

表 2B

	<u>溶解的</u>		<u>Hunter</u>
	<u>氧</u>	<u>浊度</u>	<u>“b”</u>
实施例 1 的水	1.15	0.643	-0.12
自来水	8.02	0.447	-0.24
反渗透水	6.51	0.4	-0.26
新鲜的 milliQ ¹	4	0.435	-0.26
储存的 milliQ	9.29	0.476	-0.23
加钙的 Aquafina ²	1.15	0.492	-0.24
Aquafina Multi-V	0.22	7.48	-0.12
Aquafina Daily C	0.17	0.612	-0.14
Hansen Energy ³	7.06	0.671	-0.25
Propel Fitness ⁴	5.69	4.96	-0.17
Reebok Fitness ⁵	3.63	0.575	-0.17
Glacéau Fruitwater ⁶	7.47	0.628	-0.24

¹MilliQ 为来自 Millipore Academic 超纯水纯化系统的分析级蒸馏反渗透水

²Aquafina 为 Pepsi 生产的市售瓶装水制品

³Hansen Energy 为 Hansen Beverage Company 生产的市售瓶装水制品

⁴Propel Fitness 为 The Gatorade Company 生产的市售瓶装水制品

⁵Reebok Fitness 为 Cleary Canadian Beverage Corporation 生产的市售瓶装水制品

⁶Glaceau Fruitwater 为 Energy Brands, Inc.生产的市售瓶装水制品