



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

- (21) Patentansøgning nr.: 3104/83
(22) Indleveringsdag: 05 jul 1983
(41) Alm. tilgængelig: 07 jan 1984
(44) Fremlagt: 11 mar 1991
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 06 jul 1982 US 395423

(51) Int.Cl.⁵ A 23 L 1/236

- (71) Ansøger: G.D. *SEARLE & CO.; P.O.Box 1045; Skokie; Illinois 60076, US
(72) Opfinder: John Andrew *Colliopoulos; US, James George *Young; US, Josef Heng-Ko *Tsau; US

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) **Varmestabil sødemiddel**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

3104-83

Varmestabil sødemiddel indeholdende en kombination af et dipeptidsødemiddel, fortrinsvis aspartam eller et salt eller kompleks deraf, og en polyglucose eller polymaltose i forholdet 1:40 til 1:200. Polyglucosen udgøres fortrinsvis af ca. 89 vægtprocent D-glucose, ca. 10 vægtprocent sorbitol og ca. 1 vægtprocent citronsyre.

Sødemidlet er værdifuldt til tilvejebringelse af kogte og bagte fødevarer med lavt kalorieindhold.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte, varmestabile sødemidler indeholdende en kombination af et dipeptidsødemiddel og en polyglucose eller en polymaltose.

Dipeptidsødemidler er aspartyl-substituerede phenylalaninforbindelser med en sødeevne, der er mange gange større end sødeevnen for saccharose. Man fandt frem til dem i 1960'erne, og de er blevet udviklet som erstatninger for sukker med lavt kalorieindhold. De har ikke en bitter eftersmag, som det er tilfældet med visse kunstige sødemidler.

De dipeptidsødemidler, der anvendes til udøvelse af den foreliggende opfindelse, er af den type, der er beskrevet i US-patentskrift nr. 3.475.403, nr. 3.492.137 og nr. 4.029.701 samt i DK-patentansøgning nr. 2464/83. Desuden er flere dipeptidsødemiddelkomplekser beskrevet i DK-patentansøgning nr. 1080/83.

Selv om det er attraktivt at anvende disse dipeptidsødemidler og deres syresalte som sødemidler, kan de ikke frit erstatte sukker ved madlavning eller bagning. Det er velkendt, at opvarmning af den frie base og hidtil kendte saltformer af aspartam medfører, at de nedbrydes og mister deres søde smag. Derfor kan de ikke anvendes i fødevarer, som kræver kogning eller som, når de er blandet med levnedsmiddelbestanddele, gennemgår en opvarmningsproces, såsom pasteurisering.

Som beskrevet ovenfor er dipeptidsødemidler kendte inden for området. Polyglucose og polymaltose er beskrevet i US-patentskrift nr. 3.766.165 og 3.876.794. Desuden beskriver US-patentskrift nr. 3.971.857 et hurtigt opløsende, lav-hydroskopisk, varmfølsomt sødemiddel, der er opnået ved at samtørre en opløsning af et dipeptidsødemiddel med en polyglucose i forholdet 1:19 til 3:7, fortrinsvis i forholdet 1:3 til 1:4. I US-patentskrift nr. 3.971.857 er det imidlertid angivet, at der skal udvises forsigtighed ved tørring af opløsningen for at forhindre termisk nedbrydning.

Det er derfor formålet med den foreliggende opfindelse af udvikle et varmstabilt sødemiddel indeholdende en kombi-

nation af et dipeptidsødemiddel og en polyglucose eller en polymaltose.

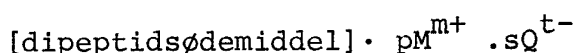
Ifølge opfindelsen har det vist, at dette formål opnås med det her omhandlede varmostabile sødemiddel, som er ejendommeligt ved, at forholdet mellem dipeptidsødemidlet og polyglucosen eller polymaltosen er fra 1:40 til 1:200. Det har overraskende vist sig, at et sådant sødemiddel ikke vil undergå signifikant termisk nedbrydning af dipeptidsødemidlet, når det i kager og andre bagevarer anvendes som et sødemiddel og et middel, der gør produktet løst og fyldigt ("bulking agent"). Desuden har kager eller andre bagte eller kogte varer, der er fremstillet på denne måde, et volumen, en konsistenskvalitet og sødeevne, der svarer til en sukkerkontrol.

Forholdet mellem dipeptidsødemiddel og polydextrose kan være fastsat til et indbyrdes forhold ved hjælp af agglomereringsmetoder, såsom agglomering med fluid masse eller forstøvningstørring. (Se f.eks. agglomerating, instantizing and spray drying, Food Technology, side 60-71, juni (1975)). Enkle blandingsmetoder vil imidlertid også være tilstrækkelige til udøvelse af den foreliggende opfindelse, hvis sødemidlet er tilstrækkeligt dispergeret.

Polydextrose, som et kommercielt tilgængeligt præparat, er et polysaccharid (dvs. en polyglucose) med et lavt kalorieindhold (1 kcal/g) og en lille eller ingen sødeevne. Det anvendes primært som en samlet erstatning med lavt kalorieindhold for sukker i fødevarer. Polydextrose er en delvis metaboliserbar, vandopløselig polymer fremstillet ved kondensation af en smelte, som består af ca. 89 vægtprocent D-glucose, 10 vægtprocent sorbitol og 1 vægtprocent citronsyre. Polydextrose kan være delvist neutraliseret med kaliumhydroxid.

Foretrukne dipeptidsødemidler er alkylesterne af α -L-aspartyl-L-phenylalanin, især methylesteren (aspartam eller APM), dets salte og metalkomplekser deraf. Aspartamsulfat og organosulfonatsalte er særligt anvendelige på grund

0 af deres naturlige varmestabilitet, der således forøger den
 tilvejebragte termiske beskyttelse. Disse sulfat- og organo-
 sulfonatsalte kan være fremstillet i et højpolar opløs-
 ningsmiddel indeholdende en hensigtsmæssig syre til salttan-
 5 nelse. De til udøvelse af den foreliggende opfindelse an-
 vendelige dipeptidsødemiddel-metalkomplekser kan repræsenteres
 ved hjælp af nedenstående formel



10 hvori m og t er hele tal fra 1 til 3 enten ens eller forskellige,
 hvori p er forholdet mellem M^{m+} og dipeptidsødemidlet, som
 kan være fra 0,1 til 3, hvori s er forholdet mellem Q^{t-} og di-
 peptidsødemidlet, og hvori $p \times m = s \times t$, hvori M^{m+} er en
 15 farmakologisk acceptabel metalion eller en kombination af
 farmakologisk acceptable metalioner, og hvori Q^{t-} er en
 farmakologisk acceptabel anion eller en kombination af anioner.
 Disse komplekser dannes ved samformaling af APM med
 hensigtsmæssige metalsalte i en alkoholisk opløsning og
 20 tørring.

Polyglucose og polymaltose henviser til polymere mate-
 rialer, hvori størstedelen af monomerdelen er glucose,
 maltose eller andet saccharid, såvel som polymere materialer,
 hvori glucose-, maltose- eller sacchariddelen er esteri-
 25 ficeret med dele afledt af polycarboxylsyrer anvendt som
 polymerisationsaktiverende midler. De syrer, der anvendes
 som polymerisationsaktivatorer, katalysatorer eller tvær-
 bindende midler kan være en af en række af forholdsvis ikke-
 flygtige, spiselige organiske polycarboxylsyrer. Det
 30 foretrækkes især at anvende citron-, fumar-, vin-, rav-, adipin-,
 itacon- eller terephthalsyrer. Anhydriderne af rav-,
 adipin- og itaconsyrer kan også anvendes. Syren eller an-
 hydridet skal kunne anerkendes til anvendelse i fødemidler,
 dvs. de skal være velsmagende og fri for en signifikant
 35 skadelig virkning i den mængde, der almindeligvis anvendes.
 Den syre, der vælges, skal være forholdsvis ikke-flygtig,

0 idet mere flygtige syrer kan fordampe under opvarmnings- og
smelteprocesserne, ved hvilke blandingen polymeriseres. De
anvendte polycarboxylsyrer esterificeres i høj grad, men
ufuldstændigt med polyglucose eller polymaltose under polymeri-
5 seringsprocessen, der tilvejebringer syrepolyglucoseestere
eller syrepolymaltoseestere. Dette påvises ved hjælp af
den resterende surhed af polyglucoser og polymaltoser
efter dialyse og genvinding af syren efter hydrolyse af
produktet. Inkorporering af syredelene i polyglucoserne
10 eller polymaltoserne påvirker ikke deres egnethed til menneske-
føde. Uspiselige syrer er ikke, selv om de er kemisk egnede
for fremgangsmåden, egnede til anvendelse ved fremstillingen
af spiselige polyglucoser eller polymaltoser. Derfor skal
valget af den syrekatalysator, der skal anvendes, rette sig
15 efter den menneskelige sikkerhed og mangel på signifikant
toksicitet. Uorganiske syrer er ikke egnede til anvendelse
som syrekatalysatorer i vandfri smeltepolymerisation, idet
de ikke vil tjene som tværbindingmidler ved fremstillingen
af uopløselige polyglucoser og polymaltoser. På samme måde
20 vil monocarboxylsyrer katalysere polymerisationen, men vil
ikke være så effektive som tværbindingmidler.

En uopløselig polyglucose- eller polymaltosepolymer af
den type, der anvendes ved den foreliggende opfindelse, inde-
holder sandsynligvis tværbindende polycarboxylsyreesterdele
25 mellem forskellige polyglucose- eller polymaltosemolekyler.
For de egnede polymere, der anvendes ved den foreliggende
opfindelse, esterificeres hver syredel mere sandsynligt med
kun ét polymermolekyle. De fleste af de polyglucoser, der
produceres ved den her omhandlede opfindelse, har en
30 gennemsnitsmolekylvægt fra 1.500 til 36.000. De
opløselige polyglucoser har vist sig at have en gennemsnits-
molekylvægt fra 1.500 til 18.000, og de uopløselige
polyglucoser anvendt ved den foreliggende opfindelse har
vist sig at have en gennemsnitsmolekylvægt mellem 6.000
35 og ca. 36.000. Molekylvægt af polyglucoserne har almindeligvis
vist sig at være i området fra 1.000 til 24.000,
hvor de fleste molekylvægte falder inden for området fra
4.000 til 12.000.

0

De bindinger, der er fremherskende i polyglucoserne, er primært 1→6, men andre bindinger optræder også. I de opløselige polyglucoser esterificeres hver syredel til polyglucose. Hvor syredelen er esterificeret til mere end én polyglucosedel, tilvejebringes tværbinding.

5

Polyglucoser og polymaltoser er værdifulde til at bibringe diætiske fødevarer sukkers fysiske egenskaber, bortset fra sødhed, fra hvilke fødevarer sukker er fjernet og/eller erstattet af kunstige eller andre sødemidler. I bagte varer påvirker polyglucoserne og polymaltoserne f.eks. rheologien og strukturen på samme måde som sukker og kan erstatte sukker som et middel, der gør produktet løst og fyldigt ("bulking agent"). Typiske anvendelser for opløselige polyglucoser findes i fødevarer med lavt kalorieindhold, såsom gelé, syltetøj, henkogte frugter, marmelade og frugtmos, i diætiske, dybfrosne fødemidler, f.eks. flødeis, mælkeis, sorbet- og serbetis, i bagte varer, såsom kager, småkager, dej og andre fødevarer, der indeholder hvede eller andet mel, glasur, bolsjer og tyggegummi, i drikkevarer, såsom alkoholfri drikkevarer og rodekstrakter, i sirupper, desserter, sauce og budding, i salatdressing og som midler, der gør produktet løst og fyldigt.

10

15

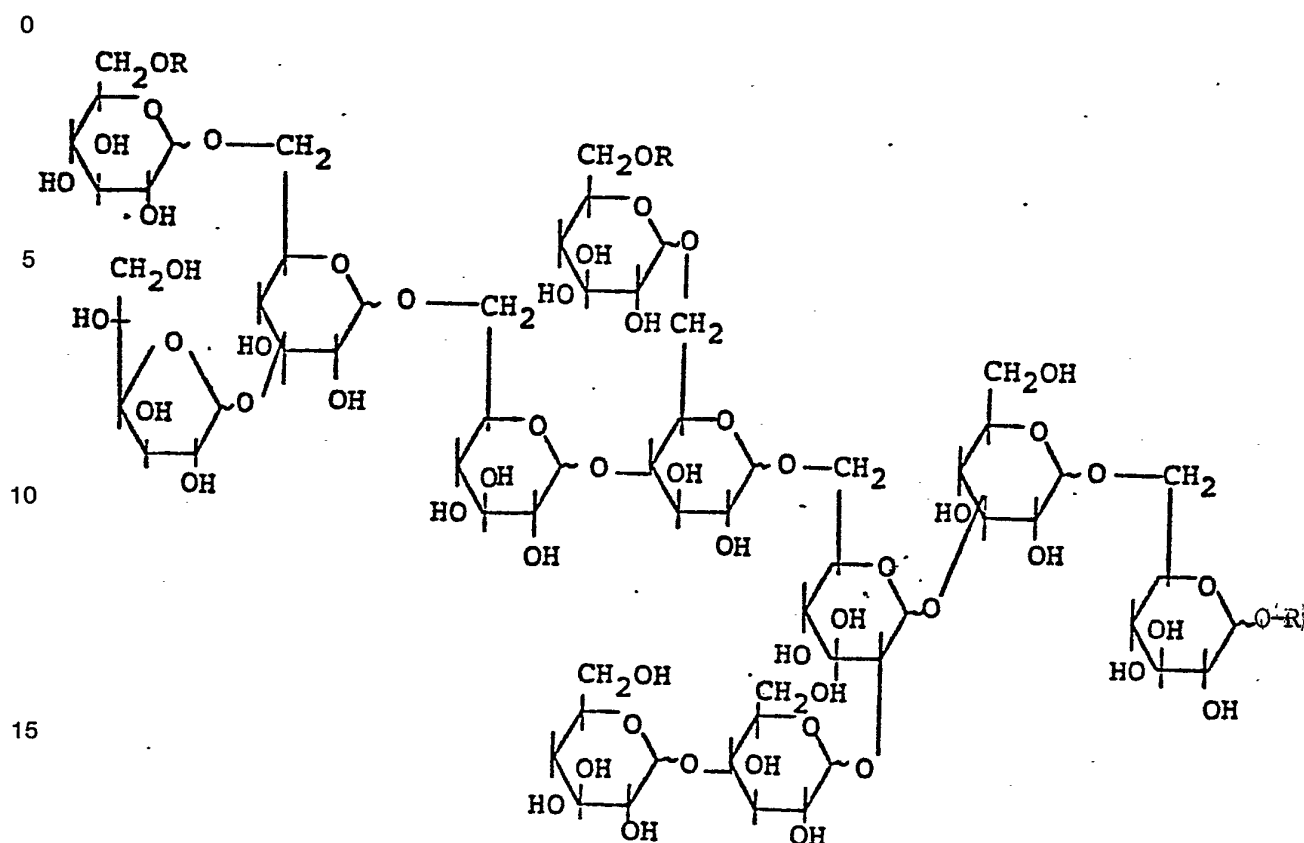
20

Polydextrose, som kommercielt anerkendt til fødemiddel-anvendelse, er næsten helt sammensat af tilfældigt tværbundne glucosepolymere med alle typer glucosidbindinger, hovedsageligt 1-6 bindingen (Food Tech. juli 1981, side 44-49), og det indeholder nogle sorbitolendergrupper og monoesterbindinger med citronsyre. Sammen med selve polymeren er der små mængder resterende råmaterialer (glucose, sorbitol og citronsyre). Den kemiske struktur for den kommercielt tilgængelige polydextrose er:

25

30

35



20 R = hydrogen, glucose, sorbitol, citronsyre eller polydextrose.

Strukturen af denne ene form for en polydextrose kan hjælpe med til at forklare, hvad der antages at være mekanismen. En første mulighed er, at tværbindingssmidlet, f.eks. citronsyre, er et bindende center for dipeptidsødemidlet.

25 Under normale omstændigheder ville et dipeptidsødemiddelsalt, f.eks. citronsyre-APM-saltet, vise sig termisk ustabil, idet den anioniske del af molekylet ville have en tendens til hurtigt at medføre cyklisering. Hvis dipeptidsødemidlet er bundet til citronsyredelen af polydextrose, er den anioniske

30 del af molekylet imidlertid bundet til den polymere, og derfor bliver cyklisering vanskeligere. En anden mulighed kan ses i den forgrenede kædekonfiguration i polydextrose. De talrige lommer, der er dannet på strukturen, tilvejebringer centre for indkapsling. Dipeptidsødemidlet ville "passe" ind i

35 centrene og blive holdt ved hjælp af hydrogenbinding. Det er indlysende, at andre polysaccharider med forgrenet kæde eller andre forbindelser med anioniske bundne polymere bindingscentre også vil være egnede til udøvelse af den foreliggende

0

opfindelse. De her omhandlede komplekser er af særlig betydning på den måde, at de ser ud til at "passe" sammen ind i strukturen, hvilket muligvis forklarer deres forøgelse i termisk stabilitet i sammenligning med andre dipeptidsødemidler.

5

Det har vist sig, at den termiske beskyttelse praktisk taget kun indtræder inden for et bestemt område.

Inden for et forhold mellem dipeptidsødemiddel og polydextrose på mellem 1:40 og 1:200 forbliver dipeptidsødemidlet

10

signifikant sødt og acceptabelt til madlavning og bagning.

Nedenfor dette område aftager sødeevnen signifikant, og forholdet mellem dipeptidsødemiddel og polydextrose er for stort til

tilvejebringelse af både sødeevne og evnen til at gøre produktet løst og fyldigt til madlavnings- og bageformål. Over dette

15

område formindskes sødeevnen også. Desuden ville der ikke

være tilstrækkeligt sødemiddel i blandingen i forhold til

polydextrose til at gøre den til et praktisk sødemiddel til

madlavning og bagning. Et foretrukket forhold mellem

sødemiddel og polydextrose er fra ca. 1:80 til 1:60.

20

Det her omhandlede middel kan derpå inkorporeres

i bagte og kogte fødevarer som en erstatning for sødemidler med

stort volumen, mel, osv., idet det således signifikant formindsker

mængder af kalorier og bibeholder sødeevnen uden termisk

nedbrydning af dipeptidsødemidlet.

25

Nedenstående eksempler skal yderligere illustrere

enkeltheder ved fremstillingen og anvendelsen af det

termisk stabile dipeptidsødemiddel.

Nedenstående eksempler anvender alle kommercielt

tilgængeligt polydextrose som anerkendt til anvendelse i

30

fødevarer i 21CFR Part 172, Federal Register, bind 46, nr. 108.

35

0

Eksempel 1 Agglomereret APM/polydextrose

Under anvendelse af et "Waring"-blandeapparat formales 0,324 kg APM med 1,4 kg maltodextrin med en DE-forhold på 10 procent vægt/vægt ("Maltrin M-100") og agglomereres ifølge følgende procedure: 33,271 kg polydextrose anbringes i et Freund-agglomereringsapparat og agglomereres under anvendelse af maltodextrinet som bindemiddel.

5

10 Eksempel 2 Gul kage med APM

En gul kage bages under anvendelse af følgende ingredienser ved $175 \pm 10^{\circ}\text{C}$ i 40 min. Alle ingredienser anbringes i en "Kitchenaid"-røremaskine og røres, indtil blandingen er rimeligt homogen.

15

	Mel	154,4 g
	APM	1,93 g
	"Maltrin M-100"	104,2 g
	Bagepulver	6,83 g
20	Salt	3,42 g
	Mælk	193,64 g
	Sprødhedsgiver	55,6 g
	Æg	54,2 g
	Vanille	<u>3,13 g</u>
25	I alt	577,35 g

30

Udvindingen af APM i kontrolkagen er 11%, og ved smagsprøven har kagen ikke nogen mærkbar sød smag. APM-indholdet analyseres ved hjælp af væskechromatografi med stor ydeevne på følgende måde.

35

Væskechromatografien med stor ydeevne (HPLC)-afprøvnin-
 gen gennemføres ved anvendelse af standardmetoder og
 en analytisk HPLC-system, der fremstilles af Waters
 Associates, Milford, Mass. Søjlen er en "Dupont Zorbax C-8[®]"
 fra E.I. Dupont, Inc., Wilmington, Delaware, og den måler 15 cm x
 4,6 mm indvendig diameter. Den mobile fase er en blanding af
 acetonitril, tetrahydrofuran og 0,05 M vandigt natriumphosphat i

0 forholdet 4:1:45. UV-detektering af produktet måles ved
 210 nm. Strømningshastigheden er 2 ml pr. minut, og ind-
 givelsesvolumenet er 10 µliter. Typiske retentionstider
 er aspartylphenylalaninmethylester (APM) 4,3 minutter;
 5 deketopiperazin (DKP) 2,2 minut; aspartylphenylalanin (AP)
 1,5 minut. DKP og AP er nedbrydningsprodukter, der typisk
 findes som urenheder i APM.

Eksempel 3 Gul kage med agglomereret APM/polydextrose

10 En gul kage fremstilles under anvendelse af 127,5 g
 af de i eksempel 1 agglomererede produkt, og de følgende
 ingredienser bages ved $175 \pm 10^{\circ}\text{C}$ i 40 min. Alle ingredienser
 anbringes i en "Kitchenaid"-røremaskine, og blandingen røres,
 indtil den er rimeligt homogen.

15	Mel	137,5 g
	Bagepulver	6,5 g
	Salt	3,3 g
	Mælk	183,0 g
20	Sprødhedsgiver	74,7 g
	Æg	54,0 g
	Vanille	<u>4,0 g</u>
	I alt	590,5 g

25 Udvindingen af APM i kagen er 71% under anvendelse af
 HPLC, og kagen har en mærkbar sød smag.

Eksempel 4 Gul kage med en vådblanding af APM/polydextrose

30 En kage bages ifølge eksempel 3 med den undtagelse,
 at APM/polydextrosen vådblandes med mælken inden in-
 korporering i blandingen. Udvinning af APM efter bagning
 er 71% ved hjælp af HPLC.

Eksempel 5

35 Kager bages ifølge eksempel 2 og 3 med den undtagelse,
 at Ca-komplekset anvendes uden agglomerering med polydextrose
 med følgende resultater ved hjælp af HPLC.

0

APM - CaCl ₂ -kompleks/polydextrose	69%
APM - CaCl ₂ -kompleks/intet polydextrose	50%

Eksempel 6 Chokoladekage

5

Chokoladekager fremstilles ifølge eksempel 4 med den undtagelse, at hensigtsmæssigt chokoladesmagsstof og (APM+)₂SO₄ anvendes med følgende resultater:

(APM+) ₂ SO ₄ /polydextrose	44% APM
(APM+) ₂ SO ₄ /intet polydextrose	11% APM

10

Eksempel 7 Gul kage uden for det acceptable område

En kage fremstilles ifølge eksempel 2 med den undtagelse, at forholdet mellem polydextrose og APM er 20:1. Udvindingen af APM er 13,6% ved hjælp af HPLC, og kagen er ikke mærkbar sød. En kontrolkage uden polydextrose tilvejebringer 11% APM ved hjælp af HPLC.

15

Eksempel 8 Vådbehandling

20

1 g APM formales og blandes grundigt med 50,0 g polydextrose, 25,0 ml alkohol tilsættes og blandes grundigt til en viskos masse. Massen tørres derpå i vakuum ved 60± 5°C i 2 timer, og den tørre masse formales til et fint pulver.

25

Det fine pulver opvarmes til 145± 5°C i 25 minutter og undersøges derpå for APM ved hjælp af HPLC, hvilket resulterer i 23% nedbrydning mod 67% nedbrydning ved anvendelse af det i eksempel 1 agglomererede produkt.

Eksempel 9

30

Sirupper fremstilles med 40 mg APM, 4,75 g polydextrose, 0,25 g "Maltrin 100" og 2,1 g vand eller fortyndede KOH-opløsninger til forøgelse af pH-værdien fra 2,9 til 5,4. Et andet sæt prøver indeholder 40 mg APM, 5,0 g "Maltrin 100", fra 100 mg til 400 mg citronsyre og 2,1 g vand. Prøverne opvarmes til 145± 5°C i 25 minutter, og analytiske resultater er angivet nedenfor.

35

	Prøvesammensætning (mg)			pH	Undersøgelse af	
	Poly-	"Maltrin	Citron-		opvarmet prøve	
	dextrose	100"	syre		APM (% af det teoretiske)	
0						
5	40,0	4750	250	---	2,9	75
	40,0	4750	250	---	3,7	67
	40,0	4750	250	---	4,7	56
	40,0	4750	250	---	5,4	40
10	40,7	-----	5000	---	4,7	77
	42,0	-----	5000	100	2,6	41
	40,9	-----	5000	202	2,3	24
	41,0	-----	5000	401	2,0	13
15						
20						
25						
30						
35						

P A T E N T K R A V .

1. Varmestabilt sødemiddel indeholdende en kombination af et dipeptidsødemiddel og en polyglucose eller en polymaltose, k e n d e t e g n e t ved, at forholdet mellem dipeptidsødemidlet og polyglucosen eller polymaltosen er fra 5 1:40 til 1:200.

2. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at dipeptidsødemidlet er aspartam, dets salte eller dets komplekser.

10 3. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at polyglucosen indeholder 89 vægtprocent D-glucose, 10 vægtprocent sorbitol og 1 vægtprocent citronsyre.

4. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at kombinationen indeholder agglomereret dipeptidsødemiddel.

15 5. Middel ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at forholdet mellem aspartam og polyglucose eller polymaltose er fra 1:80 til 1:160.