

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

A61K 47/48 (2006.01)

C08B 37/00 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780051781.5

[43] 公开日 2010年2月3日

[11] 公开号 CN 101641118A

[22] 申请日 2007.12.27

[21] 申请号 200780051781.5

[30] 优先权

[32] 2006.12.27 [33] US [31] 60/877,489

[32] 2006.12.27 [33] US [31] 60/877,463

[86] 国际申请 PCT/US2007/088929 2007.12.27

[87] 国际公布 WO2008/083213 英 2008.7.10

[85] 进入国家阶段日期 2009.8.26

[71] 申请人 嘉吉公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 K·斯特拉斯伯格

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
代理人 于 辉

权利要求书 6 页 说明书 45 页 附图 26 页

[54] 发明名称

通过制备环糊精包合复合物来实现稳定

[57] 摘要

本发明提供一种含有与环糊精复合的客体的产品，其中所述客体在所述产品中更稳定，并且不会象含有相同客体但没有环糊精的产品那样快速降解。此外，本发明提供用环糊精稳定客体的方法和降低客体降解产物形成的方法。

1. 一种含有与环糊精复合的客体 and 客体降解产物的产品，所述产品在至少约 88°F 的温度下储存至少约 30 天时其客体与客体降解产物比为至少约 5: 1。
2. 如权利要求 1 所述的产品，其中在至少约 88°F 的温度下储存至少约 30 天时客体与客体降解产物比为至少约 10: 1。
3. 如权利要求 1 所述的产品，其中在至少约 88°F 的温度下储存至少约 60 天时客体与客体降解产物比为至少约 5: 1。
4. 如权利要求 1 所述的产品，其中在至少约 88°F 的温度下储存至少约 90 天时客体与客体降解产物比为至少约 5: 1。
5. 一种含有与环糊精复合的客体的产品，其中在至少约 88°F 的温度下储存约 30 天时客体在所述产品中的浓度降低不超过约 25%。
6. 如权利要求 5 所述的产品，其中在至少约 88°F 的温度下储存约 30 天时所述浓度降低不超过约 45%。
7. 如权利要求 5 所述的产品，其中在至少约 88°F 的温度下储存约 90 天时所述浓度降低不超过约 25%。
8. 一种含有与环糊精复合的客体的产品，其中所述客体的浓度随时间降低，并且其中在约 30 天后所述客体在所述产品中的浓度降低低于所述客体在对照中的浓度降低。

9. 一种含有与环糊精复合的客体 and 客体降解产物的产品，其中在约 30 天后所述客体降解产物的存在浓度低于在约 30 天后所述客体降解产物在对照中的浓度。

10. 一种含有与环糊精复合的客体 and 客体降解产物的产品，其中与客体降解产物在对照中的形成相比，所述客体降解产物的形成减少至少约 200%。

11. 如权利要求 10 所述的产品，其中与客体降解产物在对照中的形成相比，所述客体降解产物的形成减少至少约 500%。

12. 一种含有多不饱和脂肪酸和环糊精的产品，其中所述多不饱和脂肪酸与所述环糊精复合。

13. 如权利要求 12 所述的产品，其中所述多不饱和脂肪酸是  $\omega$ -3 脂肪酸。

14. 如权利要求 1~13 中任一项所述的产品，其中所述环糊精包括  $\beta$ -环糊精。

15. 如权利要求 14 所述的产品，其中所述  $\beta$ -环糊精包括取代的  $\beta$ -环糊精。

16. 如权利要求 15 所述的产品，其中所述取代的  $\beta$ -环糊精包括羟基丙基  $\beta$ -环糊精。

17. 如权利要求 16 所述的产品，其中所述  $\beta$ -环糊精包括羟基丙基  $\beta$ -环糊精和  $\beta$ -环糊精的混合物。

18. 如权利要求 17 所述的产品，其中所述羟基丙基  $\beta$ -环糊精和所述  $\beta$ -环糊精的存在比为约 2: 1~约 1: 30。

19. 如权利要求 1~18 中任一项所述的产品，其中所述产品含有过量的环糊精。

20. 如权利要求 1~11 和 13~19 中任一项所述的产品，其中所述客体包括调味剂。

21. 如权利要求 20 所述的产品，其中所述调味剂包括柠檬醛。

22. 如权利要求 1~11 和 13~19 中任一项所述的产品，其中所述客体包括着色剂。

23. 如权利要求 1~11 和 13~19 中任一项所述的产品，其中所述客体包括营养剂。

24. 如权利要求 1~23 中任一项所述的产品，其中所述产品是饮料。

25. 如权利要求 24 所述的产品，其中所述饮料是碳酸饮料。

26. 如权利要求 1~23 中任一项所述的产品，其中所述产品是食品。

27. 如权利要求 1~26 中任一项所述的产品，其中环糊精的存在量为约 0.05 重量%~约 0.50 重量%。

28. 如权利要求 27 所述的产品，其中环糊精的存在量为约 0.2 重量%。

29. 如权利要求 27 所述的产品，其中环糊精的存在量为约 0.1 重量%。

30. 如权利要求 1~18 和 20~29 中任一项所述的产品，其中环糊精：客体比为约 1: 1。

31. 如权利要求 1~29 中任一项所述的产品，其中环糊精：客体比大于约 1: 1。

32. 一种减少产品中的客体随时间推移而降解的方法，所述方法包括将与环糊精复合的客体加到所述产品中，其中所述客体在乳化剂的存在下与环糊精复合，并且其中与对照相比，所述客体的降解由于所述客体与环糊精的复合而减少约 25%。

33. 如权利要求 32 所述的方法，其中所述客体的降解是由于暴露于光而引起的。

34. 一种减少随时间推移客体在产品中的浓度降低的方法，所述方法包括：将与环糊精复合的客体加到所述产品中，其中与对照相比，所述客体的浓度降低由于所述客体与环糊精的复合而减少至少约 25%。

35. 如权利要求 34 所述的方法，其中所述客体的降解是由于暴露于光而引起的。

36. 一种改善暴露于光时产品的调味剂的稳定性的方法，所述方法包括将与环糊精复合的客体加到所述产品中，其中与对照相比，所述调味剂的稳定性改善至少约 25%。

37. 如权利要求 36 所述的方法，其中与对照相比，所述调味剂的稳定性改善至少约 45%。

38. 一种制备含有多不饱和脂肪酸的产品的方法,所述方法包括将未复合的多不饱和脂肪酸与环糊精混合而形成复合物; 和将所述复合物加到所述产品中。

39. 如权利要求 38 所述的方法, 其中所述多不饱和脂肪酸在乳化剂存在下与环糊精复合。

40. 如权利要求 32~37 中任一项所述的方法, 其中所述客体在乳化剂存在下与环糊精复合。

41. 如权利要求 32~40 中任一项所述的方法, 其中环糊精包括  $\beta$ -环糊精。

42. 如权利要求 41 所述的方法, 其中  $\beta$ -环糊精包括取代的  $\beta$ -环糊精。

43. 如权利要求 42 所述的方法, 其中取代的  $\beta$ -环糊精包括羟基丙基  $\beta$ -环糊精。

44. 如权利要求 41 所述的方法, 其中  $\beta$ -环糊精包括羟基丙基  $\beta$ -环糊精和  $\beta$ -环糊精的混合物。

45. 如权利要求 44 所述的方法, 其中羟基丙基  $\beta$ -环糊精和  $\beta$ -环糊精的存在比为约 2: 1~约 1: 30。

46. 如权利要求 32~45 中任一项所述的方法, 其中所述产品含有过量的环糊精。

47. 如权利要求 32~45 中任一项所述的方法, 其中所述客体包括调味剂。

- 
48. 如权利要求 47 所述的方法，其中所述调味剂包括柠檬醛。
49. 如权利要求 32~46 中任一项所述的方法，其中所述客体包括着色剂。
50. 如权利要求 32~46 中任一项所述的方法，其中所述客体包括营养剂。
51. 如权利要求 32~50 中任一项所述的方法，其中所述产品是饮料。
52. 如权利要求 51 所述的方法，其中所述饮料是碳酸饮料。
53. 如权利要求 32~50 中任一项所述的方法，其中所述产品是食品。
54. 如权利要求 32~53 中任一项所述的方法，其中环糊精的存在量为约 0.05 重量%~约 0.50 重量%。
55. 如权利要求 54 所述的方法，其中环糊精的存在量为约 0.2 重量%。
56. 如权利要求 54 所述的方法，其中环糊精的存在量为约 0.1 重量%。
57. 如权利要求 32~45 和 47~56 中任一项所述的方法，其中环糊精：客体比为约 1：1。
58. 如权利要求 32~56 中任一项所述的方法，其中环糊精：客体比大于约 1：1。

## 通过制备环糊精包合复合物及其制备方法

### 相关申请的交叉引用

本申请要求在 2006 年 12 月 27 日提交的美国申请 Serial No. 60/877,489 和 2006 年 12 月 27 日提交的美国申请 Serial No. 60/877,463 的优先权,在此通过引用将它们加入。

### 背景技术

以下美国专利 No. 公开了环糊精用于复合各种客体分子的用途,在此通过引用以下全部内容并入: Borden 的美国专利 No. 4,296,137、4,296,138 和 4,348,416 (用于口香糖、洁齿剂、化妆品等中的调味材料); Gandolfo 等的 4,265,779 (洗涤剂组合物中的泡沫抑制剂); Hyashi 等的 3,816,393 和 4,054,736 (用作药物的前列腺素); Mifune 等的 3,846,551 (杀虫和杀螨组合物); Noda 等的 4,024,223 (薄荷醇、水杨酸甲酯等); Akito 等的 4,073,931 (硝酸甘油); Szejtli 等的 4,228,160 (吡嗪美辛); Bernstein 等的 4,247,535 (补体抑制剂); Kawamura 等的 4,268,501 (止喘活性剂); Szejtli 等的 4,365,061 (无机强酸复合物); Pitha 的 4,371,673 (类视黄醇); Szejtli 等的 4,380,626 (激素类植物生长调节剂); Wagu 等的 4,438,106 (可用于降低胆固醇的长链脂肪酸); Sato 等的 4,474,822 (茶素复合物); Szejtli 等的 4,529,608 (蜂蜜香料); Kuno 等的 4,547,365 (毛发卷曲活性复合物); Pitha 的 4,596,795 (性激素); Hirai 等的 4,616,008 (抗菌复合物); Shibanai 的 4,636,343 (杀虫剂复合物); Ninger 等的 4,663,316 (抗生素); Fukazawa 等的 4,675,395 (扁柏酚); Shibanai 等的 4,732,759 和 4,728,510 (沐浴添加剂); Karl 等的 4,751,095 (天冬甜素); 4,560,571 (咖啡提取物); Okonogi 等的 4,632,832 (即时乳液形成粉末); Trinh 等的 5,571,782、5,660,845 和 5,635,238 (香料、调味剂和药物); Kubo 等的 4,548,811 (毛发卷曲洗剂); Prasad 等的 6,287,603 (香料、调味剂和药物); Pera 的 4,906,488 (嗅味调节剂(olfactant)、调味剂、药物和杀虫剂); 和 Qi 等的 6,638,557 (鱼油)。



以下出版物中进一步描述了环糊精, 这些出版物引入本文作为参考: (1) Reineccius, T.A.等, "Encapsulation of Flavors using cyclodextrins: comparison of Flavor retention in alpha, beta, and gamma types." *Journal of Food Science*. 2002; 67(9): 3271-3279; (2) Shiga, H.等, "Flavor encapsulation and release characteristics of spray-dried powder by the blended encapsulant of cyclodextrin and gum arabic." Marcel Dekker, Incl., [www.dekker.com](http://www.dekker.com). 2001; (3) Szente L.等, "Molecular Encapsulation of Natural and Synthetic Coffee Flavor with  $\beta$ -cyclodextrin." *Journal of Food Science*. 1986; 51(4): 1024-1027; (4) Reineccius, G.A.等, "Encapsulation of Artificial Flavors by  $\beta$ -cyclodextrin." *Perfumer & Flavorist* (ISSN 0272-2666) An Allured Publication. 1986: 11(4): 2-6; 和(5) Bhandari, B.R.等, "Encapsulation of lemon oil by paste method using  $\beta$ -cyclodextrin: encapsulation efficiency and profile of oil volatiles." *J. Agric. Food Chem*. 1999; 47: 5194-5197。

## 发明内容

本发明提供一种含有与环糊精复合的客体和客体降解产物的产品, 所述产品在至少约 88°F 的温度下储存至少约 30 天时其客体与客体降解产物比为至少约 5: 1。

本发明还提供一种含有与环糊精复合的客体的产品, 其中在至少约 88°F 的温度下储存约 30 天时客体在所述产品中的浓度降低不超过约 25%。

此外, 本发明提供一种含有与环糊精复合的客体的产品, 其中所述客体的浓度随时间降低, 并且其中在约 30 天后所述客体在所述产品中的浓度降低低于所述客体在对照中的浓度降低。

此外, 本发明提供一种含有与环糊精复合的客体和客体降解产物的产品, 其中在约 30 天后所述客体降解产物的存在浓度低于在约 30 天后所述客体降解产物在对照中的浓度。

本发明还提供一种含有与环糊精复合的客体和客体降解产物的产品, 其中与客体降解产物在对照中的形成相比, 所述客体降解产物的形成减少至少约 200%。

本发明提供一种含有多不饱和脂肪酸和环糊精的产品，其中所述多不饱和脂肪酸与所述环糊精复合。

此外，本发明提供一种减少产品中的客体随时间推移而降解的方法，所述方法包括将与环糊精复合的客体加到所述产品中，其中所述客体在乳化剂的存在下与环糊精复合，并且其中与对照相比，所述客体的降解由于所述客体与环糊精的复合而减少约 25%。

此外，本发明提供一种减少随时间推移客体在产品中的浓度降低的方法，所述方法包括：将与环糊精复合的客体加到所述产品中，其中与对照相比，所述客体的浓度降低由于所述客体与环糊精的复合而减少至少约 25%。

本发明还提供一种改善暴露于光时产品的调味剂的稳定性的方法，所述方法包括将与环糊精复合的客体加到所述产品中，其中与对照相比，所述调味剂的稳定性改善至少约 25%。

本发明的其他特征和方面在考虑了详细说明和附图之后将变得清楚。

## 附图说明

图 1 是具有空腔的环糊精分子和空腔内容纳的客体分子的示意图。

图 2 是自组装的环糊精分子和客体分子形成的纳米结构的示意图。

图 3 是二乙酰-环糊精包合复合物的形成的示意图。

图 4 是自组装的环糊精分子和二乙酰分子形成的纳米结构的示意图。

图 5 是柠檬醛-环糊精包合复合物的形成的示意图。

图 6 是自组装的环糊精分子和柠檬醛分子形成的纳米结构的示意图。

图 7 示出柠檬醛的降解机制。

图 7A 是用于代表客体-环糊精-溶剂系统的三相模型的示意图。

图 8-11 示出环糊精对柠檬醛和根据实施例 20 形成的异味(off note)水平的影响。

图 12-15 示出环糊精对柠檬醛和根据实施例 21 形成的异味水平的影响。

图 16-17 示出实施例 34 中描述的感觉分析的结果。

图 18-19 示出环糊精对主味(key note)调味剂和根据实施例 35-37 形成的异味水平的影响。

图 20 示出实施例 38 中所述的实验的结果。

图 21-23 示出实施例 40 中所述的实验的瓶装饮料。

图 24-26 示出实施例 40A 的柠檬醛的典型异味结果。

图 27 示出各种客体的  $\log(P)$  值。

图 28 示出柠檬醛-环糊精复合物的稳定性/方法的建立。

图 29 示出含有不同量和形式的柠檬醛和环糊精的 4 种饮料的稳定性比较。

图 30 示出含有不同量和形式的柠檬醛和环糊精的 2 种饮料的稳定性比较。

图 31 示出使用环糊精的柠檬醛、颜色和维生素含量的稳定。

## 具体实施方式

在详细解释本发明的任何实施方案之前，应该理解本发明并不将其应用限于以下说明中所述的或以下附图中示出的具体构造和组分排列。本发明可以有其他实施方案，并可以以多种方式实施或进行。此外，应该理解本文使用的措辞和术语都是为描述的目的，不应被认为具有限制性。在本文中使用的“包括”、“包含”或“具有”及其变体意指包括其后列出的项目及其等同物以及其他项目。除非另外说明或限制，术语“固定”、“连接”、“支持”和“联接”及其变体使用广泛，包括直接和间接的固定、连接、支持和联接。此外，“连接”和“联接”不限于物理或机械的连接或联接。

还应该理解，本文所述的任何数字范围包括从低值至高值之间的全部数值。例如，若浓度范围表述为 1%~50%，其意指例如 2%~40%，10%~30%，或 1%~3%等的值在本说明书中均被明确地列举出来。这些仅是具体指出的例子，在最低值和最高值之间的所有可能的数值组合均被认为在本申请中被明确地表述。

在一个实施方案中，本发明提供一种含有至少一种客体-环糊精包合复合物和至少一种客体降解产物的产品，所述产品在加速储存条件如 88°F 或 100°F 下储存至少 60 天时其客体与客体降解产物比为至少约 10: 1。适宜地，该比可以为至少约 5: 1、约 7: 1、约 15: 1 或约 20: 1。适宜地，可以对于约 30 天、约 45 天、约 75 天或约 90 天测量稳定性。

在另一个实施方案中，本发明提供一种含有与环糊精复合的客体的产品，所述客体在所述产品中的浓度随时间如 42 天内降低，所述客体在所述产品中的浓度降低小于所述相同客体在含有至少一种未复合的客体的第二产品中的浓度降低。例如，当用环糊精复合时，客体的浓度降低比未复合的客体的浓度降低小约 55%。适宜地，当用环糊精复合时客体的浓度降低比未复合的客体的浓度降低小约 25%，或比未复合的客体的浓度降低小约 45%或小约 75%。适宜地，可以对于约 30 天、约 45 天、约 60 天、约 75 天或约 90 天测量稳定性。

在另一个实施方案中，本发明提供一种含有至少一种客体-环糊精包合复合物的产品，其中所述产品含有至少一种客体降解产物，并且其中在约 30 天后客体降解产物的浓度低于在约 30 天后客体降解产物在含有至少一种未复合的客体的第二产品中的浓度。适宜地，可以对于约 45 天、约 60 天、约 75 天或约 90 天测量稳定性。

在另一个实施方案中，本发明提供一种含有客体-环糊精包合复合物的产品，其中在加速储存条件如 88°F 或 100°F 下在约 30 天内所述客体在所述产品中的浓度降低不超过约 25%。适宜地，该降低不超过约 35%或不超过约 50%。适宜地，可以对于约 45 天、约 60 天、约 75 天或约 90 天测量稳定性。

在另一个实施方案中，本发明提供一种含有至少一种客体-环糊精包合复合物和至少一种客体降解产物的产品，其中与客体降解产物在含有至少一种未复合的客体的第二产品中的形成相比，所述客体降解产物的形成随时间减少约 500%。适宜地，可以对于约 30 天、约 45 天、约 60 天、约 75 天或约 90 天测量稳定性。适宜地，所述客体降解产物的形成减少约 200%或约 250%或约 300%或约 400%。

在另一个实施方案中，本发明还提供一种减少产品中的客体响应暴露于光下而降解的方法，所述方法包括：将与环糊精复合的客体加到所述产品中，所述方法减少所述客体的降解比使用相同产品和相同客体但客体未被复合的相同方法更好。例如，可以通过客体降解产物的形成来测量降解。可以通过测定在不同时间点客体与客体降解产物的比来测量客体降解产物的形成。也可以通过计算所述产品中存在的客体降解产物的百分比来测量

形成。也可以通过当使用气相色谱-质谱分析来分析样品时气相色谱图的相应部分的曲线下面积来测量形成。

在另一个实施方案中，本发明提供一种减少客体在产品中的浓度随时间降低的方法，所述方法包括：将与环糊精复合的客体加到所述产品中，所述方法减少所述客体在所述产品中的浓度随时间降低比使用相同产品和相同客体但客体未被复合的相同方法更好。可以通过测定在不同时间点客体在所述产品中的百分比来测定浓度降低。例如，在图 18 中，比较保护(右)和未保护(左)的系统的总风味强度和异味形成；风味强度的粗面积计数的实际值：在 42 天时，对于保护的系统为 5,674,300,000，对于未保护的系统为 3,662,300,000 或保护的系统比未保护的系统强度大 155%。此外，异味形成的值：保护的系统中为 108,161,000，未保护的系统中为 1,424,300,000，等于未保护的系统中形成的异味水平的 13.2 倍。这种系统行为以代数形式按后面段落中的方程 5、6 和 7 描述。

在另一个实施方案中，本发明提供一种改善暴露于光时产品的调味剂的稳定性的方法，所述方法包括将与环糊精复合的客体加到所述产品中，所述方法改善暴露于光时所述产品的调味剂的随时间的稳定性比使用相同产品和相同客体但客体未被复合的相同方法更好。例如，可以通过测量客体降解产物随时间的形成或测量所述客体在所述产品中随时间的浓度来计算调味剂的稳定性。

在另一个实施方案中，本发明提供一种含有多不饱和脂肪酸和环糊精的产品，其中所述多不饱和脂肪酸与所述环糊精复合。

所述的各种方法还可以包括将环糊精与乳化剂混合和/或将溶剂与客体混合以形成所述与环糊精复合的客体。可选择地，环糊精、乳化剂和增稠剂可以混合以形成所述与环糊精复合的客体。在一些实施方案中，环糊精、乳化剂和增稠剂可以干混。在另一个实施方案中，环糊精、乳化剂和增稠剂可以混合以形成第一混合物，所述第一混合物与溶剂混合，形成第二混合物，所述第二混合物与所述客体混合，形成客体复合的环糊精。在另一个实施方案中，环糊精、乳化剂和增稠剂可以混合(例如，通过干混)并与客体(或溶剂和客体)混合，其中乳化剂占环糊精的重量百分比为至少约 0.5 重量%，增稠剂占环糊精的重量百分比为至少约 0.01 重量%。在一些实施方

案中，未复合的环糊精以摩尔过量加入以提供额外的稳定作用。所述方法特别适于包括饮料的产品。

如本文中和所附权利要求书中所用的，术语“环糊精”可以指通过淀粉的酶转化形成的环状糊精分子。特异性酶，例如各种形式的环糊精糖基转移酶(CGTase)可使淀粉中存在的螺旋结构断裂形成具有例如 6、7 或 8 个葡萄糖分子的三维缩合葡萄糖环的特异性环糊精分子。例如， $\alpha$ -CGTase 可将淀粉转化为具有 6 个葡萄糖单元的  $\alpha$ -环糊精， $\beta$ -CGTase 可将淀粉转化为具有 7 个葡萄糖单元的  $\beta$ -环糊精，而  $\gamma$ -CGTase 可将淀粉转化为具有 8 个葡萄糖单元的  $\gamma$ -环糊精。环糊精包括但不限于  $\alpha$ -环糊精、 $\beta$ -环糊精、 $\gamma$ -环糊精和它们的组合中的至少一种。已知  $\beta$ -环糊精不具有任何毒性作用，是世界范围 GRAS (即，一般认为安全的)和天然的，并被 FDA 批准使用， $\alpha$ -环糊精和  $\gamma$ -环糊精也被认为是天然产物，是美国和欧盟 GRAS。

适当地，环糊精可以是衍生的。适合的衍生的环糊精包括羟基烷基化的环糊精，如 2-羟基丙基  $\beta$ -环糊精、3-羟基丙基  $\beta$ -环糊精、2,3-二羟基丙基  $\beta$ -环糊精和羟基乙基  $\beta$ -环糊精，以及甲基化的环糊精，如甲基  $\beta$ -环糊精。

如本文中和所附权利要求书中所用的，“对照”是具有相同客体但没有环糊精的相同产品。

图 1 示意性地显示了环糊精分子 10 的三维环状结构(即，大环结构)。环糊精分子 10 包括外部 12，所述外部 12 包括伯羟基和仲羟基且为亲水性的。环糊精分子 10 还包括三维空腔 14，所述三维空腔 14 包括碳原子、氢原子和醚键且为疏水性的。环糊精分子的疏水空腔 14 可以作为主体并容纳多种包含疏水部分的分子或客体 16，从而形成环糊精包合复合物。

如本文中和所附权利要求书中所用的，术语“客体”可以指任何分子，所述分子的至少一部分能够被容纳于或被捕获于存在于环糊精分子中的三维空腔内，所述客体分子包括但不限于调味剂、嗅味调节剂、药物、营养剂(nutraceutical agent)(例如，肌酸或维生素 A、C 或 E)、着色剂和它们的组合中的至少一种。

调味剂的例子可以包括但不限于基于醛、酮或醇的调味剂。醛调味剂的例子可以包括但不限于以下中的至少一种：乙醛(苹果)；苯甲醛(樱桃、杏仁)；茴香醛(干草、茴香)；肉桂醛(肉桂)；柠檬醛(例如，香叶醛、 $\alpha$ 柠檬

醛(柠檬、白柠檬)和橙花醛、 $\beta$  柠檬醛(柠檬、白柠檬)); 正癸醛(橙、柠檬); 乙基香草醛(香草、奶油); 天芥菜精, 即胡椒醛(香草、奶油); 香草醛(香草、奶油);  $\alpha$ -戊基肉桂醛(辛辣果味); 丁醛(黄油、乳酪); 戊醛(黄油、乳酪); 香茅醛(经修饰, 多种类型); 癸烯醛(柑橘类水果); C-8 醛(柑橘类水果); C-9 醛(柑橘类水果); C-12 醛(柑橘类水果); 2-乙基丁醛(浆果); 己烯醛, 即反-2 (浆果); 甲苯醛(樱桃、杏仁); 藜芦醛(香草); 2-6-二甲基-5-庚烯醛, 即甜瓜醛™ (甜瓜); 2,6-二甲基辛醛(绿色水果); 2-十二烯醛(柑橘、蜜桔); 和它们的组合。

酮调味剂的例子可以包括但不限于以下中的至少一种: d-香芹酮(葛缕子); 1-香芹酮(留兰香); 二乙酰(黄油、乳酪、“奶油”); 二苯甲酮(果味和辛辣调味剂、香草); 甲乙酮(浆果); 麦芽酚(浆果)、薄荷酮(薄荷)、甲基戊酮、乙基丁酮、二丙酮、甲基己酮、乙基戊酮(浆果、核果); 丙酮酸(烟薰味、坚果味); 对甲氧基苯乙酮(山楂、天芥菜); 二氢香芹酮(留兰香); 2,4-二甲基苯乙酮(欧薄荷); 1,3-二苯基-2-丙酮(杏仁); 乙酰异丙苯(鸢尾根和罗勒、辛辣味); 异茉莉酮(茉莉); d-异甲基紫罗酮(鸢尾根样味道、紫罗兰); 乙酰乙酸异丁酯(白兰地样味道); 姜油酮(姜); 蒲勒酮(欧椒薄荷脑); d-胡椒酮(薄荷味); 2-壬酮(玫瑰和茶样味道); 和它们的组合。

醇调味剂的例子可以包括但不限于以下中的至少一种: 茴香醇或 p-甲氧基苻醇(果味、桃); 苻醇(果味); 香芹酚或 2-对伞花醇(温热刺激气味); 葛缕醇; 肉桂醇(花香); 香茅醇(玫瑰样气味); 癸醇; 二氢葛缕醇(辛辣味、胡椒味); 四氢香叶醇或 3,7-二甲基-1-辛醇(玫瑰气味); 丁香酚(丁香); 1,8-对萘二烯-7-O $\lambda$  或紫苏子醇(花香、松树);  $\alpha$  松油醇; 1,5-萘二烯-8-醇 1; 1,5-萘二烯-8-醇 2; 对伞花-8-醇; 和它们的组合。

嗅味调节剂的例子可以包括但不限于天然香料(香料)、合成香料、合成精油、天然精油和它们组合中的至少一种。

合成香料的例子可以包括但不限于萜烯烃、酯、醚、醇、醛、酚、酮、缩醛、脞和它们组合中的至少一种。

萜烯烃的例子可以包括但不限于白柠檬萜、柠檬萜、柠檬烯二聚物和它们组合中的至少一种。

酯的例子可以包括但不限于  $\gamma$ -十一烷酸内酯、甲基苯基缩水甘油酸乙

酯、己酸烯丙酯、水杨酸戊酯、苯甲酸戊酯、乙酸戊酯、乙酸苜酯、苯甲酸苜酯、水杨酸苜酯、丙酸苜酯、乙酸丁酯、丁酸苜酯、苯乙酸苜酯、乙酸柏木酯、乙酸香茅酯、甲酸香茅酯、乙酸对甲苯基酯、乙酸 2-叔戊基-环己酯、乙酸环己酯、顺乙酸-3-己烯酯、顺水杨酸-3-己烯酯、乙酸二甲基苜酯、酞酸二乙酯、 $\delta$ -癸内酯、酞酸二丁酯、丁酸乙酯、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、乙酸葑酯、乙酸牛龙牛儿酯、 $\gamma$ -十二内酯、二氢茉莉酮酸甲酯、水杨酸 $\beta$ -异丙氧基乙酯、乙酸里哪酯、苯甲酸甲酯、乙酸间叔丁基环己酯、乙酸异冰片酯、水杨酸甲酯、巴西酸亚乙酯、十二酸亚乙酯、乙酸甲基苜酯、异丁酸苜酯、乙酸苜乙基苜酯、乙酸苜乙酯、乙酸甲基苜基原酯、乙酸 3,5,5-三甲基己酯、乙酸萸品酯、柠檬酸三乙酯、乙酸对叔丁基环己酯、乙酸香根酯(vetiver acetate)和它们组合中的至少一种。

醚的例子可以包括但不限于对甲苯基甲醚、二苯醚、1,3,4,6,7,8-六氢-4,6,7,8,8-六甲基环戊- $\beta$ -2-苯并吡喃、苜基异戊醚和它们的组合中的至少一种。

醇的例子可以包括但不限于正辛醇、正壬醇、 $\beta$ -苜基乙基二甲基原醇、二甲基苜基原醇、二氢月桂烯醇原醇、二甲基辛醇、己二醇里哪醇、叶醇、香橙醇、苜氧乙醇、 $\gamma$ -苜基丙醇、 $\beta$ -苜基乙醇、甲基苜基原醇、松油醇、四氢别罗勒烯醇(tetrahydroalloocimenol)、四氢里哪醇、9-癸烯-1-醇和它们的组合中的至少一种。

醛的例子可以包括但不限于正壬醛、十一烯醛、甲基壬基乙醛、茴香醛、苜甲醛、兔耳草醛、2-己基己醛、 $\alpha$ -己基肉桂醛、苜乙醛、4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛、对叔丁基- $\alpha$ -甲基氢肉桂醛、羟基香茅醛、 $\alpha$ -戊基肉桂醛、3,5-二甲基-3-环己烯-1-甲醛和它们组合中的至少一种。

酚的例子可以包括但不限于甲基丁香酚。

酮的例子可以包括但不限于 1-香芹酮、 $\alpha$ -大马酮、紫罗兰酮、4-叔戊基环己酮、3-戊基-4-乙酰氧基四氢吡喃、薄荷酮、甲基紫罗兰酮、对叔戊基环己酮、乙酰基柏木烯和它们的组合中的至少一种。

缩醛的例子可以包括但不限于苜乙醛二甲缩醛。

肟的例子可以包括但不限于 5-甲基-3-庚酮肟。

客体还可进一步包括但不限于脂肪酸、脂肪酸甘油三酯、多不饱和脂



肪酸和其甘油三酯、生育酚、内酯、萜类、二乙酰、二甲硫、脯氨酸、二甲羟基咪喃酮、里哪醇、乙酰丙酰、可可产品、天然香精(例如,橙、西红柿、苹果、肉桂、红莓等)、精油(例如,橙、柠檬、白柠檬等)、甜味剂(例如,天冬甜素、纽甜素、丁磺氨钾、糖精、新橙皮苷二氢查尔酮、甘草和源于甜菊的甜味剂)、桉烯、对伞花烃、p,a-二甲基苯乙烯和它们的组合中的至少一种。

多不饱和脂肪酸(PUFA)的例子可以包括但不限于 C18、C20 和 C22 的 $\omega$ -3 脂肪酸和 C18、C20 和 C22 的 $\omega$ -6 脂肪酸。例如,适合的多不饱和脂肪酸包括二十二碳六烯酸(DHA)、二十碳五烯酸(EPA)、花生四烯酸(eicosatetraenoic acid)(也称为 arachidonic 酸(ARA))、 $\gamma$ -亚麻酸(GLA)、硬脂艾杜糖酸(stearidonic acid)、油酸、亚油酸和亚麻酸。还应该理解,由于 PUFA 通常以单、二和三甘油酯存在,因而其游离酸和它们的束缚形式均适用于本发明。

图 3 显示二乙酰-环糊精包合复合物的形成的示意图,图 5 显示柠檬醛-环糊精包合复合物的形成的示意图。

如本文中中和所附权利要求书中所用的,术语“客体降解产物”指由于经接触环境因素如光和热而分解的客体形成的化合物。客体降解产物的存在表明产品中的客体浓度降低。例如,如果客体是调味剂,那么产品会失去部分风味并可能形成异味。异味剂是更强大的味道剂。加上调味剂强度损失,产品质量会迅速和大幅度降低。如果客体是维生素或营养剂,那么产品会失去一些维生素或营养剂的益处。

如本文中中和所附权利要求书中所用的,术语“ $\log(P)$ ”或“ $\log(P)$ 值”是能够在标准参照表中找到的物质的一种性质,其是指该物质的辛醇/水分配系数。一般而言,一种物质的  $\log(P)$  值代表其亲水性/疏水性。 $P$  定义为该物质在辛醇中的浓度与该物质在水中浓度的比。因此,若相关物质在水中浓度高于该物质在辛醇中的浓度,则该物质的  $\log(P)$  为负。若在辛醇中浓度较高,则  $\log(P)$  值为正,若相关物质在水中浓度等于其在辛醇中的浓度,则  $\log(P)$  值为 0。因此,客体可由其  $\log(P)$  值来表征。图 27 中示出的表 1 列出了多种物质的  $\log(P)$  值以供参考,其中一些可以是本发明的客体。

具有相对较大正  $\log(P)$  值(例如,大于约 2)的客体的例子包括但不限于

柠檬醛、里哪醇、 $\alpha$ 松油醇和它们的组合。具有相对较小正  $\log(P)$  值(例如, 小于约 1 大于 0)的客体的例子包括但不限于二甲硫、二甲羟基咪喃酮、乙基麦芽酚、天冬甜素和它们的组合。具有相对较大负  $\log(P)$  值(例如, 小于约 -2)的客体的例子包括但不限于肌酸、脯氨酸和它们的组合。具有相对较小负  $\log(P)$  值(例如, 小于 0 大于约 -2)的客体的例子包括但不限于二乙酰、乙醛、麦芽酚、天冬甜素和它们的组合。

$\log(P)$  值在食品和调味剂化学的很多方面是重要的。以上提供了  $\log(P)$  值的表。客体的  $\log(P)$  值可能对最终产品(例如, 食品和调味剂)的很多方面是重要的。一般而言, 具有正  $\log(P)$  的有机客体分子可成功地包囊在环糊精中。在含有几个客体的混合物中可能存在竞争,  $\log(P)$  值可以用于确定哪些客体更可能被成功地包囊。麦芽酚和二甲羟基咪喃酮是具有相似味道特性(即甜味属性)的两个客体例子, 但因为它们  $\log(P)$  值不同, 因此它们在环糊精包囊中成功水平不同。 $\log(P)$  值在具有高含水量或含水环境的食品中可能是重要的。根据定义, 具有显著正  $\log(P)$  值的化合物是最不易溶的, 因此首先在包装中迁移、分离然后暴露改变。然而, 高  $\log(P)$  值却使它们有效地被产品中加入的环糊精捕获并保护。适宜地, 客体的  $\log(P)$  大于约 1.0 或大于约 1.50 或大于约 1.75。

柠檬醛( $\log(P) = 3.45$ )是一种柑橘或柠檬味调味剂, 可用于多种应用产品如酸性饮料中。酸性饮料可包括但不限于柠檬水、7UP®柠檬-白柠檬风味的软饮料(Dr Pepper/Seven-Up, Inc.的注册商标), SPRITE®柠檬-白柠檬风味的软饮料(Coca-Cola Company, Atlanta, GA 的注册商标)、SIERRA MIST®柠檬-白柠檬风味的软饮料(Pepsico, Purchase, NY 的注册商标)、茶(例如 LIPTON®和 BRISK®, Lipton 的注册商标)、酒精饮料和它们的组合。 $\alpha$ 松油醇( $\log(P) = 3.33$ )是一种白柠檬味调味剂, 可用于与以上列出的关于柠檬醛的相似产品中。

苯甲醛( $\log(P) = 1.48$ )是一种樱桃味调味剂, 可用于多种应用产品, 包括酸性饮料中。可用苯甲醛调味的酸性饮料的实例包括但不限于 CHERRY COKE®樱桃可乐风味的软饮料(Coca-Cola Company, Atlanta, GA 的注册商标)。

香草醛( $\log(P) = 1.05$ )是一种香草味调味剂,可用于各种应用产品,包括但不限于香草味饮料、焙烤制品和它们的组合。

天冬甜素( $\log(P) = 0.07$ )是一种非蔗糖甜味剂,可用于多种节食食品(diet Food)和饮料中,包括但不限于节食软饮料。纽甜也是一种非蔗糖甜味剂,可用于节食食品和饮料中。

乙醛( $\log(P) = -0.17$ )是一种苹果味调味剂,可用于各种应用产品,包括但不限于食品、饮料、糖果等以及它们的组合。

肌酸( $\log(P) = -3.72$ )是一种营养剂,可用于各种应用产品,包括但不限于营养制剂。营养制剂的实例包括但不限于可以与乳、水或其它液体以及它们的组合联合使用的粉末制剂。

如上所述,本发明使用的环糊精可以包括 $\alpha$ -环糊精、 $\beta$ -环糊精、 $\gamma$ -环糊精和它们的组合。在其中使用亲水性较高的客体(即,具有较小 $\log(P)$ 值)的实施方案中,可以使用 $\alpha$ -环糊精(即,单独使用或与其他类型环糊精组合使用)以改进客体在环糊精中的包囊(encapsulation)。例如,在使用相对亲水的客体的实施方案中,可以使用 $\alpha$ -环糊精和 $\beta$ -环糊精的组合以促进环糊精包合复合物的形成。

如本文中和所附权利要求书中所用的,术语“环糊精包合复合物”是指通过将客体分子捕获并容纳于三维空腔中,通过用一个或多个环糊精分子包囊一个或多个客体分子的至少一部分(分子水平的包囊)而形成的复合物。所述客体可以通过氢键和亲水-疏水相互作用中的至少一种在空腔内通过范德华力保持位置。当环糊精包合复合物溶于水时,客体可从空腔中释放出来。环糊精包合复合物在本文也称为“客体-环糊精复合物”。因为环糊精的空腔相对于其外部而言是疏水性的,因此具有正 $\log(P)$ 值(特别是相对较大的正 $\log(P)$ 值)的客体在环糊精中容易包囊并且在含水环境中形成稳定的环糊精包合复合物,因为客体从热动力学上优选环糊精空腔而不优选水性环境。在一些实施方案中,当期望复合多于一个客体时,可将每个客体分别包囊以使包囊相关客体的效率最大化。

如本文中和所附权利要求书中所用的,术语“未复合的环糊精”一般是指基本不含客体、没有形成环糊精包合复合物的环糊精。“基本不含客体”的环

糊精一般是指包含的大部分环糊精在其空腔中不包含客体的环糊精源。

如本文中中和所附权利要求书中所用的,术语“水胶体”一般是指与水形成凝胶的物质。水胶体可以包括但不限于黄原胶、果胶、阿拉伯树胶、黄蓍胶、瓜尔胶、角叉菜胶、刺槐豆胶和它们的组合中的至少一种。

如本文中中和所附权利要求书中所用的,术语“果胶”是指可以存在于植物组织(例如,成熟水果和蔬菜)中的水胶体多糖。果胶可以包括但不限于甜菜果胶、水果果胶(例如,来自柑橘皮的果胶)和它们的组合中的至少一种。使用的果胶可以具有不定的分子量。

本发明的环糊精包合复合物可用于多种应用或最终产品中,包括但不限于食品(例如,饮料,如碳酸饮料、柑橘饮料、柠檬水、果汁、软饮料、运动饮料、维生素强化饮料等,沙拉调料、爆米花、谷物、苹果汁、咖啡、饼干、巧克力饼、明胶、其他甜点、其他焙烤食物、调味料等)、口香糖、洁齿剂(如牙膏和口漱剂)、糖果、调味剂、香料、药物(如咳嗽糖浆制剂等)、营养物、化妆品、农业应用产品(例如,除草剂、杀虫剂等)、照相乳液和它们的组合中的至少一种。在一些实施方案中,环糊精包合复合物可以用作有待于进一步加工、分离和干燥的中间分离基质(例如,与废物流一起使用)。

环糊精包合复合物可以用于提高客体稳定性,使之转化为自由流动的粉末或改善其溶解度、输送或性能。可被包囊的客体分子的量与客体分子的分子量直接相关。在一些实施方案中,1摩尔环糊精包囊1摩尔客体。根据该摩尔比,仅举例来说,在使用二乙酰(分子量 86 道尔顿)作为客体并使用 $\beta$ -环糊精(分子量 1135 道尔顿)的实施方案中,最大理论保留为 $(86/(86+1135)) \times 100 = 7.04$  重量%。

在一些实施方案中,环糊精可以在溶液中进行自组装形成纳米结构,如图2中所示的纳米结构20,该结构中2摩尔的环糊精分子能包含3摩尔的客体分子。例如,在使用二乙酰作为客体的实施方案中,可能保留10.21重量%的二乙酰,而在使用柠檬醛作为客体的实施方案中,可能保留至少10重量%的柠檬醛(例如10-14重量%保留)。图4示出3摩尔二乙酰分子与2摩尔环糊精分子之间能够形成的纳米结构的示意图。图6示出3摩尔柠檬醛分子与2摩尔环糊精分子之间能够形成的纳米结构的示意图。其他复合增强剂,例如果胶,可以辅助自组装过程,并可以在整个干燥过程中

保持客体：环糊精 3：2 的摩尔比。在一些实施方案中，由于环糊精分子自组装为纳米结构，因此也可能是客体：环糊精 5：3 的摩尔比。

环糊精包合复合物在溶液中形成。干燥过程短暂地将至少一部分客体锁定在环糊精的空腔中，并可产生含有环糊精包合复合物的自由流动的干燥粉末。

环糊精空腔的疏水(水不溶性)性质优先最容易捕获(疏水性)客体而不是水溶性(亲水性)客体。与典型喷雾干燥法相比，这种现象能导致组分不平衡以及总收率差。

在本发明的一些实施方案中，通过选择关键成分单独包囊来避免亲水与疏水作用之间的竞争。例如，在黄油调味剂的情况下，脂肪酸和内酯比二乙酰更容易形成环糊精包合复合物。然而，这些化合物不是与黄油相关的关键特征冲击(impact)化合物，它们将降低二乙酰以及其他水溶性、挥发性成分的总收率。在一些实施方案中，将黄油调味剂中的关键成分(即二乙酰)最大化以制备耐冲击、更稳定和更经济的产品。例如，在柠檬调味剂的情况下，多数柠檬调味剂组分在环糊精中同等好地包囊。然而，萜烯类(柠檬调味剂的组分)具有低的调味值，但却占柠檬调味剂混合物约 90%，而柠檬醛是柠檬调味剂的关键调味剂成分。在一些实施方案中，单独包囊柠檬醛。通过选择关键成分(例如，二乙酰、柠檬醛等)单独包囊来降低原料的复杂性，从而使工程步骤和加工经济学最优化。

在一些实施方案中，通过加入摩尔过量的客体来驱使完成用于形成环糊精包合复合物的包合过程。例如，在一些实施方案中(例如，当使用的客体为二乙酰时)，所述客体可以以客体：环糊精 3：1 的摩尔比与环糊精组合。在一些实施方案中，在形成复合物中使用摩尔过量的客体不仅驱使环糊精包合复合物的形成，而且还可以例如在使用挥发性客体的实施方案中补充该过程中客体的任何损失。

在一些实施方案中，控制通过将环糊精与客体分子在溶剂中混合形成的悬浮液、乳液或混合物的粘度，并且不用其他调整例如增加固体含量来保持与普通喷雾干燥技术的相容性。可以加入乳化剂(如增稠剂、胶凝剂、多糖、水胶体、树胶如黄原胶、聚葡萄糖醛酸 (polyglucuronic) 及其衍生物)保持环糊精与客体之间的紧密接触并辅助包合过程。特别地，可以使用低

分子量的水胶体。一个优选的水胶体是果胶，尤其是甜菜果胶。乳化剂可以辅助包合过程而不使用高热或共溶剂(如乙醇、丙酮、异丙醇等)来增加溶解度。

在一些实施方案中，降低悬浮液、乳液或混合物的含水量以基本上迫使客体作为疏水性化合物起作用。该过程可以增加甚至是相对亲水性客体如乙醛、二乙酰、二甲硫等的保留。降低含水量还可以使通过喷雾干燥器的生产量最大化，并减小挥发性客体在该过程中挥发的机会，这可以避免降低总收率。

在本发明的一些实施方案中，环糊精包合复合物可通过以下方法形成，其可以包括以下步骤中的一些或全部：

- (1) 将环糊精和乳化剂(例如，果胶)干混；
- (2) 将环糊精和乳化剂的干混料与溶剂如水在反应器中混合并搅拌；
- (3) 加入客体并搅拌(例如，约 5~8 小时)；
- (4) 冷却反应器(例如，打开冷却套管)；
- (5) 搅拌混合物(例如，约 12~36 小时)；
- (6) 乳化(例如，用槽内闪电混合器或高剪切滴入混合器)；和
- (7) 将环糊精包合复合物干燥，形成粉末。

这些步骤不一定需要以上述顺序进行。此外，已证明上述方法非常好，因为该方法可使用温度、混合时间和其他过程参数的改变来进行。

在一些实施方案中，上述方法中的步骤 1 可使用槽内混合器在反应器中完成，步骤 2 中向反应器中加入热水。例如，在一些实施方案中，上述方法使用 1000 加仑反应器来完成，所述反应器装有温控外套和内嵌高剪切混合器，而且所述反应器直接与喷雾干燥器连接。在一些实施方案中，环糊精和乳化剂可以在单独的装置(例如，带状混料器等)中干混，然后将其加入上述方法的其余部分已完成的反应器中。

可以使用乳化剂与环糊精的多种重量百分比，包括但不限于乳化剂：环糊精重量百分比为至少约 0.5%，特别是至少约 1%，更特别是至少约 2%。此外，可以使用乳化剂：环糊精的重量百分比低于约 10%，特别是低于约 6%，更特别是低于约 4%。

上述方法中的步骤 2 可在装有用于加热、冷却或既加热又冷却的外套

的反应器中进行。在一些实施方案中，混合和搅拌可在室温下进行。在一些实施方案中，混合和搅拌可在高于室温的温度下进行。反应器大小可取决于生产规模。例如可使用 100 加仑的反应器。反应器可包括浆式搅拌器和冷凝器单元。在一些实施方案中，步骤 1 在反应器中完成，并且在步骤 2 中，将热的去离子水加入于同一反应器中的环糊精和果胶的干混料中。

步骤 3 可在密闭反应器中完成，或者当加入客体时反应器可短暂地暴露于环境中，加入客体后将反应器再密闭。加入客体时和步骤 3 的搅拌期间可加热。例如，在一些实施方案中，将混合物加热至约 55-60°C。

步骤 4 可使用包括冷却套管的冷却剂系统完成。例如，反应器可通过丙二醇冷却剂和冷却套管进行冷却。

步骤 2 中的搅拌、步骤 3 中的搅拌和步骤 5 中的搅拌可以通过震摇、搅拌、倒转和它们的组合中的至少一种来完成。

在步骤 6 中，环糊精、乳化剂、水和客体的混合物可使用高剪切混合器(例如，ROSS 牌混合器(例如，以 10000 RPM 90 秒)或 SILVERSTON 牌混合器(例如，以 10000 RPM 5 分钟))、闪电混合器或者转移至作为喷雾干燥器一部分的匀浆泵中后简单混合以及它们的组合中的至少之一进行乳化。

上述方法中的步骤 7 可以通过空气干燥、真空干燥、喷雾干燥(例如，使用喷嘴喷雾干燥器、转盘喷雾干燥器等)、烘箱干燥和它们的组合中的至少一种来完成。

在一些实施方案中，复合过程可以采用粘贴法，混合物可以按上述干燥。在其他实施方案中，混合物可以经适当稀释以喷雾干燥。用于提高环糊精包合复合物的生产能力和稳定性的不同方法，包括形成含有环糊精包合复合物的液体或乳液形式，是共同待审的申请 PCT/US2006/012529 和 PCT/US2006/012528 的主题，在此通过引用它们的全部内容并入。

如上所述，客体分子的包囊可以避免客体分子与其他组分相互作用和反应而引起异味形成；并使客体分子稳定抗降解(例如，水解、氧化等)。使客体稳定抗降解可改善或增强所得的含有被包囊的客体的商品的期望作用或功能(例如，味道、气味等)。

很多客体可能降解并产生可能减弱主要或期望作用或功能的异味。例如，很多客体或嗅味调节剂可能降解和产生可能减弱商品的期望的味道或

气味的异味味道或气味。客体也可通过光氧化降解。举例来说，图 7 示出柠檬醛的降解机制。客体的降解速率(即，异味形成速率)通常遵循以下一般动力学速率方程：

$$\text{速率} \approx \frac{[\text{异味}]^z}{[\text{客体}]^x \cdot [\text{RC}]^y}$$

其中[客体]是指溶液中客体的摩尔浓度，[RC]是指溶液中与客体反应和使客体降解的活性化合物(例如，酸)的摩尔浓度，[异味]是指形成的异味的摩尔浓度。幂 x、y 和 z 代表动力学级数，取决于存在于溶液中的相关客体与相应的活性化合物之间发生的产生异味的反应。因此，客体的降解速率与客体和任何活性化合物的摩尔浓度的反应动力学级数决定的幂的积成比例。

例如，以下方程代表柠檬醛在任何给定温度和浓度下在酸性溶液中降解形成异味：

$$\frac{[\text{异味}]^z}{[\text{柠檬醛}]^x \times [\text{H}^+]^y} = \kappa$$

其中，基于图 7 所示的柠檬醛的降解机制，

$$[\text{异味}] = \sum \kappa [\text{1,5-萜二烯-8-醇}]^{RP_1} + \kappa [\text{对伞花-8-醇}]^{RP_2} + \dots + \kappa [\text{对甲基苯乙酮}]^{RP_n}$$

以上所述的任何客体都可以以该方式受到保护和稳定。例如，环糊精可用于保护和/或稳定多种客体分子，增强产品的期望作用或功能，所述客体分子包括但不限于以下客体分子：柠檬醛、苯甲醛、 $\alpha$ 松油醇、香草醛、天冬甜素、纽甜、乙醛、肌酸和它们的组合。实施例 21 中描述了这一现象的例子，并显示在表 2 和图 12-15 中。具体而言，通过比较其中均加有柠檬醛的样品 1BH3、1BH4、1BH5 和其中都有水溶性迷迭香(WSR)的样品 3FH3、3FH4 和 3FH5 与 BCD 样品来证明这一现象。在 1BH 和 3FH 样品中，1,5-萜二烯-8-醇被转化为对伞花-8-醇，观察到例如 1,5-萜二烯-8-醇的浓度下降，



而对伞花-8-醇浓度升高。然而，在受保护的 BCD 样品中没有发生这些反应或变化。

“客体稳定系统”可以指使相关一个客体(或多个客体)稳定并保护客体免于降解的任何系统。本发明包括几个客体稳定系统的实施方案，如以下所更加详细描述。

客体的保护和/或稳定可通过向环糊精包合复合物的最终粉末产品中提供过量的环糊精(例如，未复合的环糊精)来实现。换言之，将未复合的环糊精与上述方法的步骤 7 中形成的干粉干混可以得到具有期望量的客体和环糊精(即，包括过量的未复合的环糊精)的自由流动的干粉(本文称为“客体-环糊精/环糊精共混料”)，其可用于多种应用或商品中。所述客体-环糊精/环糊精共混料中的客体-环糊精比例取决于客体效价(例如，若客体是调味剂，则是调味值)及其在最终产品中的期望作用。当将客体-环糊精/环糊精共混料加入或用于相关产品中时，客体-环糊精/环糊精共混料中的过量的未复合的环糊精保护和/或稳定客体(包括免于光氧化)。例如，含有客体-环糊精/环糊精共混料的调味剂粉末在降低饮料应用产品中的调味剂的降解速率并同时为该饮料提供适当的味道特征是有效的。

可使用多种系统加入过量的未复合的环糊精以保护和/或稳定客体。在一些实施方案中，将所述客体-环糊精/环糊精共混料作为干粉加入最终产品(例如，客体-环糊精/环糊精共混料占产品的重量百分比为约 0.05 重量%~约 0.50 重量%，特别是约 0.15 重量%~约 0.30 重量%，更特别是约 0.2 重量%)。

在一些实施方案中，如果粉末的溶解性允许，则将客体-环糊精/环糊精共混料加入液体产品、乳液或乳液相容性产品(例如，调味剂乳液)中，然后将所述液体产品、乳剂或乳剂相容性产品以例如客体-环糊精/环糊精共混料占产品约 0.05 重量%~约 0.50 重量%、特别是约 0.15 重量%~约 0.30 重量%、更特别是约 0.2 重量%的重量百分比加入最终产品中，这样客体的重量百分比在最终产品中可获得期望的调味剂水平。在一些实施方案中，可将过量的未复合的环糊精加到含有步骤 6 中形成的环糊精包合复合物的组合物中，从而略过步骤 7(干燥步骤)，形成可以上述重量百分比加到最终产品中的稳定乳液或乳液相容性产品。可将乳液相容性产品加到另一最终产品

(例如, 饮料、沙拉调料、甜点和/或调味料)中。在一些实施方案中, 乳液相容性产品可以浆状物或包衣混合物的形式提供或加到浆状物或包衣混合物中, 该浆状物或包衣混合物可作为稳定包衣喷洒在基质上(例如, 将调味剂乳液喷洒在谷物、甜点、调味料、营养条和/或小吃食品如椒盐卷饼、薯片等上)。

提供液体形式的环糊精包合复合物可以具有但不需要具有几个优点。首先, 液体形式对于习惯向他们的饮料中加入液体浓缩物形式的调味剂组合物的饮料用户而言更熟悉、使用者更友好。第二, 液体形式可容易地喷雾至包括以上列出的食品在内的干燥食品上, 获得均匀分布的稳定的包含调味剂组合物的包衣。与现有的喷雾其上的应用产品不同, 含有环糊精包合复合物的喷雾其上的调味剂组合物不需要通常的挥发性溶剂或额外的包衣或保护层将调味剂组合物保持在干燥基质上。第三, 环糊精可延长这些食品的保存期, 因为环糊精不具有吸湿性, 因此不会导致基础食品或饮料的陈化、淡化或新鲜度下降。第四, 干燥过程可能是成本高的, 并且一些客体(例如, 游离客体或环糊精包合复合物中存在的客体)在干燥中可能损失, 这使干燥步骤难以最优化和经济地完成。基于这些原因和其他本文没有具体提及的原因, 在一些实施方案中提供液体形式的环糊精包合复合物可能是有益的。可将乳液形式的环糊精包合复合物加到最终产品(例如, 饮料或食品)中以赋予最终产品适当的客体特征(例如, 味道特征), 而同时确保最终产品中的环糊精在给定产品的法定限度内(例如, 不超过一些产品的0.2 重量%, 或不超过一些产品的2 重量%)。

因为在环糊精对客体的包囊与游离(或未复合的)客体分子以及环糊精分子之间存在建立的平衡, 所以向系统中加入过量的未复合的环糊精可促使向平衡向客体的包囊方向。如上所述, 减少系统中游离客体的量降低客体降解速率和异味的形成速率。此外, 特别是在饮料或其他液体应用产品中, 在热力学和/或动力学上, 与不被包囊相比, 客体可能更偏向在环糊精中被包囊。这一现象通过加入过量的未复合的环糊精而被扩大。如果有的话, 还可能, 形成的少量异味分子可能被包囊于环糊精中, 在最终产品中被基本“掩蔽”。换言之, 在一些实施方案中, 因为异味的化学组成, 异味可能与环糊精非常稳定地结合, 这可能导致掩蔽可能形成的任何异味的效果。

因此，在一些实施方案中，过量的未复合的环糊精可以作为捕获剂来掩蔽或分离系统中可能干扰产品的期望作用或功能的其他与水混溶的组分。

图 7A 示出代表客体-环糊精-溶剂系统的三相模型。图 7A 中使用的客体是柠檬醛，使用的溶剂是水，但应该理解图 7A 中显示的柠檬醛和水仅是为示例的目的。然而，本领域技术人员将理解图 7A 中显示的三相模型可用于代表各种客体和溶剂。关于与图 7 中示出的相似的三相模型的其他信息可以参见 Lantz 等, "Use of the three-phase model and headspace analysis for the facile determination of all partition/association constants for highly volatile solute-cyclodextrin-water systems," *Anal Bioanal Chem* (2005) 383:160-166, 该文献通过引用并入本文。

该三相模型可用于解释(1) 环糊精包合复合物的形成中，(2) 环糊精包合复合物的饮料应用产品中，和/或(3) 在调味剂乳液中发生的现象。调味剂乳液可包括例如上述方法中干燥前或不进行干燥步骤的步骤 5 或 6 中形成的浆状物，或通过将含有环糊精包合复合物的干粉重悬于溶剂中形成的浆状物。如上所述，可将该调味剂乳液加到饮料应用产品(例如，作为浓缩物)中，或喷洒至基质上。

如图 7A 所示，其中客体可以存在的有三相，即气相、水相和环糊精相(有时也称为“伪相”)。三个平衡及其相关的平衡常数(即  $K_H$ 、 $K_{P1}$  和  $K_{P2}$ )用于描述客体在这三相中的存在：

$$S_{(g)} \xrightarrow{K_H} S_{(aq)}; K_H = \frac{C_S^{aq}}{P_S} \text{ (基于亨利定律 : } K_H = \frac{C_S}{P_S} \text{)} \quad (1)$$

$$S_{(g)} \xrightarrow{K_{P1}} S_{(CD)}; K_{P1} = \frac{C_S^{CD}}{P_S} \quad (2)$$

$$S_{(aq)} \xrightarrow{K_{P2}} S_{(CD)}; K_{P2} = \frac{C_S^{CD}}{C_S^{aq}} \quad (3)$$

$$K_H = \frac{K_{P1}}{K_{P2}} \quad (4)$$

其中“S”代表以下标表示的、在系统的相应相中的系统的溶质(即，客体)，“g”代表气相，“aq”代表水相，“CD”代表环糊精相，“ $C_S$ ”代表在相应相(即，aq 或 CD，以上标表示)中的溶质的浓度， $P_S$  代表在气相中的溶质的分

压。

为说明图 7A 所示的三相系统中的所有客体, 客体的总摩尔数( $n_s^{\text{总}}$ )可由以下方程代表:

$$n_s^{\text{总}} = n_s^g + n_s^{aq} + n_s^{CD} \quad (5)$$

为说明稳态下产品(例如, 饮料或调味剂乳液)中客体的任何损失, 可用于感觉的客体的总摩尔数( $n_s^{\text{味道}}$ ; 例如, 用于饮料或调味剂乳液中的味道)可由以下方程代表:

$$n_s^{\text{味道}} = n_s^g + n_s^{aq} + n_s^{CD} - f_{(P)} \quad (6)$$

其中  $f_{(P)}$  是分配函数, 其代表客体的任何迁移(或损失), 例如通过其中盛有调味剂乳液的饮料的屏障或容器(例如, 由聚乙烯或聚对苯二甲酸乙二酯(PET)形成的塑料瓶)的损失。

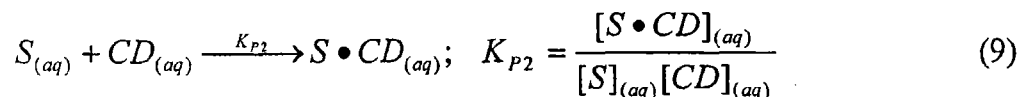
对于具有大的正  $\log (P)$  值的客体, 客体在环糊精中的包囊是热力学有利的(即  $K_{P1}$  和  $K_{P2}$  将大于 1), 将发生以下关系:

$$n_s^{CD} \gg n_s^{aq} > n_s^g > f_{(P)} \quad (7)$$

这样系统中存在的大部分客体都将是环糊精包合复合物的形式。不仅水相和气相中游离客体的量最少, 而且客体通过屏障或容器的迁移也降为最低。因此, 可用于感觉的客体中的大部分将存在于环糊精相中, 并且可用于感觉的客体的总摩尔数( $n_s^{\text{味道}}$ )可以如下进行近似计算:

$$n_s^{\text{味道}} \approx n_s^{CD} \quad (8)$$

溶液中客体与环糊精之间形成的环糊精包合复合物可以由以下方程更完整地代表:



根据经验, 支持本发明的数据表明客体的  $\log (P)$  值可能是环糊精包合复合物的形成及稳定性的因素。也就是说, 经验数据表明溶液中伴随包囊过程的净能量损失驱使以上方程 9 中所示的平衡向右移动, 该平衡可通过相关客体的  $\log (P)$  值至少部分地被预测。已发现客体的  $\log (P)$  值可能是具有高含水量或环境的最终产品的因素。例如, 具有相对大的正  $\log (P)$  值的客体通常最不易溶于水, 可从最终产品中迁移和分离, 在包装中容易受环

境变化的影响。然而，通过在最终产品中加入环糊精，相对大的  $\log(P)$  值可使这些客体被有效地捕获并受到保护。换言之，在一些实施方案中，使用本发明的方法可以容易地稳定通常最难稳定的客体。

为说明客体  $\log(P)$  值的作用，代表系统中客体稳定性的平衡常数( $K_{p2}'$ )可由以下方程代表：

$$K_{p2}' = \log(P) \frac{[S \cdot CD]_{(aq)}}{[S]_{(aq)}[CD]_{(aq)}} \quad (10)$$

其中  $\log(P)$  是系统中相关客体(S)的  $\log(P)$  值。方程 10 建立了考虑客体  $\log(P)$  值的模型。方程 10 显示可以如何从用具有相对大的正  $\log(P)$  值的客体首先形成环糊精包合复合物来获得热力学稳定系统。例如，在一些实施方案中，使用具有正  $\log(P)$  值的客体可形成稳定系统(即客体稳定系统)。在一些实施方案中，使用  $\log(P)$  值为至少约+1 的客体可形成稳定系统。在一些实施方案中，使用  $\log(P)$  值为至少约+2 的客体可形成稳定系统。在一些实施方案中，使用  $\log(P)$  值为至少约+3 的客体可形成稳定系统。此外，可以看出，不仅使用具有正  $\log(P)$  值的客体可形成热力学稳定的系统，而且通过向环糊精包合复合物中加入额外的未复合的环糊精以进一步使以上方程 9 所示的平衡偏向右侧移动，和增加复合客体与游离或未复合客体的比例以进一步稳定客体免于降解也可以形成热力学稳定的系统。

虽然  $\log(P)$  值是好的经验指示，可从多个参考文献中获得，但另一重要的标准是特定客体的结合常数(即一旦形成复合物，客体在环糊精空腔内结合的强度)。不幸的是，客体的结合常数通过实验确定。例如，在柠檬烯和柠檬醛的情况下，尽管  $\log(P)$  值相似，但柠檬醛可形成强得多的复合物。结果，即使存在高的柠檬烯浓度，因为柠檬醛结合常数较高，也是柠檬醛优先受到保护直至被消耗。这是一个预料不到的益处，从目前的科学文献无法直接预测。

在本发明的一些实施方案中，如方程 10 所支持，将客体以未复合形式加到产品、系统或应用产品(例如，饮料)中，并将未复合的环糊精加到同一产品、系统或应用产品中。如方程 10 所示，客体在该系统中的稳定性(以及客体免于降解的保护)将至少部分地取决于客体的  $\log(P)$  值。例如，可将客体加到系统中以在系统中获得期望的客体浓度，并将未复合的环糊精加到

系统中以稳定客体并保护客体免于降解。在一些实施方案中，客体在系统中的浓度为至少约 1 ppm，特别是至少约 5 ppm，更特别是至少约 10 ppm。在一些实施方案中，客体在系统中的浓度低于约 200 ppm，特别是低于约 150 ppm，更特别是低于约 100 ppm。在一些实施方案中，柑橘组分的总浓度例如可超过 1000 ppm (例如，当存在柠檬烯时)。然而，还没有证明这有碍于本发明的稳定/保护方案。

在一些实施方案中，将环糊精以环糊精：客体的摩尔比大于 1：1 加到系统中。如方程 10 所示，环糊精对系统中客体的稳定作用可由客体的  $\log(P)$  值预测。在一些实施方案中，选择的客体具有正  $\log(P)$  值。在一些实施方案中，客体的  $\log(P)$  值大于约 +1。在一些实施方案中，客体的  $\log(P)$  值大于约 +2。在一些实施方案中，客体的  $\log(P)$  值大于约 +3。

无论所述产品、系统或应用产品包括游离/未复合的客体还是环糊精包裹的客体，都可以加入所述客体以在最终产品、系统或应用产品中获得期望的客体浓度，并可以将未复合的环糊精加入所述产品、系统或应用产品中以将环糊精的总重量百分比维持在法定限度内。例如，在一些实施方案中，环糊精占系统的重量百分比为约 0.05 重量%~约 0.50 重量%，特别是约 0.15 重量%~约 0.30 重量%，更特别是约 0.2 重量%。在一些实施方案中，将未复合的环糊精与客体混合，然后加到系统中。在一些实施方案中，将未复合的环糊精与客体分开，直接加入系统中。实施例 20 示出了加到含有柠檬醛的溶液中的未复合的  $\alpha$ -环糊精或  $\beta$ -环糊精的稳定作用。如实施例 20 所解释的，柠檬醛被保护免于降解和抑制异味的形成。方程 10 表明对柠檬醛的稳定作用可以至少部分是由于柠檬醛的相对大的  $\log(P)$  值(即, 3.45)。

考虑客体  $\log(P)$  可预测含有环糊精的系统中客体的稳定性。利用溶液中的复合热力学可形成保护和稳定客体的环境，并且这可进一步通过加入过量的未复合的环糊精来促进。客体从环糊精中的释放特性受客体的空气/水分配系数  $K_H$  控制。如果含有环糊精包含复合物的系统置于非平衡环境如口中时，则与  $\log(P)$  相比， $K_H$  可能是大的。本领域技术人员会理解一个系统中可存在多于一个客体，相似的方程和关系可适用于系统中的每个客体。

在其中客体是调味剂且商品是饮料(或其他液体)的实施方案中，环糊精可保护液体产品中的调味剂免于降解，但当所述液体接触口中味蕾时可从

包囊中释放调味剂。因此，可维持产品的期望味道或香味，可输送适当的味道或香味特征，同时防止味道或香味降解，并同时向所述饮料提供法律允许量的环糊精。实施例 21-22 进一步描述了该现象，并在表 2 和 3 以及图 7-10 中对其进一步说明。

直接比较通过  $\beta$ -环糊精或羟基丙基- $\beta$ -环糊精稳定的饮料得到了令人吃惊和意外的结果。尽管羟基丙基- $\beta$ -环糊精可能导致优异的颜色稳定性(如实施例 40 所示)；但是在防止调味剂异味方面它的效果低于  $\beta$ -环糊精，即使它的更大水溶性被认为可以提高这两种保护模式。因此，当与均在 25°C 下测量的  $\alpha$ -环糊精(14.5 g/100 ml)和  $\gamma$ -环糊精(23.2 g/100 ml)相比时， $\beta$ -环糊精的空腔大小和意想不到的低水溶性(1.85 g/100 ml)似乎提供纳米乳液形成所需的热力学环境，并观察到稳定作用。 $\beta$ -环糊精和羟基丙基- $\beta$ -环糊精的混合物可用于获得颜色稳定性并防止异味。适宜地， $\beta$ -环糊精在最终产品中存在量为约 0.01 重量%~约 0.1 重量%，而羟基丙基- $\beta$ -环糊精在最终产品中存在量为约 0.05 重量%~约 0.3 重量%。适宜地，羟基丙基- $\beta$ -环糊精与  $\beta$ -环糊精存在比例为约 2: 1~约 1: 30。

在以下实施例中阐述了本发明的各个特征和方面，这些实施例意在例示而不具有限制性。若非另外说明，所有实施例都在大气压下进行。

**实施例 1: 含有  $\beta$ -环糊精和二乙酰、作为乳化剂的果胶的环糊精包合复合物及其制备方法**

在大气压下，在 100 加仑反应器中将 49895.1600 g (110.02 lb)  $\beta$ -环糊精与 997.9 g (2.20 lb)甜菜果胶(果胶:  $\beta$ -环糊精, 2 重量%; XPQ EMP 5 甜菜果胶, 从 Degussa-France 获得)干混, 形成干混料。100 加仑反应器具有外套用于加热和冷却, 包括浆式搅拌器并包括冷凝器单元。向反应器供应约 40°F (4.5°C)的丙二醇冷却剂。丙二醇冷却剂系统开始时关闭, 外套的功能有点类似反应器的隔热体。将 124737.9 g (275.05 lb)热的去离子水加到  $\beta$ -环糊精和果胶的干混料中。水温为约 118°F (48°C)。使用反应器的浆式搅拌器将混合物搅拌约 30 分钟。然后将反应器暂时打开, 加入 11226.4110 g (24.75 lb)二乙酰(如下文所用, 实施例中的“二乙酰”是指购买于 Aldrich Chemical, Milwaukee, WI 的二乙酰)。再密闭反应器, 不加热下将所得混合物搅拌 8

小时。然后，将反应器外套与丙二醇冷却剂系统连接。将冷却剂打开至 40°F (4.5°C)，将混合物搅拌约 36 小时。然后使用高剪切罐内混合器例如通常用于喷雾干燥操作中的那些来乳化混合物。然后将混合物在喷嘴干燥器上喷雾干燥，干燥器的入口温度为约 410°F (210°C)，出口温度为约 221°F (105°C)。环糊精包合复合物中二乙酰的保留百分比为 12.59 重量%。含水量测量为 4.0%。环糊精包合复合物包含低于 0.3%的表面二乙酰，环糊精包合复合物的粒度测量为 99.7%通过 80 目筛。本领域技术人员将理解可用其他方法控制加热和冷却。例如，二乙酰可加入室温的浆状物中，并可自动加热和冷却。

**实施例 2: 含有  $\alpha$ -环糊精和二乙酰、作为乳化剂的果胶的环糊精包合复合物及其制备方法**

实施例 1 的  $\beta$ -环糊精用  $\alpha$ -环糊精代替，与 1 重量%果胶(即果胶:  $\beta$ -环糊精, 1 重量%; XPQ EMP 5 甜菜果胶, 从 Degussa-France 获得)。按照实施例 1 所述方法加工并干燥混合物。环糊精包合复合物中二乙酰的保留百分比为 11.4 重量%。

**实施例 3: 含有  $\beta$ -环糊精和橙香精(orange essence)、作为乳化剂的果胶的环糊精包合复合物及其制备方法**

将来自果汁生产的含水废物流橙香精作为水相加到根据实施例 1 方法形成的  $\beta$ -环糊精和 2 重量%果胶的干混料中。不额外加入水，固体含量为约 28%。根据实施例 1 的方法形成环糊精包合复合物。干包合复合物含有约 3~4 重量%的乙醛、约 5~7 重量%的丁酸乙酯、约 2~3 重量%里哪醇和其他柑橘类增味剂。所得的环糊精包合复合物可用于头香(top-noting)饮料中。

**实施例 4: 含有  $\beta$ -环糊精和乙酰丙酰、作为乳化剂的果胶的环糊精包合复合物及其制备方法**

将摩尔过量的乙酰丙酰加到根据实施例 1 的方法形成的  $\beta$ -环糊精和 2 重量%果胶的干混料中。环糊精包合复合物中乙酰丙酰的保留百分比为 9.27



重量%。该混合物可用于不含二乙酰的头香黄油系统中。

#### 实施例 5: 橙油调味剂(orange oil Flavor)产品及其制备方法

将橙油(即 Orange Bresil; 75 g)加到含有 635 g 水、403.75 g 麦芽糖糊精和 21.25 g 甜菜果胶(可从 Degussa-France 获得, 产品号 XPQ EMP 5)的水相中。在轻轻搅拌下将橙油加到水相中, 然后在 10000 RPM 下剧烈搅拌形成混合物。然后将混合物在 250 巴下通过匀浆器, 形成乳液。用 NIRO 牌喷雾干燥器干燥乳液, 入口温度为约 180°C, 出口温度为约 90°C 以形成干燥产品。然后用 100 g 干燥产品中的油量(g)除以起始混合物中的油含量来定量调味剂保留百分比。橙油的保留百分比为约 91.5%。

#### 实施例 6: 橙油调味剂产品及其制备方法

将橙油(75 g)加到含有 635 g 水、297.50 g 麦芽糖糊精和 127.50 g 阿拉伯树胶(可从 Colloïds Naturels International 获得)的水相中。根据实施例 5 的方法将橙油加到水相中并干燥。调味剂保留百分比为约 91.5%。

#### 实施例 7: 橙油调味剂产品及其制备方法

将橙油(75 g)加到含有 635 g 水、297.50 g 麦芽糖糊精、123.25 g 阿拉伯树胶(可从 Colloïds Naturels International 获得)和 4.25 g 解聚柑橘果胶的水相中。根据实施例 5 的方法将橙油加到水相中并干燥。调味剂保留百分比为约 96.9%。

#### 实施例 8: 橙油调味剂产品及其制备方法

将橙油(75 g)加到含有 635 g 水、297.50 g 麦芽糖糊精、123.25 g 阿拉伯树胶(可从 Colloïds Naturels International 获得)和 4.25 g 甜菜果胶(可从 Degussa-France 获得, 产品号 XPQ EMP 5)的水相中。根据实施例 5 的方法将橙油加到水相中并干燥。调味剂保留百分比为约 99.0%。

#### 实施例 9: 橙油调味剂产品及其制备方法

将橙油(75 g)加到含有 635 g 水、403.75 g 麦芽糖糊精和 21.25 g 解聚柑

橘果胶的水相中。根据实施例 5 的方法将橙油加到水相中并干燥。调味剂保留百分比为约 90.0%。

#### 实施例 10：橙油调味剂产品及其制备方法

将橙油(75 g)加到含有 635 g 水、340.00 g 麦芽糖糊精和 85.00 g 阿拉伯树胶(可从 Colloïds Naturels International 获得)的水相中。根据实施例 5 的方法将橙油加到水相中并干燥。调味剂保留百分比为约 91.0%。

#### 实施例 11：橙油调味剂产品及其制备方法

将橙油(75 g)加到含有 635 g 水和 425.50 g 麦芽糖糊精的水相中。根据实施例 5 的方法将橙油加到水相中并干燥。调味剂保留百分比为约 61.0%。

#### 实施例 12：橙油调味剂产品及其制备方法

将橙油(75 g)加到含有 635 g 水、420.75 g 麦芽糖糊精和 4.25 g 果胶的水相中。根据实施例 5 的方法将橙油加到水相中并干燥。调味剂保留百分比为约 61.9%。

#### 实施例 13：橙油调味剂产品及其制备方法

将橙油(75 g)加到含有 635 g 水、403.75 g 麦芽糖糊精和 21.50 g 果胶的水相中。根据实施例 5 的方法将橙油加到水相中并干燥。调味剂保留百分比为约 71.5%。

#### 实施例 14：橙油调味剂产品及其制备方法

将橙油(75 g)加到含有 635 g 水、420.75 g 麦芽糖糊精和 4.75 g 解聚柑橘果胶的水相中。根据实施例 5 的方法将橙油加到水相中并干燥。调味剂保留百分比为约 72.5%。

#### 实施例 15：橙油调味剂产品及其制备方法

将橙油(75 g)加到含有 635 g 水、420.75 g 麦芽糖糊精和 4.75 g 甜菜果胶(可从 Degussa-France 获得，产品号 XPQ EMP 5)的水相中。根据实施例 5

的方法将橙油加到水相中并干燥。调味剂保留百分比为约 78.0%。

#### 实施例 16：橙油调味剂产品及其制备方法

将橙油(75 g)加到含有 635 g 水、414.40 g 麦芽糖糊精和 10.60 g 解聚柑橘果胶的水相中。根据实施例 5 的方法将橙油加到水相中并干燥。调味剂保留百分比为约 85.0%。

#### 实施例 17：橙油调味剂产品及其制备方法

将橙油(75 g)加到含有 635 g 水、414.40 g 麦芽糖糊精和 10.60 g 甜菜果胶(可从 Degussa-France 获得，产品号 XPQ EMP 5)的水相中。根据实施例 5 的方法将橙油加到水相中并干燥。调味剂保留百分比为约 87.0%。

#### 实施例 18：含有 $\beta$ -环糊精和柠檬醛、作为乳化剂的黄原胶的环糊精包合复合物及其制备方法

在大气压下，在 1-L 反应器中，将 200 g  $\beta$ -环糊精和 4.0 g 甜菜果胶(果胶： $\beta$ -环糊精, 2 重量%；XPQ EMP 5 甜菜果胶，可从 Degussa-France 获得)干混，形成干混料。将 500 g 去离子水加到  $\beta$ -环糊精和果胶的干混料中，形成浆状物或混合物。将 1-L 反应器设置用实验室规模水浴加热和冷却装置进行加热和冷却。将混合物在 55-60°C 下加热 5 小时并搅拌。加入 27 g 柠檬醛(天然柠檬醛, SAP No. 921565, 批号: 10000223137, 可从 Citrus & Allied 获得)。将反应器密闭，并将所得混合物在约 55-60°C 下搅拌 5 小时。然后将加热和冷却实验室装置的冷却部分打开，将混合物在约 5-10°C 下搅拌过夜。然后将混合物在 BUCHI B-191 实验室喷雾干燥器(可从 Buchi, Switzerland 获得)上喷雾干燥，喷雾干燥器的入口温度为约 210°C，出口温度为约 105°C。所述环糊精包合物中柠檬醛的保留百分比为约 11.5 重量%。所得的干粉包括 0.08 重量%表面油(游离柠檬醛)。

#### 实施例 19A：含有环糊精包囊的柠檬醛和过量的未复合的环糊精的调味剂组合物

根据实施例 18 所述的方法制备包囊的柠檬醛。将所得的含有环糊精包

囊的柠檬醛的干粉与额外的  $\beta$ -环糊精干混，以获得 1.0 重量%的实施例 18 的复合物或在所得的干粉混合物(“柠檬醛-环糊精/环糊精共混料”)中柠檬醛的重量百分比为约 0.1 重量%。将柠檬醛-环糊精/环糊精共混料以干粉混合物(即  $\beta$ -环糊精包囊的柠檬醛加额外的  $\beta$ -环糊精)占饮料总重量的重量百分比为约 0.2 重量%加到酸性饮料中。这向酸性饮料提供约 10-15 ppm 的柠檬醛和约 0.2 重量%的  $\beta$ -环糊精。

**实施例 19B：含有环糊精包囊的柠檬醛和过量的未复合的环糊精的调味剂组合物**

根据实施例 18 所述的方法制备包囊的柠檬醛。将所得的含有环糊精包囊的柠檬醛的干粉与额外的  $\beta$ -环糊精干混，所得的干粉混合物中柠檬醛的重量百分比为约 0.1 重量% (“柠檬醛-环糊精/环糊精共混料”)。柠檬醛-环糊精/环糊精共混料作为头香加到饮料中。将柠檬醛-环糊精/环糊精共混料以干粉混合物(即  $\beta$ -环糊精包囊的柠檬醛加额外的  $\beta$ -环糊精)占饮料总重量的重量百分比为约 0.2 重量%加入。

实施例 18 中所述的包囊的柠檬醛与额外过量的  $\beta$ -环糊精的额外稀释料/干混料获得 0.2 重量%活性柠檬醛。这种加入的稀释料对于在提供同样水平的柠檬醛的同时研究 0.1%  $\beta$ -环糊精在饮料中的作用是必须的。

**实施例 19C：含环糊精包囊的柠檬醛和过量的未复合的羟基丙基  $\beta$ -环糊精的调味剂组合物**

根据实施例 18 所述的方法制备包囊的柠檬醛。将所得的含有环糊精包囊的柠檬醛的干粉与羟基丙基  $\beta$ -环糊精(Aldrich Chemical, Milwaukee WI)干混，所得的干粉混合物中柠檬醛(“柠檬醛-环糊精/环糊精共混料”)的重量百分比为约 0.1 重量%。将柠檬醛-环糊精/环糊精共混料以干粉混合物(即  $\beta$ -环糊精包囊的柠檬醛加额外的羟基丙基  $\beta$ -环糊精)占饮料总重量的重量百分比为约 0.2 重量%加到酸性饮料中。这样提供 10-15 ppm 的柠檬醛和约 0.2 重量%的羟基丙基  $\beta$ -环糊精。

实施例 18 中所述的包囊的柠檬醛与额外过量的羟基丙基  $\beta$ -环糊精的额外稀释料/干混料获得 0.2 重量%活性柠檬醛。这种加入的稀释料对于在提

供同样水平的柠檬醛的同时研究 0.1% 羟基丙基  $\beta$ -环糊精在饮料中的作用是必要的。

#### 实施例 20: 用环糊精使柠檬醛稳定

将柠檬醛(天然柠檬醛, SAP No. 921565, 批号: 10000223137, 可从 Citrus & Allied 获得)在乙醇中切割, 在柠檬酸中稀释, 得到期望的调味剂水平(例如, 每 2L 0.6%柠檬酸 3mL (1%在乙醇中的柠檬醛)); 在表 2 中命名为“对照”或“新制对照”)。然后向对照中加入 0.1 重量%和 0.2 重量%的  $\alpha$ -环糊精或  $\beta$ -环糊精, 并保持在 40°F 或 90°F 下 18 小时、36 小时或 48 小时以模拟不同的保存期。如表 2 所示, 对于实验的每种排列, 测量不同形式的柠檬醛或特征冲击柑橘风味化合物(即橙花醛、香叶醛和总柠檬醛、橙花醛与香叶醛之和)、包括常见的柑橘风味异味化学物质(例如葛缕醇、对伞花炔、对伞花-8-醇、p,a-二甲基苯乙烯、1,5-萜二烯-8-醇 1 和 a,5-萜二烯-8-醇 2)在内的多种其他化合物以及氯环己烷内标(表 2 中记为“CCH int std”)的粗面积计数。如本文所使用的, 术语“粗面积计数”用于指当用气相色谱-质谱分析(即, PEGASUS II 飞行时间质谱仪(TOF-MS; 可从 LECO Corp., St. Joseph, Michigan 获得))分析样品时, 气相色谱法图中相应部分的曲线下的面积。氯环己烷内标的浓度为每份饮料 10 ppm, 以用于标准化其他相关化合物的粗面积计数。如表 2 所示(图 28), 加入环糊精(特别是  $\beta$ -环糊精)增加了溶液中柠檬醛的量, 降低了形成的异味的量。特别地, 随着模拟保存期增加, 观察到该现象(即随着时间增加、温度升高, 含有环糊精特别是  $\beta$ -环糊精的溶液与含有对照的溶液之间区别加大)。比较图 8 和图 9 可看到这一点, 图 8 和图 9 示出了加入  $\beta$ -环糊精对异味形成的抑制。比较图 10 和图 11 可进一步看到这一点, 图 10 和图 11 示出了加入  $\beta$ -环糊精在后面的时间间隔持续的柠檬醛对饮料的贡献以及在后面的时间间隔没有异味。

#### 实施例 21: 环糊精包囊的柠檬醛在酸中的稳定性

如表 3 所示(图 29), 分析四种不同形式的酸性饮料样品。将不同形式的柠檬醛加入低 pH 柠檬水基质或“酸-糖”溶液(例如, 水中的 0.5%柠檬酸和 8%糖)中来制备四种饮料样品。通过将非柠檬醛柑橘调味剂组分加到酸-糖

溶液中制备第一种饮料，其在表 3 中称为“无柠檬醛”。将 3 mL (在乙醇中的 1% 柠檬醛) (使用的柠檬醛是天然柠檬醛，SAP No. 921565, 批号：10000223137, 可从 Citrus & Allied 获得)/2 L 0.6% 柠檬酸加到酸-糖溶液中，得到第二种饮料“加柠檬醛”，柠檬醛浓度为约 10-15 ppm。将 0.2 重量% 的实施例 19A 形成的柠檬醛-环糊精/环糊精共混料加到酸-糖溶液中，得到第三种饮料“0.2% BCD-柠檬醛”，柠檬醛浓度为约 10-15 ppm。将 0.2 重量% 的水溶性迷迭香加到所述第二种饮料中，同时保持柠檬醛浓度为约 10-15 ppm，得到第四种饮料“0.2% WSR”。本文使用的水溶性迷迭香(“WSR”)指用于稳定水混溶性调味剂的工业标准品。

对所有四种饮料，测量不同形式的柠檬醛或特征冲击柑橘风味化合物(即，桉烯、对伞花炔、橙花醛和香叶醛)以及包括常见柠檬醛异味化学物质(例如，p,a-二甲基苯乙烯、对伞花-8-醇和 1,5-萜二烯-8-醇 1)在内的多种其他化合物的粗面积计数。40°F 下 1 天、88°F 下 1 天、40°F 下 2 天、88°F 下 2 天、40°F 下 7 天、100°F 下 7 天、40°F 下 14 天、100°F 下 14 天、40°F 下 21 天、100°F 下 21 天以模拟不同保存期，之后进行测量。此外，还测定一罐 Country Time®牌柠檬水中上述化合物的粗面积计数。

如表 3、图 12 和图 13 所示，在较暖温度(即 88°F 和 100°F)下，第三种饮料包含与其他饮料相似的柠檬醛和其他柑橘风味化合物的粗面积计数(见图 12)，但在所有的时间间隔中，形成的异味的粗面积计数都是最低(见图 13)。如图 14 和 15 所示，在较冷温度(即 40°F)下，第三种饮料包含与其他饮料相似的柠檬醛和其他柑橘风味化合物的粗面积计数(见图 14)，但在所有的时间间隔中，形成的异味的粗面积计数都低于第二种和第三种饮料，与其中未加入柠檬醛的第一种饮料中形成的异味的粗面积计数相同(见表 2 和图 15 中的“合并的异味”列)。

如表 3 所示(图 29)，1,5-萜二烯-8-醇是从未保护的柠檬醛形成的第一个异味，其随时间进一步降解为对伞花-8-醇。然而，包含柠檬醛-环糊精/环糊精共混料的第三种饮料中不存在任一种的异味。此外，0.2% BCD-柠檬醛对稳定柠檬醛和其他柑橘风味化合物优于工业标准品 WSR。

实施例 22：环糊精包囊的柠檬醛在酸中的稳定性

通过将 0.3 重量%的实施例 19A 形成的柠檬醛-环糊精/环糊精共混料加入酸-糖溶液中得到第一种饮料，其在表 3 中 ID 列中记作“.3% BCD”，得到的柠檬醛浓度为约 20 ppm。将 0.3 重量%的 WSR 加入实施例 21 的第二种饮料中，同时保持柠檬醛浓度为约 10-15 ppm，形成第二种饮料“.3% WSR”。对所述两种饮料，测量不同形式的柠檬醛或柑橘风味化合物(即桉烯、对伞花烯、橙花醛和香叶醛)以及包括常见的柠檬醛异味化学物质(例如 p,a-二甲基苯乙烯、对伞花-8-醇和 1,5-萜二烯-8-醇 1)在内的多种其他化合物的粗面积计数。40°F 下 7 天、100°F 下 7 天、40°F 下 14 天、100°F 下 14 天、40°F 下 21 天和 100°F 下 21 天以模拟不同保存期，之后进行测量。如表 4 所示(图 30)，在较暖温度和较冷温度下，第一种饮料中包含与其他饮料相似的保留水平的柠檬醛(和其他特征冲击柑橘风味)贡献，但在所有的时间间隔均具有对异味形成的增强抑制。由于与饮料容器发生相互作用，观察到挥发物质的一般减少。然而，柠檬醛与  $\beta$ -环糊精之间形成的非常强复合物可能是柠檬醛顶空值减小的部分原因。但还是可尝到柠檬醛，如感觉分析(实施例 34 和图 16 和 17)中所示以及如前所述。

实施例 23: 含有  $\beta$ -环糊精和柠檬油 3X、作为乳化剂的果胶的环糊精包合复合物及其制备方法

在大气压下，在 1-L 反应器中，将 400 g  $\beta$ -环糊精与 8.0 g 甜菜果胶(果胶： $\beta$ -环糊精，2 重量%；XPQ EMP 5 甜菜果胶，可从 Degussa-France 获得)干混，形成干混料。将 1 L 去离子水加到  $\beta$ -环糊精和果胶的干混料中，形成浆状物或混合物。将 1-L 反应器设置用实验室规模水浴加热和冷却装置进行加热和冷却。将混合物搅拌约 30 分钟。加入 21 g 3 $\times$  (即 3 倍)的加利福尼亚柠檬油(可从 Citrus & Allied 获得)。将反应器密闭，将所得混合物在约 55-60°C 下搅拌 4 小时。然后将加热和冷却实验室装置的冷却部分打开，将混合物在约 5-10°C 下搅拌过夜。然后将混合物在 BUCHI B-191 实验室喷雾干燥器(可从 Buchi, Switzerland 获得)上喷雾干燥，喷雾干燥器的入口温度为约 210°C，出口温度为约 105°C。环糊精包合复合物中柠檬油 3X 的保留百分比为约 4.99 重量%。

实施例 24A: 用于饮料产品中的包含环糊精包囊的柠檬油 3X 和过量的未复合的环糊精的调味剂组合物

将实施例 23 中所得的包含环糊精包囊的柠檬油 3X 的干粉与额外的  $\beta$ -环糊精干混, 得到在所得干粉混合物(“柠檬油 3X-环糊精/环糊精共混料”)中重量百分比为约 1 重量%的柠檬油 3X。然后将柠檬油 3X-环糊精/环糊精共混料以干粉混合物(即  $\beta$ -环糊精包囊的柠檬醛加额外的  $\beta$ -环糊精)占饮料总重量的重量百分比为约 0.05 重量%~约 0.30 重量%加到饮料中。取决于加到饮料中的干粉混合物的量, 预期这可提供 20-30 ppm 的柠檬油 3X 和占饮料的重量百分比为约 0.05 重量%~约 0.30 重量%的  $\beta$ -环糊精。

实施例 24B: 用于饮料产品中的包含环糊精包囊的柠檬油 3X 和过量的未复合的环糊精的调味剂组合物

将实施例 24 的干粉与实施例 18 的柠檬醛-环糊精包合复合物的组合混合, 并与额外的  $\beta$ -环糊精混合(5 份柠檬醛/3 份 3X 柠檬), 得到在环糊精中的 1%活性调味剂。该混合物可用于向高酸含量(酸性)香料和调味品或期望不太透明的、果汁样外观并具有高稳定性的饮料中递送稳定的皮味新鲜柠檬特征。

实施例 25: 含有  $\beta$ -环糊精和  $\alpha$ -生育酚、作为乳化剂的果胶环糊精包合复合物及其制备方法

在大气压下, 在 1-L 反应器中, 将 200 g  $\beta$ -环糊精与 4.0 g 甜菜果胶(果胶:  $\beta$ -环糊精, 2 重量%; XPQ EMP 5 甜菜果胶, 可从 Degussa-France 获得)干混, 形成干混料。将 500 g 去离子水加到  $\beta$ -环糊精和果胶的干混料中, 形成浆状物或混合物。将 1-L 反应器设置用实验室规模水浴加热和冷却装置进行加热和冷却。将混合物搅拌约 30 分钟。加入 23 g D,L- $\alpha$ -生育酚(Kosher, SAP#1020477, 可从 BASF 获得)。将反应器密闭, 并将混合物在约 55-60°C 下搅拌过夜。然后将加热和冷却实验室装置的冷却部分打开, 将混合物在约 5-10°C 下搅拌过夜。然后将混合物在 BUCHI B-191 实验室喷雾干燥器(可从 Buchi, Switzerland 获得)上喷雾干燥, 喷雾干燥器的入口温度为约 210°C, 出口温度为约 105°C。环糊精包合复合物中  $\alpha$ -生育酚的保留百分比为 10.31



重量%。 $\beta$ -环糊精中  $\alpha$ -生育酚的 1:1 摩尔比应该对应于 27.52 重量%，不过文献报道这是一个油性糊状物。10.31 重量%的产品是自由流动的干粉，其易分散于水中。使用以 0.1%使用(即减少过量的未复合  $\beta$ -环糊精)时，10.31 重量%的  $\alpha$ -生育酚复合物易分散于水中。

实施例 26：用于饮料产品中的含有环糊精包囊的  $\alpha$ -生育酚和过量的未复合的环糊精的组合物

将实施例 25 中所得的包含环糊精包囊的  $\alpha$ -生育酚的干粉与额外的  $\beta$ -环糊精干混，得到干粉混合物，在所得的干粉混合物(“ $\alpha$ -生育酚-环糊精/环糊精共混料”)中  $\alpha$ -生育酚的重量百分比为约 1 重量%。然后将  $\alpha$ -生育酚-环糊精/环糊精共混料作为抗氧化剂和/或营养物以干粉混合物(即  $\beta$ -环糊精包囊的  $\alpha$ -生育酚加额外的  $\beta$ -环糊精)占饮料总重量的重量百分比为约 0.2 重量%加到饮料中，加入 A.C.E.饮料(即 A = 维生素 A、C = 维生素 C 和 E = 维生素 E)中。预期这可提供 10 ppm 的  $\alpha$ -生育酚和占酸性饮料的重量百分比为约 0.2 重量%的  $\beta$ -环糊精。

实施例 27：用于饮料产品中的含有环糊精包囊的  $\alpha$ -生育酚和过量的未复合的环糊精的调味剂组合物

将实施例 25 中所得的包含环糊精包囊的  $\alpha$ -生育酚的干粉与其他调味剂组合物(如根据实施例 18 形成的柠檬醛- $\beta$ -环糊精和/或根据实施例 23 形成的柠檬油 3X- $\beta$ -环糊精)混合，然后与额外的  $\beta$ -环糊精干混，以在所得干粉混合物中获得期望水平的调味剂组分和  $\alpha$ -生育酚。然后将所得的干粉混合物作为抗氧化剂/营养物/调味剂组合物加到饮料中。预期这可以向饮料提供适当量的抗氧化剂/营养物和有利的味道特征以及适当量的  $\beta$ -环糊精(如 0.2 重量%)。在饮料中，期望该组合提供味道、浊度(即果汁样外观)、增加柑橘组分的稳定性，并且显示能够混合味道水平、浊度和功能性的优势。预期该系统在沙拉调料和调味品混合物中是高度有效的，至少部分原因在于增强的柑橘味道保护加上增加的脂质保护。

实施例 28：含有  $\beta$ -环糊精和白柠檬油、作为乳化剂的果胶和作为增稠

### 剂的黄原胶的环糊精包合复合物及其制备方法

在 1-L 反应器中, 将 400 g  $\beta$ -环糊精(W7  $\beta$ -环糊精, 可从 Wacker 获得)、8 g 甜菜果胶(果胶:  $\beta$ -环糊精, 2 重量%; XPQ EMP 4 甜菜果胶, 可从 Degussa-France 获得)和 1.23 g 黄原胶(KELTROL 黄原胶, 可从 CP Kelco 获得, SAP No. 15695)一起干混, 形成干混料。将 800 mL 去离子水加到干混料中, 形成浆状物或混合物。将 1-L 反应器设置用实验室规模水浴加热和冷却装置进行加热和冷却。将混合物搅拌约 30 分钟。加入 21 g 白柠檬调味剂 043-03000 (SAP No. 1106890, 可从 Degussa Flavors & Fruit Systems 获得)。将反应器密闭, 将混合物在约 55-60°C 下搅拌 4 小时。然后将加热和冷却实验室装置的冷却部分打开, 将混合物在约 5-10°C 下搅拌过夜。然后将混合物在 BUCHI B-191 实验室喷雾干燥器(可从 Buchi, Switzerland 获得)上喷雾干燥, 喷雾干燥器的入口温度为约 210°C, 出口温度为约 105°C。环糊精包合复合物中白柠檬油的保留百分比为约 4.99 重量%。

### 实施例 29: 含有 $\beta$ -环糊精和白柠檬油、作为乳化剂的果胶和作为增稠剂的黄原胶的环糊精包合复合物及其制备方法

在 1-L 反应器中, 将 300 g  $\beta$ -环糊精(W7  $\beta$ -环糊精, 可从 Wacker 获得)、6 g 甜菜果胶(果胶:  $\beta$ -环糊精, 2 重量%; XPQ EMP 4 甜菜果胶, 可从 Degussa-France 获得)和 1.07 g 黄原胶(KELTROL 黄原胶, 可从 CP Kelco 获得, SAP No. 15695)一起干混, 形成干混料。将 750 mL 去离子水加到干混料中, 形成浆状物或混合物。将 1-L 反应器设置用实验室规模水浴加热和冷却装置进行加热和冷却。将混合物搅拌约 30 分钟。加入 16 g 白柠檬调味剂 043-03000 (SAP#. 1106890, 可从 Degussa Flavors & Fruit Systems 获得)。将反应器密闭, 将混合物在约 55-60°C 下搅拌 4 小时。然后将加热和冷却实验室装置的冷却部分打开, 将混合物在约 5-10°C 下搅拌过夜。然后用高剪切罐混合器(HP 5 1PQ 混合器, 可从 Silverston Machines Ltd., Chesham England 获得)将混合物乳化。环糊精包合复合物中白柠檬油的保留百分比为约 5.06 重量%。

### 实施例 30: 用于饮料产品中的含有环糊精包囊的柠檬白柠檬油和过量

的未复合的环糊精的调味剂组合物

将实施例 28 所得的包含环糊精包囊的柠檬白柠檬油的干粉和/或实施例 29 所得的包含环糊精包囊的柠檬白柠檬油的乳液与额外的  $\beta$ -环糊精干混，得到干粉混合物，在所得的干粉混合物(“柠檬白柠檬油-环糊精/环糊精共混料”)中柠檬白柠檬油的重量百分比为约 1 重量%。然后将柠檬白柠檬油-环糊精/环糊精共混料以干粉混合物(即  $\beta$ -环糊精包囊的柠檬白柠檬油加额外的  $\beta$ -环糊精)占饮料总重量的重量百分比为约 0.05 重量%~约 0.30 重量%加到饮料中。取决于加到饮料中的干粉混合物的量，预期这可提供 50-100 ppm 的柠檬白柠檬油和占饮料的重量百分比为约 0.05 重量%~约 0.30 重量%的  $\beta$ -环糊精。

实施例 31：含有  $\beta$ -环糊精和柠檬醛、作为乳化剂的果胶和作为增稠剂的黄原胶的环糊精包合复合物及其制备方法

在 1-L 反应器中，将 300 g  $\beta$ -环糊精(W7  $\beta$ -环糊精，可从 Wacker 获得)、6 g 甜菜果胶(果胶： $\beta$ -环糊精，2 重量%；XPQ EMP 4 甜菜果胶，可从 Degussa-France 获得)和 0.90 g 黄原胶(KELTROL 黄原胶，可从 CP Kelco 获得，SAP No. 15695)一起干混，形成干混料。将 575 mL 去离子水加到干混料中，形成浆状物或混合物。将 1-L 反应器设置用实验室规模水浴加热和冷却装置进行加热和冷却。将混合物搅拌约 30 分钟。加入 18 g 柠檬醛(天然柠檬醛，SAP No. 921565，批号 10000223137，可从 Citrus & Allied 获得)。将反应器密闭，将混合物在约 55-60°C 下搅拌 4 小时。然后将加热和冷却实验室装置的冷却部分打开，将混合物在约 5-10°C 下搅拌过夜。然后将混合物分为两半。一半用高剪切罐混合器(HP 5 1PQ 混合器，可从 Silverston Machines Ltd., Chesham England 获得)乳化。另一半中加入 1 重量%阿拉伯树胶，并将所得混合物用相同的高剪切罐混合器乳化。环糊精包合复合物中柠檬醛的保留百分比为约 2.00 重量%。

实施例 32：用于食品或饮料产品中的含有环糊精包囊的柠檬醛的调味剂乳液

将从实施例 31 所得的两种含有环糊精包囊的柠檬醛的乳液之一或两者

都直接加入食品或饮料产品中，得到具有适当味道特征的稳定产品。将乳液直接加入食品或饮料产品中，或喷雾至食物基质上。

**实施例 33：**用于饮料产品中的含有环糊精包囊的柠檬醛和过量的未复合的环糊精的调味剂乳液

将根据实施例 31 所得的包含环糊精包囊的柠檬醛的乳液之一(或两者的混合物)与额外的  $\beta$ -环糊精干混，得到调味剂乳液，在所得的调味剂乳液(“柠檬醛-环糊精/环糊精乳液”)中柠檬醛的重量百分比为约 1 重量%。将柠檬醛-环糊精/环糊精乳液以调味剂乳液(即  $\beta$ -环糊精包囊的柠檬醛加额外的  $\beta$ -环糊精)占饮料总重量的重量百分比为约 0.05 重量%~约 0.30 重量%加到饮料中。取决于加到饮料中的调味剂乳液的量，预期这可提供 10-20 ppm 的柠檬醛和占饮料的重量百分比为约 0.05 重量%~约 0.30 重量%的  $\beta$ -环糊精。本领域技术人员将认识到过量的未复合的  $\beta$ -环糊精不需要首先加到调味剂乳液中，而是将过量的未复合的  $\beta$ -环糊精与根据实施例 31 形成的调味剂乳液同时加到饮料产品中。

**实施例 34：**含有环糊精包囊的柠檬醛的柠檬水饮料与对照柠檬水饮料的感觉分析比较

根据实施例 18 所述的方法制备包囊的柠檬醛。将所得的包含环糊精包囊的柠檬醛的干粉与额外的  $\beta$ -环糊精干混，得到干粉混合物(“柠檬醛-环糊精/环糊精共混料”)，所得的干粉混合物中柠檬醛的重量百分比为约 1 重量%。然后将柠檬醛-环糊精/环糊精共混料与标准喷雾干燥的柠檬油调味剂 073-00531 (32.0 份) (Degussa Flavors & Fruit Systems)混合，形成调味剂组合物。将所述调味剂组合物以干粉混合物(即  $\beta$ -环糊精包囊的柠檬醛加额外的  $\beta$ -环糊精)占饮料总重量的重量百分比为约 0.2 重量%加入柠檬水饮料基质中。柠檬水饮料基质包含 10.5 g 的调味剂组合物、0.54 g 的糖、0.04 g 的柠檬酸、0.13 g 的苯甲酸钠和 88.79 g 水。这向酸性饮料提供 10 ppm 的柠檬醛和约 0.2 重量%的  $\beta$ -环糊精。在图 16 和图 17 中示出的感觉分析中将该饮料记为“CD”。

将喷雾干燥的柠檬醛(天然柠檬醛, SAP No. 921565, 批号: 10000223137,

可从 Citrus & Allied 获得)与喷雾干燥的柠檬油调味剂 073-00531 (32.0 份) (Degussa Flavors & Fruit Systems)混合来制备第一对照调味剂组合物。根据本领域技术人员已知的标准喷雾干燥方法制备喷雾干燥形式的调味剂。将第一对照调味剂组合物加入以上所述的同一柠檬水基质饮料中,产生柠檬醛调味剂水平为 10 ppm 的第一对照柠檬水饮料。比较第一对照柠檬水饮料与 CD 饮料的感觉分析的结果显示在图 16 中。将饮料在 110°F 下暗处储存 3 周模拟老化饮料后进行感觉分析。感觉分析是一项由 6 位受过训练的专家品尝者组成的感觉小组进行的描述性分析,使用统一的方法和参考标准。如图 16 所示,与第一对照柠檬水饮料相比,CD 饮料具有相似的总味道强度,相似的皮味味道,较强的新鲜柠檬味道,以及较低的油脂/蜡质、氧化、酚、苯乙酮和樟脑样味道。该感觉分析阐述了环糊精对稳定主味调味剂柠檬醛以及防止减弱和去除柠檬水饮料中的新鲜柠檬味道的异味调味剂形成的能力。

将柠檬醛乳液(天然柠檬醛, SAP No. 921565, 批号: 10000223137, 可从 Citrus & Allied 获得)与柠檬油调味剂 073-00531 (Degussa Flavors & Fruit Systems)混合来制备第二对照调味剂组合物。根据本领域技术人员已知的标准乳化方法制备乳液。将第二对照调味剂组合物加入以上所述的同一柠檬水基质饮料中,形成柠檬醛调味剂水平为 10 ppm 的第二对照柠檬水饮料。比较第二对照柠檬水饮料与 CD 饮料的感觉分析的结果显示在图 17 中。将饮料在 110°F 下暗处储存 3 周模拟老化饮料后进行感觉分析。感觉分析是一项由 6 位受过训练的专家品尝者组成的感觉小组进行的描述性分析,使用统一的方法和参考标准。如图 17 所示,与第二对照柠檬水饮料相比,CD 饮料具有相似的总味道强度,相似的皮味味道,较强的新鲜柠檬味道,以及较弱的油脂/蜡质、氧化、酚、苯乙酮和樟脑样味道。该感觉分析阐述了环糊精对稳定主味调味剂柠檬醛以及防止减弱和去除柠檬水饮料中的新鲜柠檬味道的异味调味剂形成的能力。如比较图 16 和图 17 所示出的,第二对照柠檬水饮料比第一对照柠檬水饮料具有较高的可感觉到的氧化的和苯乙酮味道。这可能是由于第二对照柠檬水饮料是液体形式,这可能导致主味调味剂的加速降解和异味形成。

实施例 35: 含有  $\beta$ -环糊精和柠檬醛、作为乳化剂的果胶和作为增稠剂的黄原胶的环糊精包合复合物及其制备方法

在 5-L 反应器中, 将 86.25 g  $\beta$ -环糊精(W7  $\beta$ -环糊精, 可从 Wacker 获得)、1.70 g 甜菜果胶(果胶:  $\beta$ -环糊精, 2 重量%; XPQ EMP 4 甜菜果胶, 可从 Degussa-France 获得)和 0.35 g 黄原胶(KELTROL 黄原胶, 可从 CP Kelco 获得, SAP No. 15695)的基质制剂一起干混, 形成干混料。将 216.50 mL 去离子水加到干混料中, 形成浆状物或混合物。将 5-L 反应器设置用实验室规模水浴加热和冷却装置进行加热和冷却。将混合物搅拌约 30 分钟。加入 11.7 g 柠檬醛(天然柠檬醛, SAP No. 921565, 批号: 10000223137, 可从 Citrus & Allied 获得)。该基质制剂的规模为制备 2200 g。将反应器密闭, 将混合物在约 55-60°C 下搅拌 4 小时。然后将加热和冷却实验室装置的冷却部分打开, 将混合物在约 5-10°C 下搅拌过夜。然后将混合物在 Niro Basic Lab 干燥器(Niro Corp. Columbia, Maryland)上喷雾干燥, 干燥器的入口温度为约 210°C, 出口温度为约 105°C。环糊精包合复合物中柠檬醛的保留百分比为约 11.5 重量%。

实施例 36: 含有  $\beta$ -环糊精和柠檬油 3X、作为乳化剂的果胶和作为增稠剂的黄原胶的环糊精包合复合物及其制备方法

在 5-L 反应器中, 将 92.95 g  $\beta$ -环糊精(W7  $\beta$ -环糊精, 可从 Wacker 获得)、1.8 g 甜菜果胶(果胶:  $\beta$ -环糊精, 2 重量%; XPQ EMP 4 甜菜果胶, 可从 Degussa-France 获得)和 0.35 g 黄原胶(KELTROL 黄原胶, 可从 CP Kelco 获得, SAP No. 15695)的基质制剂一起干混, 形成干混料。将 235.00 mL 去离子水加到干混料中, 形成浆状物或混合物。将 5-L 反应器设置用实验室规模水浴加热和冷却装置进行加热和冷却。将混合物搅拌约 30 分钟。加入 4.9 g 3X 加利福尼亚柠檬油(可从 Citrus & Allied 获得)。该基质制剂的规模为制备 2200 g。将反应器密闭, 将混合物在约 55-60°C 下搅拌 4 小时。然后将加热和冷却实验室装置的冷却部分打开, 将混合物在约 5-10°C 下搅拌过夜。然后将混合物在 Niro Basic Lab 干燥器(Niro Corp. Columbia, Maryland)上喷雾干燥, 喷雾干燥器的入口温度为约 210°C, 出口温度为约 105°C。环糊精包合复合物中柠檬油 3X 的保留百分比为约 5 重量%。

实施例 37: 含有环糊精包囊的柠檬醛、环糊精包囊的柠檬油 3X 和过量的未复合的环糊精的柠檬水饮料与不含环糊精的对照饮料的异味形成的比较

将 89.79 g 水、9.42 g 颗粒糖、0.04 g 细颗粒柠檬酸钠和 0.50 g 柠檬酸(无水, 细)混合, 制备柠檬水基质。饮料中未加入防腐剂, 但将饮料进行巴氏灭菌热装。该基质的规模为制备 8 L 成品饮料。

形成标记为“CD”的饮料, 其含有根据实施例 35 形成的柠檬醛-环糊精包合复合物(“柠檬醛-CD”)和根据实施例 36 形成的柠檬油 3X-环糊精包合复合物(“柠檬-CD”)。将 32.00 g 喷雾干燥的柠檬油(073-00531, 可从 Degussa Flavors & Fruit System 获得)、5.20 g 柠檬醛-CD (073-00339, 可从 Degussa Flavors & Fruit System 获得)、3.20 g 柠檬-CD 和 59.60 g 过量的未复合的  $\beta$ -环糊精(W7  $\beta$ -环糊精, 可从 Wacker 获得)干混, 制备“CD”调味剂组合物。将所述 CD 调味剂组合物混合直至均一并使用约 30 目筛筛过。然后将 0.25 g CD 调味剂组合物加到柠檬水基质中制备 CD 饮料并包装在 P.E.T.容器中。

将 32.00 g 喷雾干燥的柠檬油、5.20 g 喷雾干燥的柠檬醛、3.20 g 喷雾干燥的柠檬油 3X 和 59.60 g 麦芽糖糊精(全部均喷雾在麦芽糖糊精上(SAP No. 15433, 可从 Tate & Lyle 获得)干混, 制备对照调味剂组合物。根据本领域技术人员已知的标准喷雾干燥方法将各喷雾干燥的调味剂都与麦芽糖糊精一起喷雾干燥。所述对照调味剂组合物完全不含环糊精。将 0.25 g 对照调味剂组合物加到柠檬水基质中制备对照饮料(称为“未保护”)并包装在 P.E.T.容器中。

将 CD 饮料的调味剂保留和异味形成与对照饮料进行比较。用固相微萃取(Solid Phase Micro Extraction, SPME)测定柠檬醛和异味的量, SPME 是一种分析性顶空技术, 具有高度的自动化和灵敏性以及最小的样品制备时间。SPME 的亚百万分之份的灵敏度与液液萃取和蒸馏技术相同, 但不将样品接触极端温度, 也不使用大量可能加入污染物而在分析前必须除去的溶剂。SPME 使用用聚合物(50/30  $\mu\text{m}$  DVB/Carboxen<sup>TM</sup>/PDMS StableFlex<sup>TM</sup>, 从 Supelco, Bellefonte, PA 获得)涂布的 2 cm 纤维组件。将分析样品置于 10 mL 卷边盖(crimp-top)瓶中。通过使纤维接触分析样品之上存在的顶空, 有

机物被捕获于聚合物中，直至热脱附进入气相色谱(GC)或 GC-质谱(该实验中使用 PEGASUS III 飞行时间质谱(GC/TOF-MS; 可从 LECO Corp., St. Joseph, Michigan 获得)的注射口。GC 为 Agilent 6890, 分析在带有 1 微米厚的薄膜(可从 Restek Bellefonte, PA 获得)的 60 m-x-0.32 mm-DB-5 柱上进行。容易获得数量级为 100,000~1,000,000 的浓度效果。在该实验中, 将 2 mL 的各样品置于 10 mL 瓶中, 将瓶在 50°C 下恒温保持 10 分钟, 并萃取 15 分钟以达到亚百万分之份的灵敏度。

图 18 给出了 88°F 下未保护的饮料和 CD 饮料中调味剂保留和总异味增加。(浅色柱代表总调味特征(即, 检测的所有调味剂组分), 深色柱代表未保护的饮料和 CD 饮料中总异味增长)。如图 18 所示, CD 饮料比未保护的饮料保留明显更长的更大调味剂特征, 可观察到 CD 饮料的总异味形成低于未保护的饮料。调味剂迁移到包装材料中在文献和包装设计公司的商业信息中已有记载。调味剂迁移的防止或调节很重要, 并且除了调味剂的稳定性之外还具有意料之外的优点。随时间(即两种饮料在 88°F 下储存 21 天后、在 88°F 下储存 33 天后以及在 88°F 下储存 42 天后)测量四种类型的异味的形成, 结果显示在图 19 中。即, 分析的四种异味是对甲基苯乙酮、对伞花-8-醇、1,5-萜二烯-8-醇 1 和 1,5-萜二烯-8-醇 2。如图 19 所示, CD 饮料形成的所有四种异味的水平都低于未保护的饮料, 特别是形成的对伞花-8-醇低于未保护的饮料。然后从图 7 的方案中选择异味。然而, 对甲酚由于其高水溶性的原因极难通过 SPME 检测, 从而对甲酚由感官小组表征。参见, 例如, 图 16 和图 17, 其中对甲酚被包含作为酚特征/属性。

#### 实施例 38: 在“日晒”现象中 $\beta$ -环糊精提供的保护作用

为研究在饮料产品中引入环糊精提供的其他保护作用, 进行“日晒”(光氧化)现象初步研究。具体而言, 研究了商品的阳光接触。如实施例 20 所述, 将柠檬醛(天然柠檬醛, SAP No. 921565, 可从 Citrus & Allied 获得)在乙醇中稀释至 1.0%水平。制备两种模拟饮料基质: 对照, 在水中的 0.6%柠檬酸, 和保护的, 在水中的 0.6%柠檬酸和 0.2%  $\beta$ -环糊精。将在乙醇溶液中的 1.0%柠檬醛以 0.1% (10 ppm 柠檬醛)加到各饮料基质中; 两种模拟饮料都置于玻璃果汁瓶中, 置于实验室窗中, 接触东南向强阳光 5 天。将一式两份的各



模拟饮料瓶置于烘箱中,并保持在 110°F 下。5 天后,从各瓶中取样,用本研究中始终使用的相同顶空方法(SPME)进行分析。这些结果以图示的形式显示在图 20 中。关于柠檬醛光稳定性的信息很少,但是未保护样品中异味的检测显示具有非常相似的化合物及其浓度。因此,推断在酸性基质中热和光催化的降解中相似的反应途径起作用(参见例如图 7)。在图 20 中,与未保护样品(标记为 CIT)相比,保护的样品(标记为 BCD)显示没有反应性中间体异味对二烯-8-醇的形成。还表明在保护系统中对伞花烃的形成降低较多也是明显的。

#### 实施例 39: 使用环糊精的柠檬醛、颜色和维生素含量的稳定

向在当地杂货店购得的市售维生素强化饮料(GLACEAU multi-v 柠檬水(a-zinc))中加入实施例 18 的 0.2 重量% "柠檬醛-环糊精/ $\beta$ -环糊精共混料"和 0.01 重量%红 40 颜色。将混合物放回原容器中并密封。将密封瓶置于面南窗口 5-6 周或直至注意到颜色变化。

#### 实施例 40: 使用环糊精的柠檬醛、颜色和维生素含量的稳定

向在当地杂货店购得的市售维生素强化饮料(GLACEAU multi-v 柠檬水(a-zinc))中加入实施例 19A 的 0.2 重量% "柠檬醛-环糊精/HP  $\beta$ -环糊精共混料"和 0.01 重量%红 40 颜色。将混合物放回原容器中并密封。将密封瓶置于面南窗口 5-6 周或直至注意到颜色变化。过量的饮料在玻璃中储存冷冻。结果示于表 5 (图 31)。瓶装饮料的视觉图像示于图 21-23 中。瓶子表明,红 40 颜色经暴露于光降解。使用羟基丙基- $\beta$ -环糊精色彩稳定性最好。

#### 实施例 40A: 使用环糊精的柠檬醛对阳光的稳定

通过在以下实施例中暴露于夏季阳光 7 天来研究实施例 19 的包囊的柠檬醛产品,但采用两种不同浓度的环糊精来监测热和光氧化产物。之前已经证实,光氧化遵循与酸性介质中的热氧化类似的反应路径,并使用  $\beta$ -环糊精提供保护;对于羟基丙基- $\beta$ -环糊精没有这类信息存在。在两个不同的浓度下研究柠檬醛复合物,并被设计成当在 0.1 重量%或 0.2 重量%的由 10%蔗糖和 0.5%柠檬酸构成的酸性饮料基质中使用时输送恒定柠檬醛水

平。乙醇中的 0.1 重量%柠檬醛用作对照。制备 500 ml 的每种样品，并分为 6、4 oz 样品，没有允许的顶空和密封。使用之前报道的 SPME 和 LECO Pegasus III GC/TOF-MS 进行分析；使用"Latin Square"取样方案对各样品进行三次分析。典型异味的结果显示在图 24-26 中。在  $\beta$ -环糊精保护的饮料中没有检测到 p- $\alpha$ -二甲基苯乙烯。

实施例 41：含有  $\beta$ -环糊精和二甲基呋喃酮、作为乳化剂的果胶的环糊精包合复合物及其制备方法

在大气压下，在 1-L 反应器中，将 200 g  $\beta$ -环糊精和 4.0 g 甜菜果胶(果胶： $\beta$ -环糊精, 2 重量%；XPQ EMP 5 甜菜果胶，可从 Degussa-France 获得)干混，形成干混料。将 500 g 去离子水加到  $\beta$ -环糊精和果胶的干混料中，形成浆状物或混合物。将 1-L 反应器设置用实验室规模水浴加热和冷却装置进行加热和冷却。将混合物在 50°C 下加热 0.5 小时并搅拌。加入 150 g 15% 天然二甲基呋喃酮((4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮) FEMA # 3174 的乙醇溶液，从 Alfrebro, Cargill 分部, Monroe, Ohio 获得)。将反应器密闭，并将所得混合物在约 50°C 下搅拌 4 小时。然后将加热和冷却实验室装置的冷却部分打开，将混合物在约 5-10°C 下搅拌过夜。然后将混合物在 BUCHI B-191 实验室喷雾干燥器(可从 Buchi, Switzerland 获得)上喷雾干燥，喷雾干燥器的入口温度为约 210°C，出口温度为约 105°C。所述环糊精包合物中二甲基呋喃酮的保留百分比为 4.6 重量%(45.5%的收率)。

实施例 42：含环糊精包囊的二甲基呋喃酮和过量的未复合的环糊精的调味剂组合物

根据实施例 41 所述的方法制备包囊的二甲基呋喃酮。将所得的含有环糊精包囊的二甲基呋喃酮的干粉与额外的  $\beta$ -环糊精干混，所得的干粉混合物("二甲基呋喃酮-环糊精/环糊精共混料")中二甲基呋喃酮的重量百分比为约 0.05 重量%。将二甲基呋喃酮-环糊精/环糊精共混料以干粉混合物(即  $\beta$ -环糊精包囊的二甲基呋喃酮加额外的  $\beta$ -环糊精)占饮料总重量的重量百分比为约 0.2 重量%加到加香草饮料中。这向该酸性饮料提供约 5-10 ppm 的二甲基呋喃酮和约 0.2 重量%的  $\beta$ -环糊精。这种组合物用于

保护调味剂如顺式-3-己烯醇、二甲羟基呋喃酮、香草醛、羟苯基丁酮(raspberry ketone)、紫罗酮等；颜色，如 RED 40，并防止调味剂(和/或)其他成分迁移到塑料容器中。

实施例 43：含有环糊精包囊的二甲羟基呋喃酮和过量的未复合的环糊精的调味剂组合物

根据实施例 41 所述的方法制备包囊的二甲羟基呋喃酮。将所得的含有环糊精包囊的二甲羟基呋喃酮的干粉与额外的 HP- $\beta$ -环糊精干混，所得的干粉混合物(“二甲羟基呋喃酮-环糊精/HP- $\beta$ -环糊精共混料”)中二甲羟基呋喃酮的重量百分比为约 0.05 重量%。将二甲羟基呋喃酮-环糊精/HP- $\beta$ -环糊精共混料以干粉混合物(即  $\beta$ -环糊精包囊的二甲羟基呋喃酮加额外的  $\beta$ -环糊精)占饮料总重量的重量百分比为约 0.2 重量%加到加香草饮料中。这向该酸性饮料提供约 5-10 ppm 的二甲羟基呋喃酮和约 0.2 重量%的  $\beta$ -环糊精。这种组合物用于保护调味剂如顺式-3-己烯醇、二甲羟基呋喃酮、香草醛、羟苯基丁酮、紫罗酮等；颜色，如 RED 40，并防止调味剂(和/或)其他成分迁移到塑料容器中。

实施例 44：分析测量

对于实施例 39、40、42 和 43 中的制剂产生初步分析分布。从容器中取出 2 ml 样品，以进行实施例 37 中所述的顶空分析(尽管将要分析不同的调味剂化合物和异味)。通过 HPLC 与 UV 检测来监测香草醛和 Red 40 的浓度。

实施例 45：与花生四烯酸(40%)形成大颗粒环糊精包合复合物

在配备有手套包(glove bag)以提供惰性气氛的工业混合器(Kitchen Aid Proline, Kitchen Aid, St. Joseph, Michigan)中,将 1000,0000 g  $\beta$ -环糊精在低速下与 800,0000 g 蒸馏水及 20,00 g 甜菜果胶(2.0 重量%果胶,XPQ EMP 4 甜菜果胶,从 Degussa-France 获得)混合 30 分钟,在面团状混合物中形成糊状物。将混合物在高速下混合 2 分钟,除去存在的溶解空气。缓慢加入 300,0000 g 花生四烯酸(40%) (Cargill, Minneapolis, MN), 同时混合 90 分钟。

将混合物转移到两个盘中进行真空干燥。整个过程在氮气氛下进行。混合物在 79°C 和 0.1 torr 下干燥 9 小时。所得的产品是细粉，36 重量%保留的 ARA；没有观察到表面油。

实施例 46：在婴儿配方中使用

将根据实施例 45 制备的环糊精包囊的花生四烯酸加到婴儿配方中。

本文引用的所有专利、出版物和参考文献全部内容通过引用并入本文。在本文公开的内容与引入的专利、出版物和参考文献有冲突的情况下，以本文公开的内容为准。

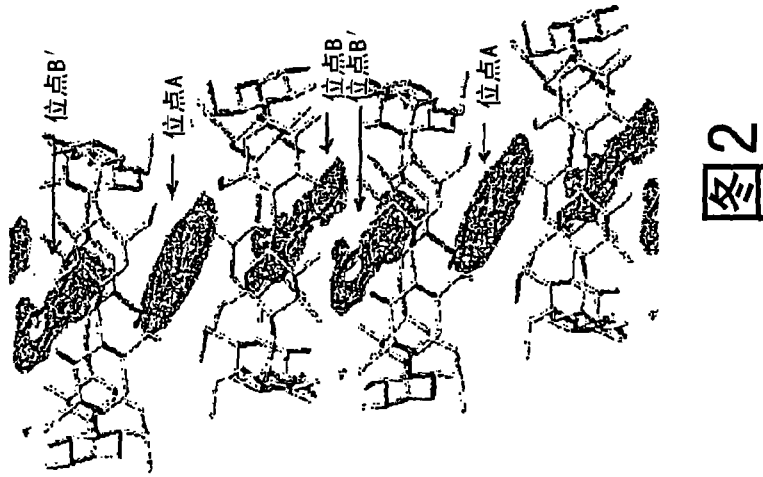


图2

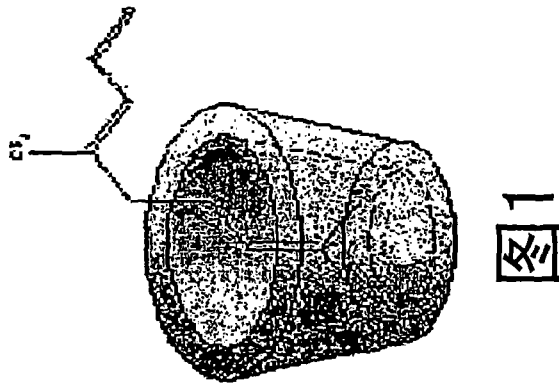


图1

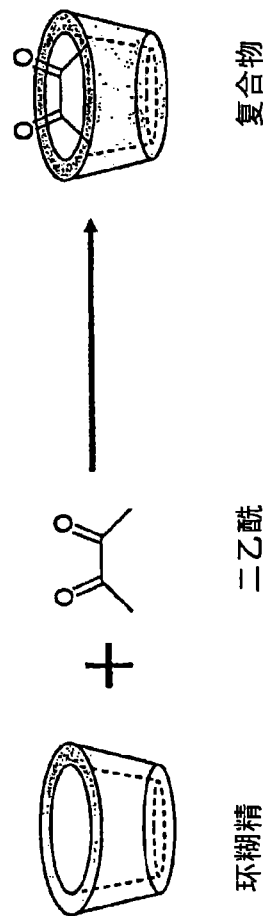


图3

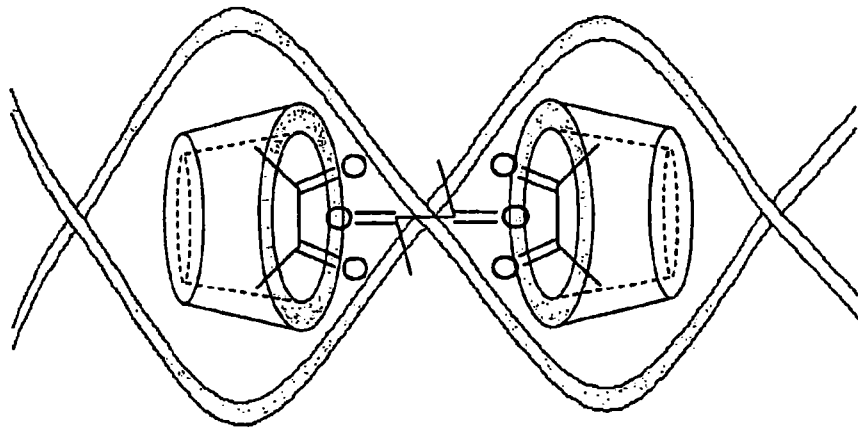


图4

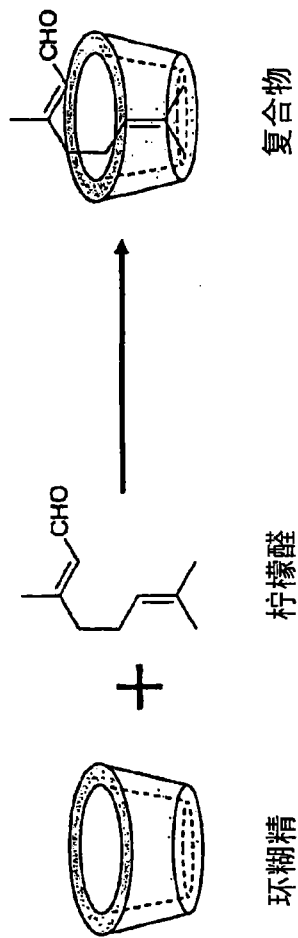


图5



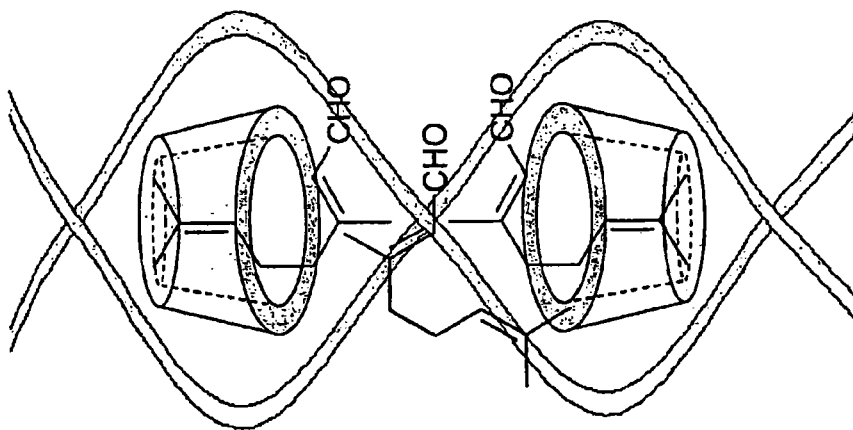
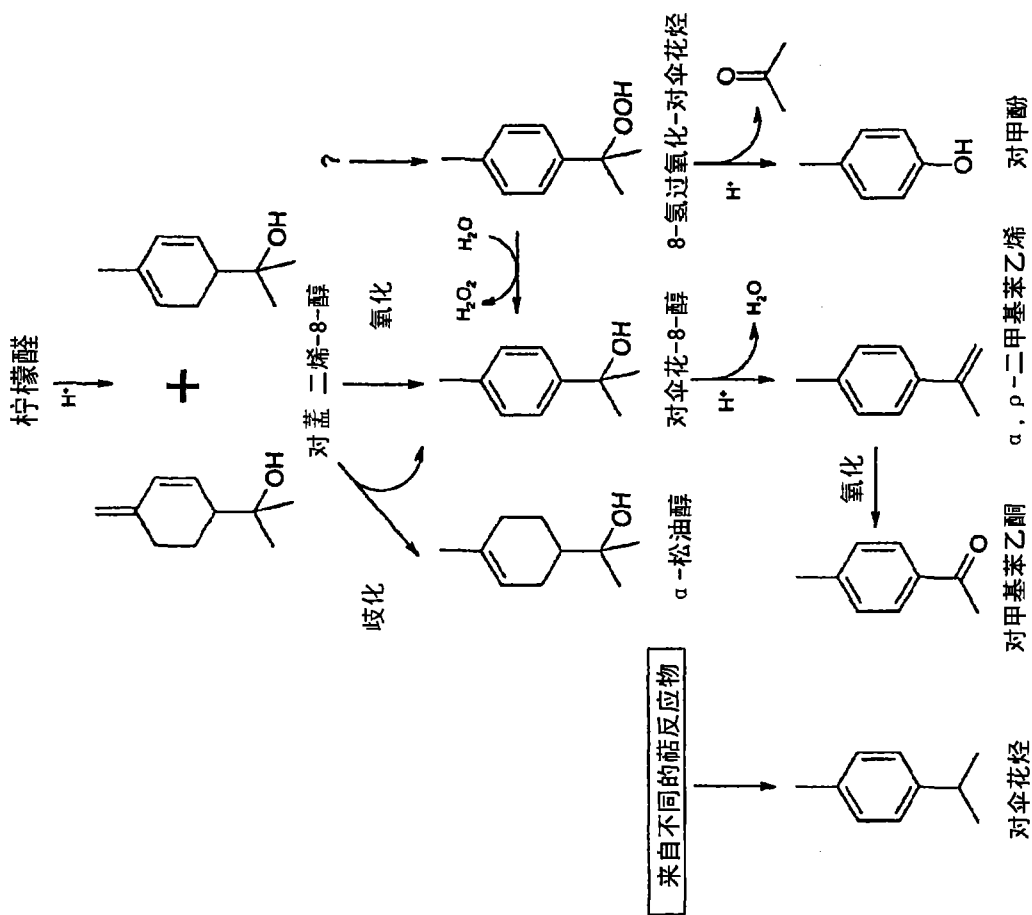


图6



Ueno, Masuda & Ho, "Formation Mechanism of p-Methylacetophenone from Citral..." J. Agric Food Chem, 2004, 52 5677-5684

图7

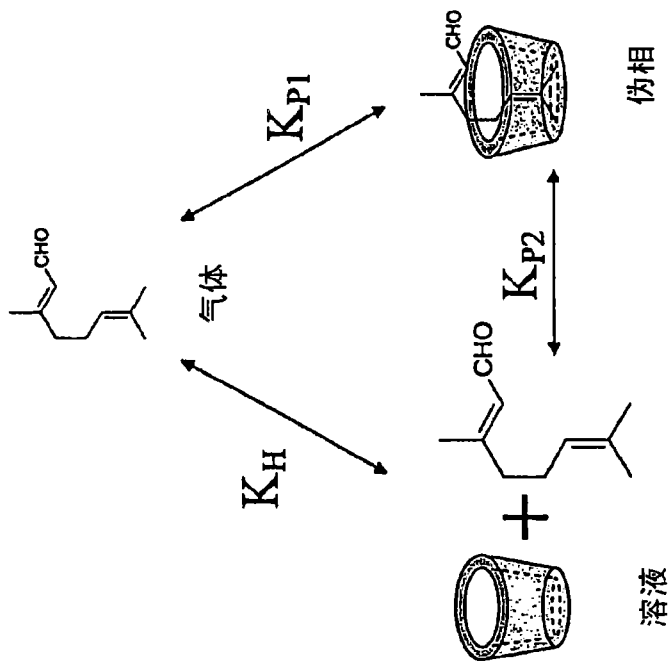


图7A

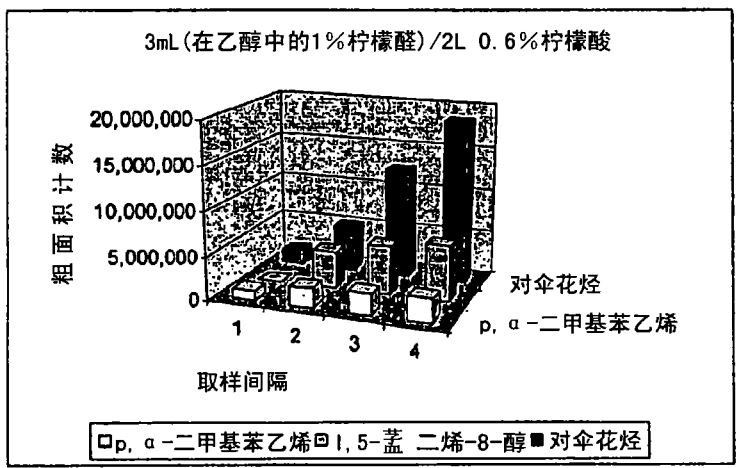


图8

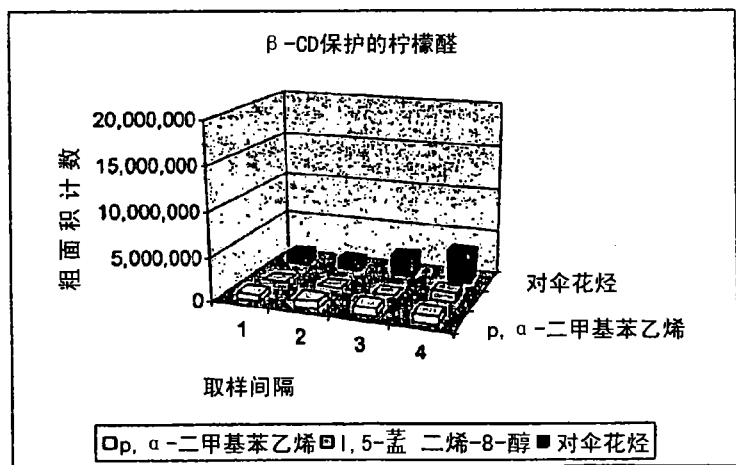


图9

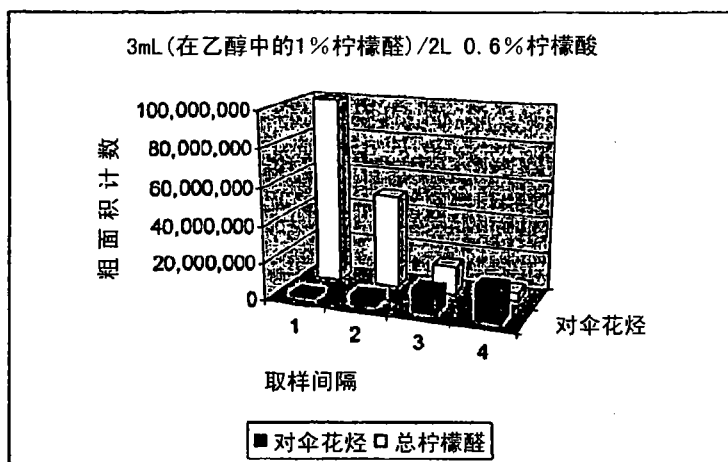


图10

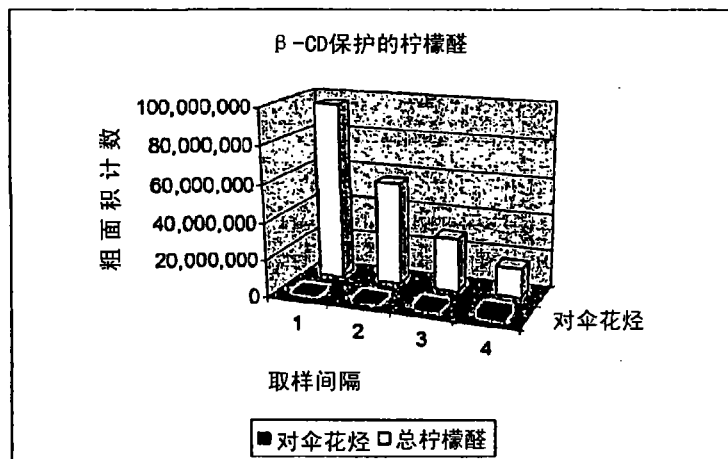


图11

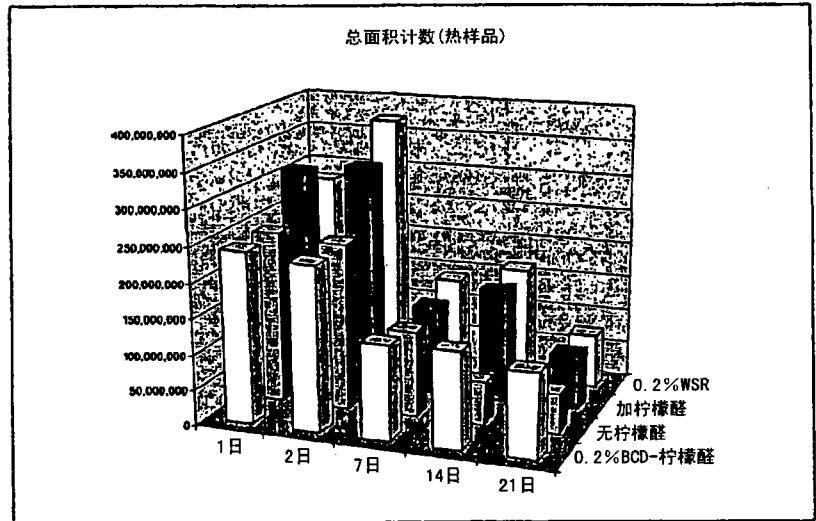


图12

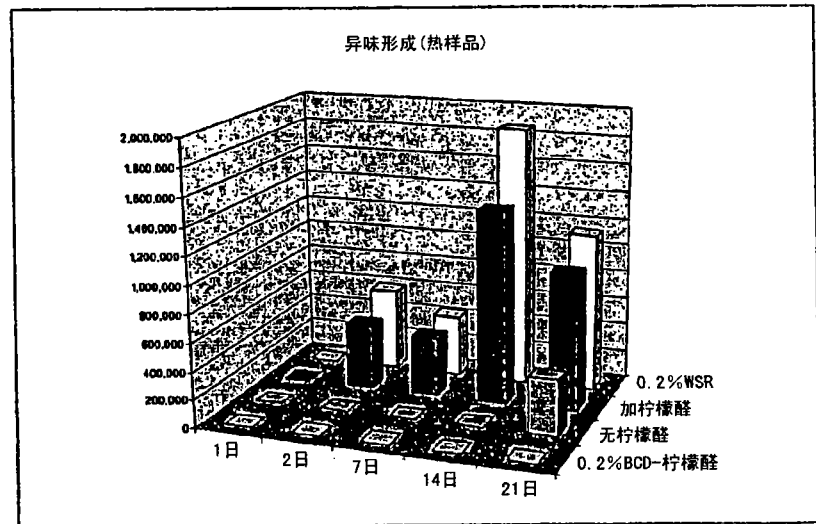


图13

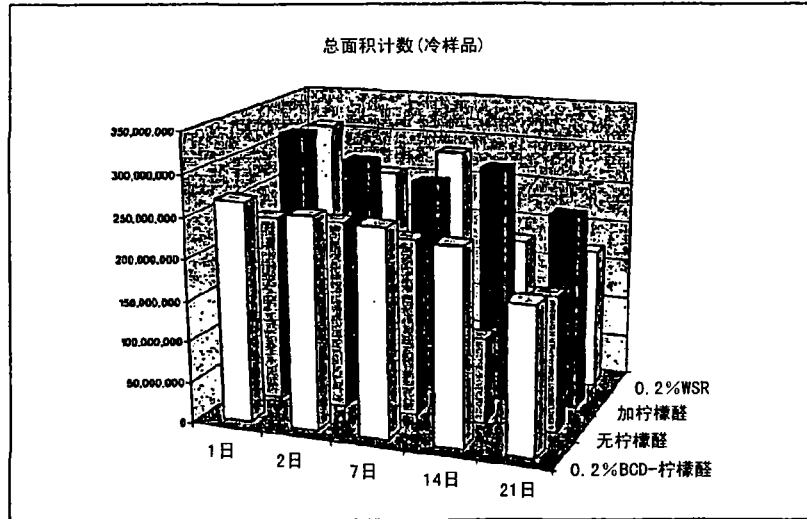


图14

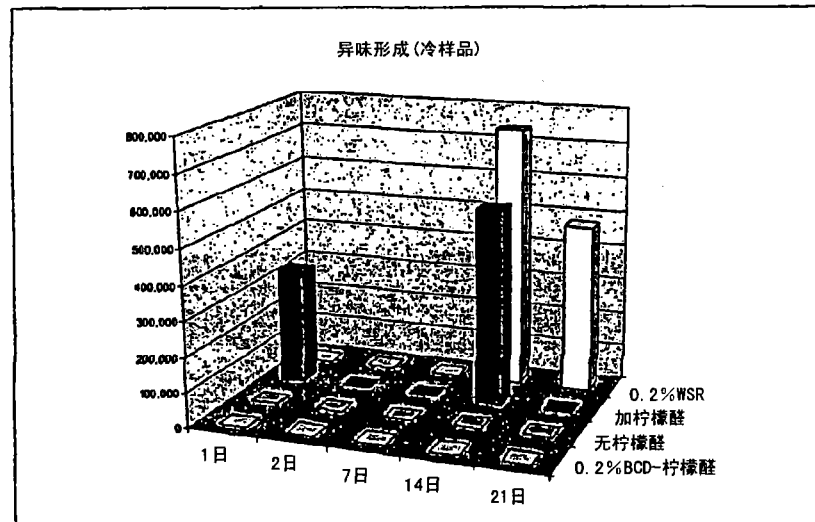
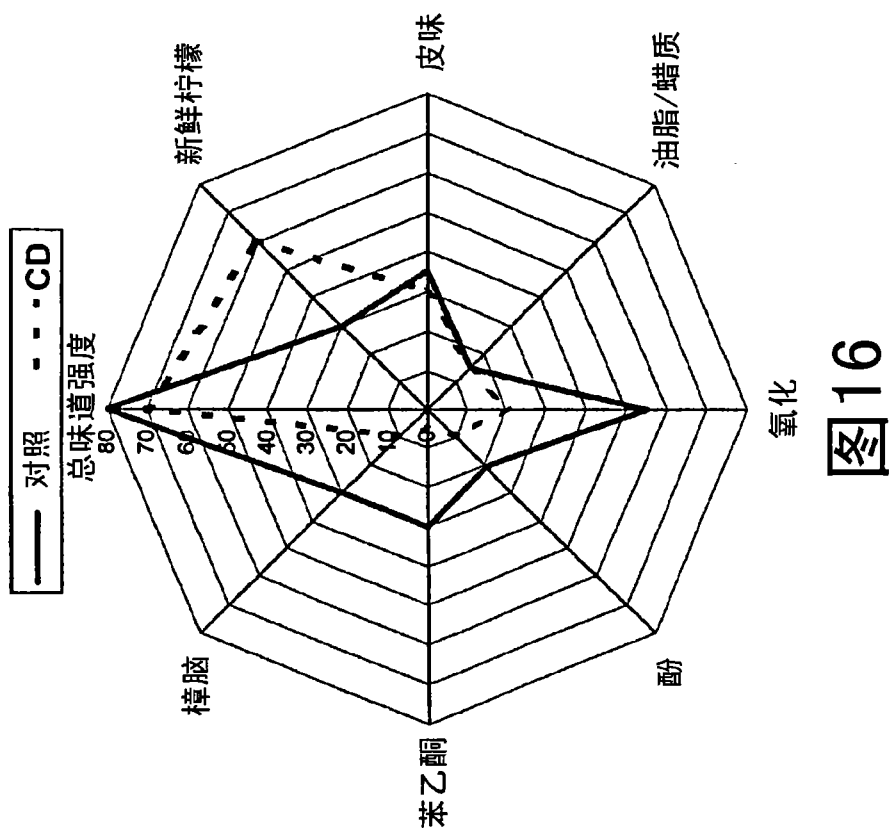


图15





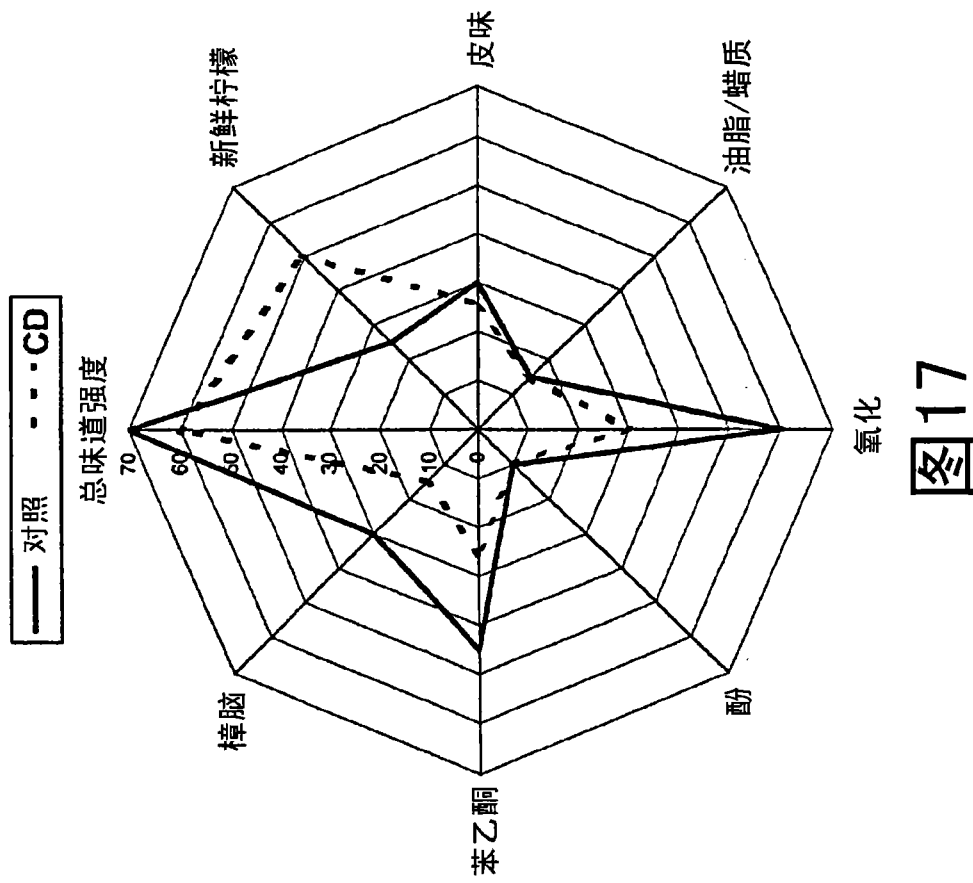


图17

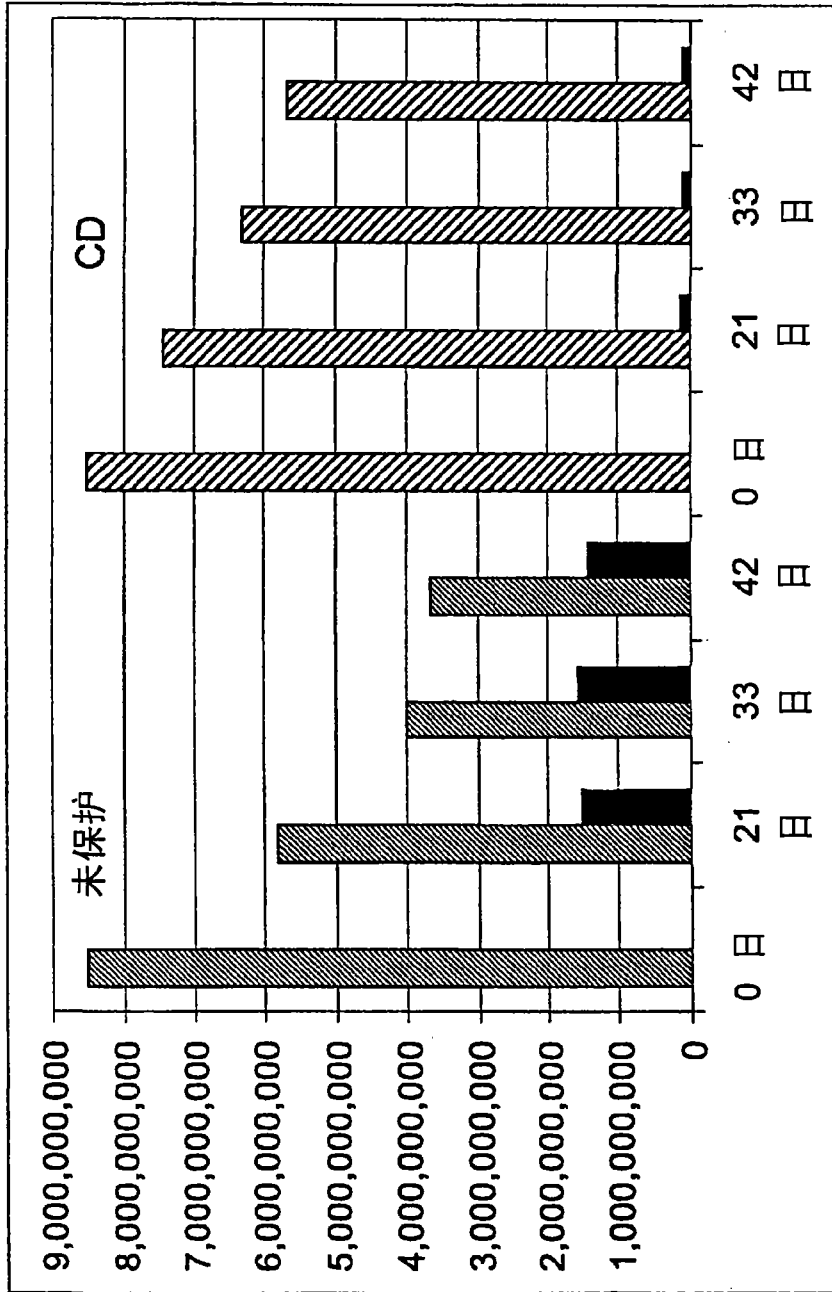


图18

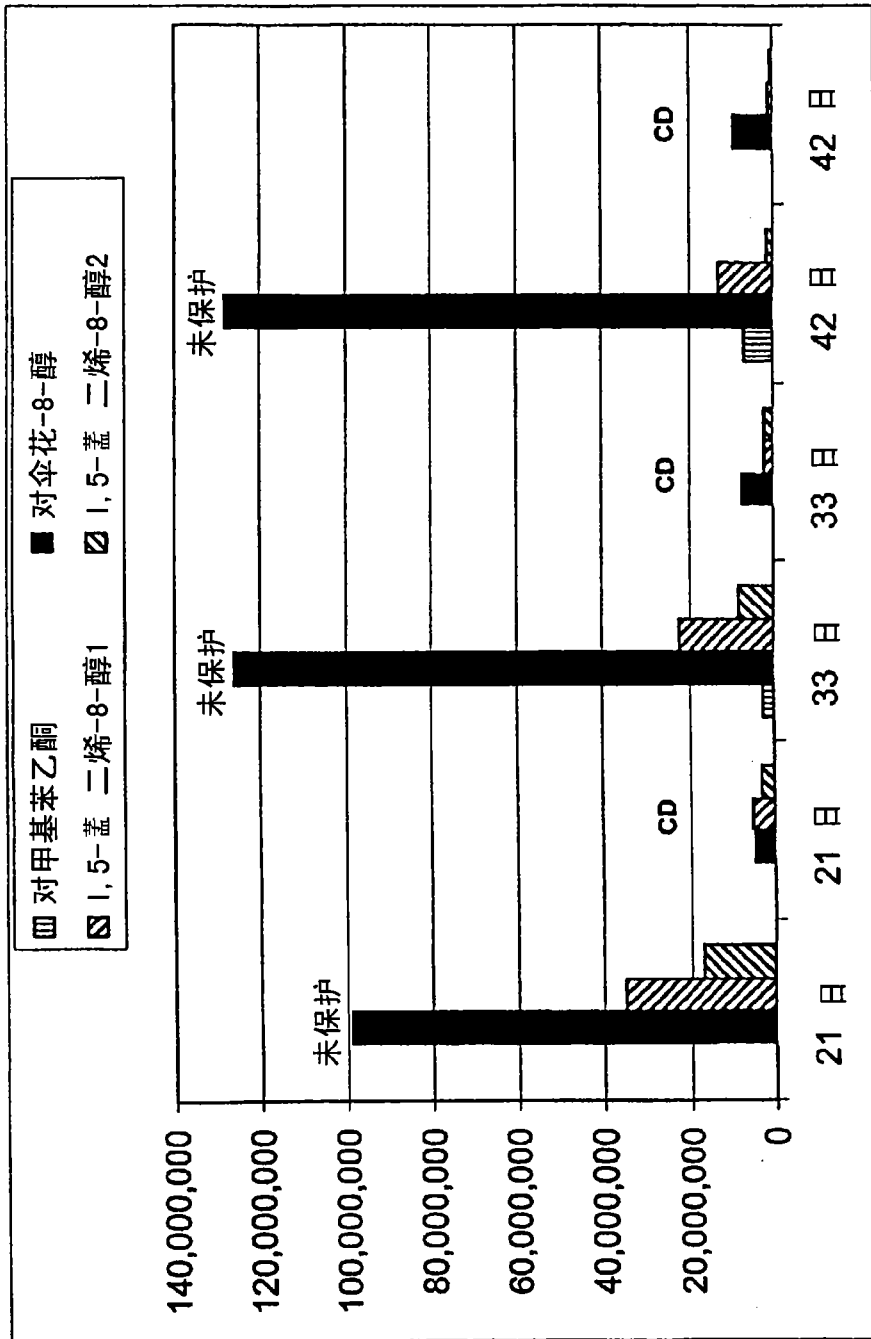


图19

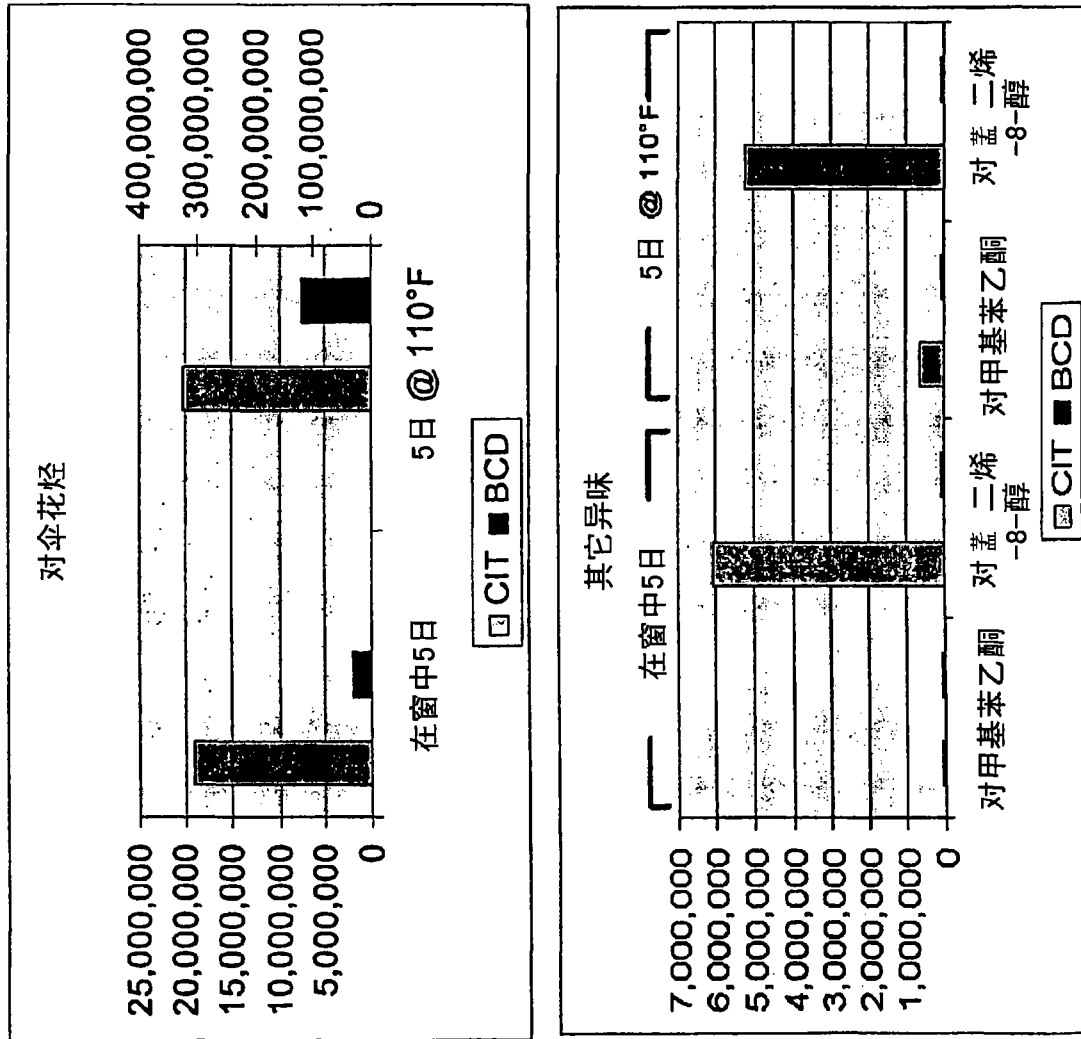
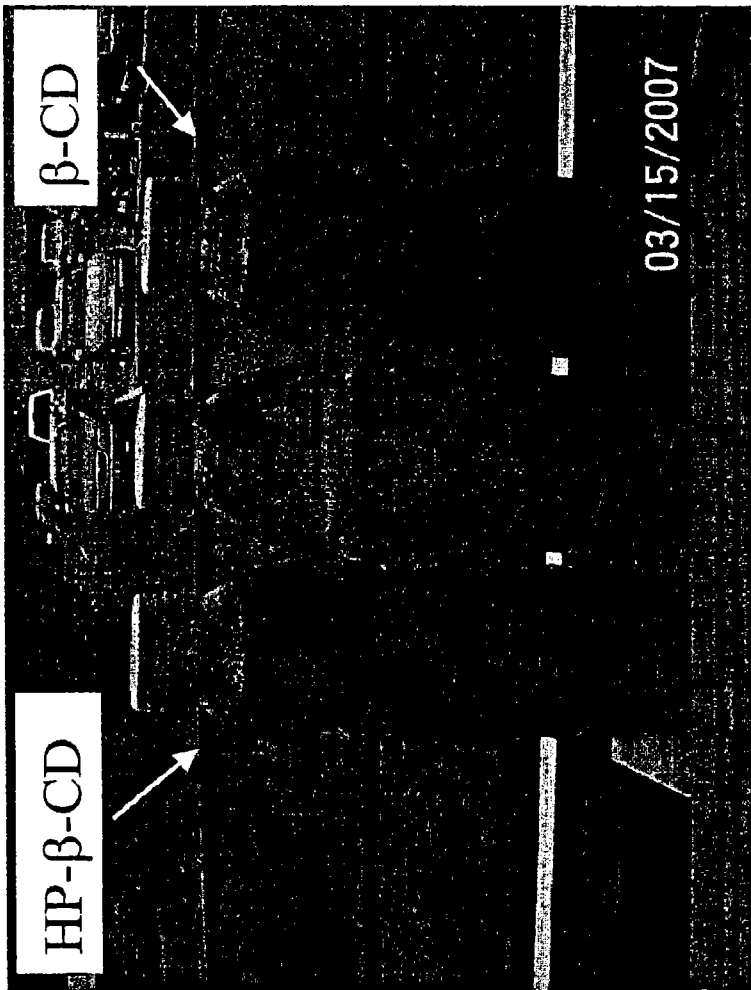


图20



日 \* 晒

图21

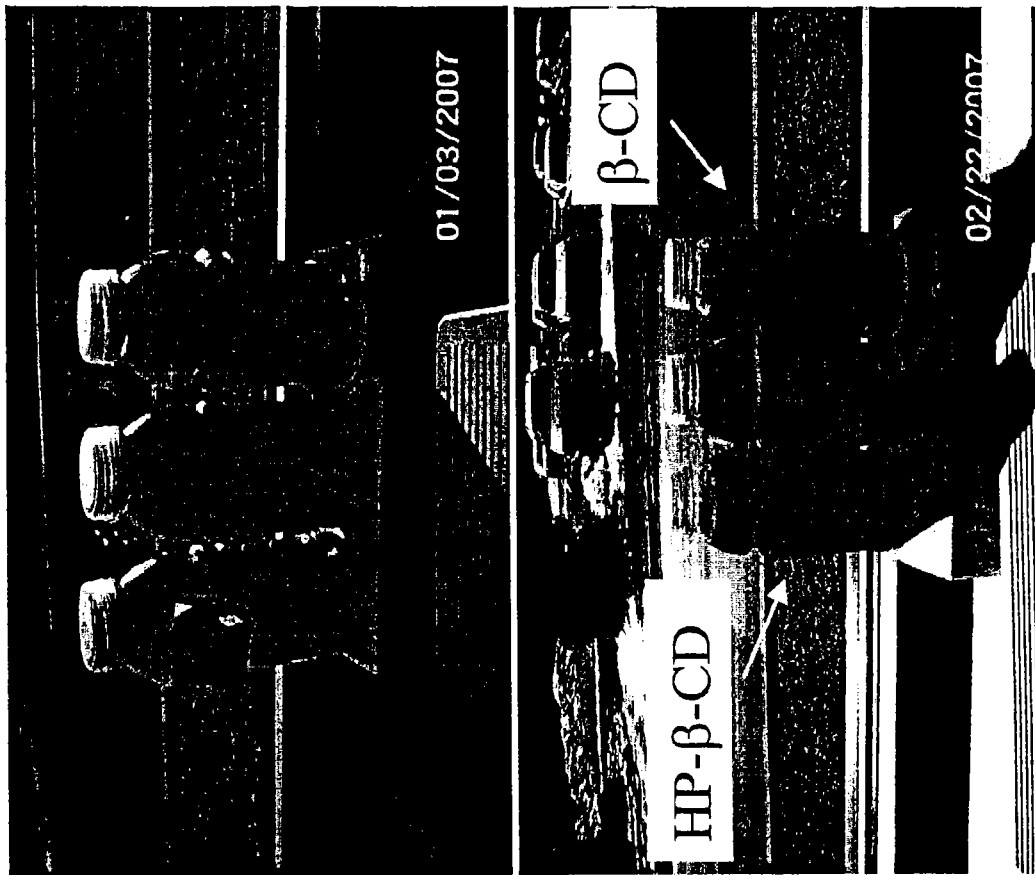


图22

图23

日 \* 晒

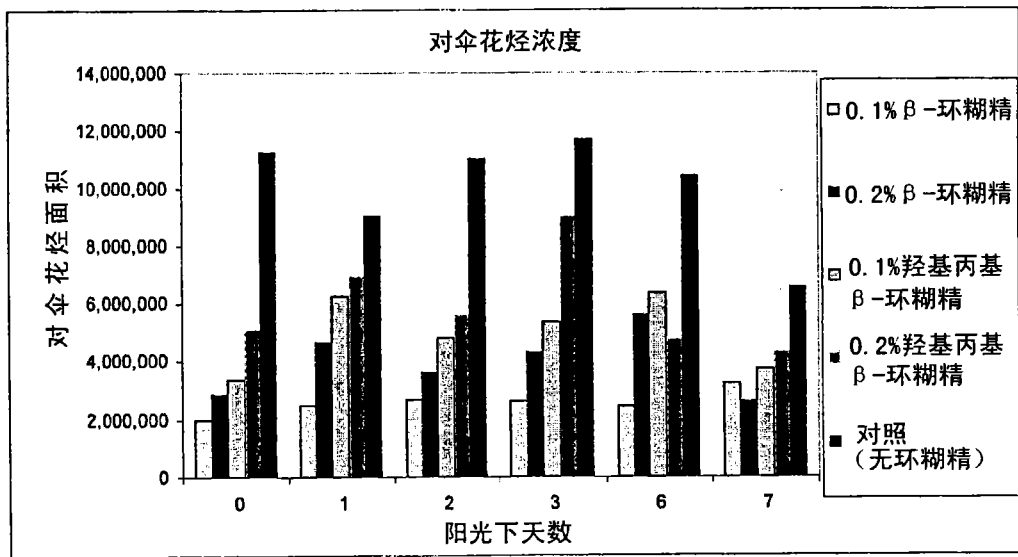


图24

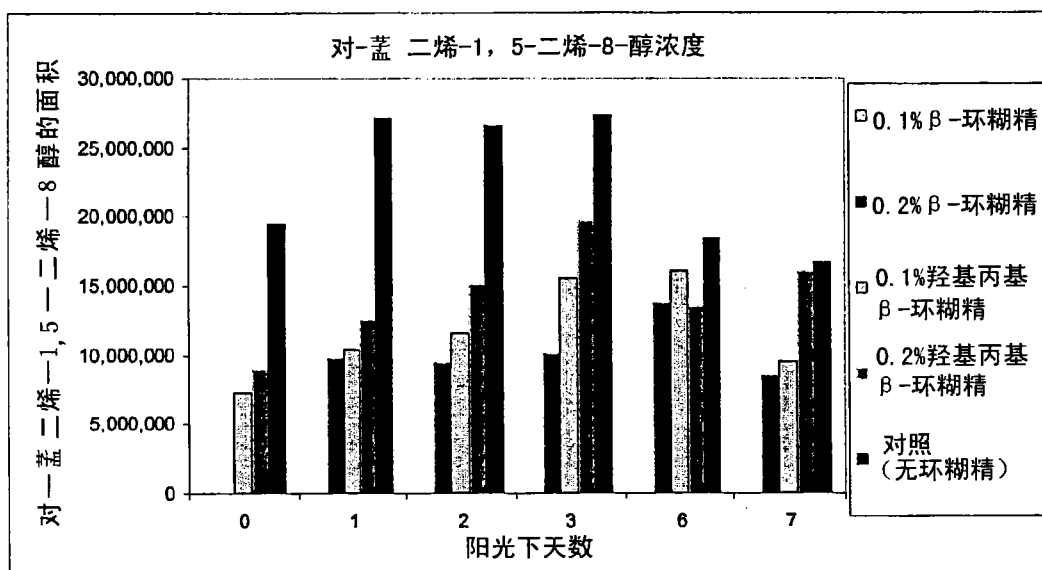


图25



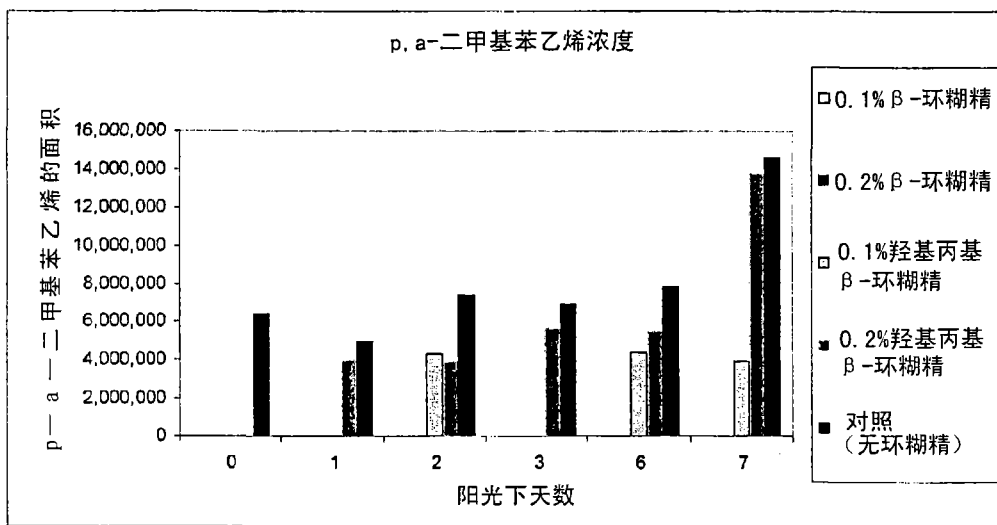


图26

表 1A 多种客体的 Log (P)值

物质	CAS#	Log P <sup>1</sup>	分子量
肌酸	57-00-1	-3.72	131
脯氨酸	147-85-3	-2.15	115
二乙酰	431-03-8	-1.34	86
甲醇	67-56-1	-0.74	32
乙醇	64-17-5	-0.30	46
丙酮	67-64-1	-0.24	58
麦芽酚	118-71-8	-0.19	126
乳酸乙酯	97-64-3	-0.18	118
乙酸	64-19-7	-0.17	60
乙醛	75-07-0	-0.17	44
天冬甜素	22839-47-0	0.07	294
乙酰丙酸乙酯	539-88-8	0.29	144
乙基麦芽酚	4940-11-8	0.30	140
二甲羟基咪喃酮	3658-77-3	0.82	128
二甲硫	75-18-3	0.92	62
香草醛	121-33-5	1.05	152
苜醇	100-51-6	1.05	108
羟基苯基丁酮	5471-51-2	1.48	164
苯甲醛	100-52-7	1.48	106
乙基香草醛	121-32-4	1.50	166
苯乙醇	60-12-8	1.57	122
顺-3-己烯醇	928-96-1	1.61	100
反-2-己烯醇	928-95-0	1.61	100
威士忌杂醇油	混合物	1.75	74
异丁酸乙酯	97-62-1	1.77	116
丁酸乙酯	105-54-4	1.85	116
己醇	111-27-3	2.03	102
2-甲基丁酸乙酯	7452-79-1	2.26	130
异戊酸乙酯	108-64-5	2.26	130
乙酸异戊酯	123-92-2	2.26	130
肉豆蔻油	混合物	2.90	164
甲基异丁香酚	93-16-3	2.95	164
γ-十一烷酸内酯	104-67-6	3.06	184
α 松油醇	98-55-5	3.33	154
氯环己烷(CCH)	542-18-7	3.36	118
里哪醇	78-70-6	3.38	154
柠檬醛	5392-40-5	3.45	152
香叶醇	106-24-1	3.47	154
香茅醇	106-22-9	3.56	154
对伞花烃	99-87-6	4.10	134
柠檬烯	138-86-3	4.83	136

图 27

表2: 柠檬醛-环糊精的稳定性/方法的建立

样品	ID	荷花醛	香草醛	总柠檬醛	葛缕醛	对伞花烃	P,4'-二甲 基苯乙烯	CCH 内标	1,5-二烯 -8-醇 1	1,5-二烯 -8-醇 2
新制对照	时间= 0	26,330,000	74,304,000	100,634,000	1,113,100	1,688,300	1,052,900	20,201,000		
对照+0.1% α CD	时间= 0	21,285,000	62,820,000	84,105,000	1,002,500	1,663,200	813,650	1,268,300		
对照+0.2% α CD	时间= 0	21,281,000	62,269,000	83,560,000	981,550	1,646,600	849,770	20,362,000		
对照+0.1% β CD	时间= 0	20,897,000	79,267,000	100,164,000	888,400	1,466,200	835,990	8,211,700		
对照+0.2% β CD	时间= 0	30,642,000	65,451,000	96,093,000	738,010	1,259,100	694,970	14,378,000		
对照	时间= 18 hrs @ 90 °F	14,874,000	35,523,000	50,397,000	0	5,180,200	2,193,100	16,990,000	2,277,700	1,882,500
对照+0.1% α CD	时间= 18 hrs @ 90 °F			0						
对照+0.2% α CD	时间= 18 hrs @ 90 °F	19,553,000	39,990,000	56,513,000	0	4,190,200	1,927,400	19,399,000	2,038,400	1,745,500
对照+0.1% β CD	时间= 18 hrs @ 90 °F	19,840,000	44,449,000	64,289,000	0	1,955,400	1,015,700	15,954,000		
对照+0.2% β CD	时间= 18 hrs @ 90 °F	11,134,000	44,480,000	55,614,000	405,540	1,162,000	764,470	13,780,000		
冷藏对照	时间= 18 hrs @ 40 °F	23,414,000	80,973,000	104,387,000	298,580	1,427,000	891,120	19,862,000		
对照	时间= 36 hrs @ 90 °F	4,090,800	10,645,000	14,735,600	0	12,616,000	2,443,900	17,675,000	3,179,000	2,347,800
对照+0.1% α CD	时间= 36 hrs @ 90 °F	4,346,900	11,343,000	15,689,900	0	10,842,000	2,180,200	17,019,000	3,195,300	2,339,100
对照+0.2% α CD	时间= 36 hrs @ 90 °F	5,529,100	13,944,000	19,473,100	0	12,381,000	2,379,400	17,586,000	3,231,300	2,393,200
对照+0.1% β CD	时间= 36 hrs @ 90 °F	7,127,100	18,485,000	23,612,100	0	3,773,900	1,184,100	14,847,000	1,004,600	847,040
对照+0.2% β CD	时间= 36 hrs @ 90 °F	8,901,400	19,720,000	28,621,400	0	2,329,700	901,610	13,433,000	0	0
冷藏对照	时间= 36 hrs @ 40 °F	17,124,000	48,714,000	66,838,000	684,400	1,523,900	876,220	16,247,000	0	0
对照	时间= 48 hrs @ 40 °F	28,435,000	61,091,000	89,528,000	0	1,293,700	865,980	19,397,000	0	0
对照+0.1% α CD	时间= 48 hrs @ 90 °F	1,446,800	3,662,100	5,098,900	752,910	18,504,000	2,699,900	19,165,000	3,743,300	2,543,700
对照+0.2% α CD	时间= 48 hrs @ 90 °F	1,294,000	3,390,000	4,684,000	0	6,995,900	1,860,900	6,318,200	3,423,800	2,967,900
对照+0.1% β CD	时间= 48 hrs @ 90 °F	1,690,800	4,590,500	6,281,300	813,340	15,990,000	2,519,600	17,982,000	3,536,500	2,813,300
对照+0.2% β CD	时间= 48 hrs @ 90 °F	2,913,700	7,106,500	10,020,200	0	5,405,200	1,246,000	15,207,000	1,257,300	1,005,300
对照	时间= 48 hrs @ 40 °F	4,810,500	11,615,000	16,425,500	0	3,572,200	911,910	13,858,000	614,670	554,080
冷藏对照b	时间= 48 hrs @ 40 °F	21,866,000	50,659,000	72,625,000	0	1,302,600	1,052,700	17,492,000	771,120	769,300

图 28

表3: 含有不同量和形式的柠檬醛和环糊精的四种饮料的稳定性比较

样品	ID	柠檬	对伞花烷	橙花醛	香豆素	p, α-二甲基 乙炔	对伞花- 8-醇	1,5-二 -8醇 1	合并的异味	总面积
1AC1	时间= 1 天 @ 40	3,584,600	12,381,000	1,244,900	1,391,800	413,000			0	228,920,000
1AC2	时间= 2 天 @ 40	3,528,000	12,444,000	1,244,900	514,810	363,750			0	228,780,000
1AC3	时间= 7 天 @ 40	5,188,900	10,868,000	890,340	1,857,100	317,710			0	217,340,000
1AC4	时间= 14 天 @ 40	703,460	3,257,900						0	104,270,000
1AC5	时间= 21 天 @ 40	1,232,800	5,548,000						0	184,120,000
1AH1	时间= 1 天 @ 88	3,548,100	12,321,000	738,010	381,580	460,760			0	243,480,000
1AH2	时间= 2 天 @ 88	3,891,600	11,701,000			472,710			0	235,990,000
1AH3	时间= 7 天 @ 100	1,008,500	4,884,000			474,360			0	121,890,000
1AH4	时间= 14 天 @ 100	0	1,920,700			267,870			392,730	59,073,000
1AH5	时间= 21 天 @ 100	0	2,380,300			448,870			392,730	54,488,000
Country time (罐)	1919 G421TC8 18	525,410	4,254,530			1,461,000			0	273,220,000
1BC1	时间= 1 天 @ 40	5,881,400	12,582,000	5,154,600	6,404,340	816,180		332,530	332,530	315,280,000
1BC2	时间= 2 天 @ 40	5,881,800	12,107,000	5,337,400	6,025,740	734,710			0	288,050,000
1BC3	时间= 7 天 @ 40	5,100,200	11,292,000	3,015,700	5,229,210	734,550			0	268,380,000
1BC4	时间= 14 天 @ 40	2,090,300	9,727,300	1,357,800	696,800	670,820			598,200	288,760,000
1BC5	时间= 21 天 @ 40	2,367,000	8,773,700	1,408,200	592,590	560,550			0	238,760,000
1BH1	时间= 1 天 @ 88	5,601,300	12,567,000	3,131,000	1,440,700	865,180			488,480	311,850,000
1BH2	时间= 2 天 @ 88	4,337,200	11,169,000	639,250		1,075,500			421,300	322,250,000
1BH3	时间= 7 天 @ 100	1,090,200	10,489,000			1,206,300			421,300	128,560,000
1BH4	时间= 14 天 @ 100	0	3,108,000			893,250			801,320	159,890,000
1BH5	时间= 21 天 @ 100	0	8,928,200			1,574,000			880,310	77,378,000
2DC1	时间= 1 天 @ 40	4,039,500	13,982,000	3,068,100	1,415,000	751,860			0	268,220,000
2DC2	时间= 2 天 @ 40	3,763,400	13,699,000	2,868,700	1,230,300	743,810			0	257,520,000
2DC3	时间= 7 天 @ 40	3,588,100	12,898,000	2,205,300	987,860	618,110			0	251,750,000
2DC4	时间= 14 天 @ 40	2,684,600	16,830,000	1,710,600	722,540	815,250			0	237,390,000
2DC5	时间= 21 天 @ 40	3,126,000	5,310,700	1,788,400	668,660	317,080			0	178,950,000
2DH1	时间= 1 天 @ 88	3,587,600	13,730,000	2,221,200	682,380	688,100			0	241,730,000
2DH2	时间= 2 天 @ 88	3,446,800	13,479,000	970,740	472,800	723,440			0	231,860,000
2DH3	时间= 7 天 @ 100	1,799,200	11,588,000			883,900			0	133,760,000
2DH4	时间= 14 天 @ 100	881,040	16,044,000			1,244,400			0	135,760,000
2DH5	时间= 21 天 @ 100	538,720	12,901,000			1,253,000			0	118,840,000
3FC1	时间= 1 天 @ 40	5,779,200	13,206,000	4,441,200	2,145,300	965,790			0	311,130,000
3FC2	时间= 2 天 @ 40	5,034,000	12,886,000	4,842,800	1,146,700	779,310			0	254,840,000
3FC3	时间= 3 天 @ 40	3,487,900	11,674,000	2,725,700	362,530	849,470			0	285,950,000
3FC4	时间= 14 天 @ 40	1,338,100	6,933,400	802,050		724,160		743,850	743,850	178,730,000
3FC5	时间= 21 天 @ 40	1,764,200	7,147,600	1,120,800	511,440	541,260		479,140	479,140	173,830,000
3FH1	时间= 1 天 @ 88	5,163,100	14,448,000	1,589,100	918,540	2,038,500			0	280,240,000
3FH2	时间= 2 天 @ 88	4,316,800	3,874,500	535,130		1,237,200			589,180	372,880,000
3FH3	时间= 7 天 @ 100	1,155,100	10,768,000			1,747,900			437,730	141,100,000
3FH4	时间= 14 天 @ 100	1,039,200	12,138,000		0	5,427,200		473,110	1,398,780	1,869,800
3FH5	时间= 21 天 @ 100		10,167,000			1,631,800		1,139,100	1,139,100	77,151,000

图 29

表4: 含有不同量和形式的柠檬醛和环糊精的两种饮料的稳定性比较

样品	ID	柠檬醛		对伞花烃		棉花醛		普萘萘		p,α-二甲苯基-乙炔		对伞花-8-醇		1,5-二萜-8-醇 1		总面积
		含量	形式	含量	形式	含量	形式	含量	形式	含量	形式	含量	形式	含量	形式	
2EC3	t = 7 天 .3%BCD	3,108,100		11,474,000		4,530,000		1,827,100		318,040						210,780,000
2EC4	t = 14 天 .3%BCD	3,276,900		17,330,000		3,470,800		1,473,100		808,940						223,890,000
2EC5	t = 21 天 .3%BCD	2,348,200		12,718,000		2,368,200		920,010		418,260						197,210,000
2EH3	t = 7 天 .3%BCD	1,770,800		10,865,000						824,680						158,860,000
2EH4	t = 14 天 .3%BCD	1,153,600		13,869,000						1,143,200						145,250,000
2EH5	t = 21 天 .3%BCD	547,430		10,723,000						982,950						103,140,000
3GC3	t = 7 天 .3%WSR	3,148,200		9,747,500		3,247,900				644,270						266,240,000
3GC4	t = 14 天 .3%WSR	1,871,400		8,216,600		968,670		463,770		747,610						225,460,000
3GC5	t = 21 天 .3%WSR	1,227,300		1,605,200		896,860		392,400		383,760						112,850,000
3GH3	t = 7 天 .3%WSR	986,600		9,016,800						1,228,300						130,120,000
3GH4	t = 14 天 .3%WSR			7,913,600						1,402,600						101,800,000
3GH5	t = 21 天 .3%WSR			5,019,700						1,461,100						62,800,000

图 30

表5

样品	浓度@7周	损失%	相对于对照的改进%
对照 (未保护)	0.0001%	96.6%	
有 $\beta$ -环糊精 的饮料	0.0009%	69.0%	27.6%
有 HP- $\beta$ -环糊精 的饮料	0.0015%	48.3%	48.3%

图31