

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 746**

51 Int. Cl.:

C07H 7/02 (2006.01)

C07K 9/00 (2006.01)

A23L 2/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2016 PCT/EP2016/051530**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2016 WO16120250**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2016 E 16702371 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 3250580**

54 Título: **Conjugados de azúcar-dipéptido como moléculas aromatizantes**

30 Prioridad:

30.01.2015 EP 15153278

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.03.2019

73 Titular/es:

**NESTEC S.A. (100.0%)
Avenue Nestlé 55
1800 Vevey, CH**

72 Inventor/es:

**SMARRITO-MENOZZI, CANDICE MARIE;
VITON, FLORIAN;
HOFMANN, THOMAS y
KRANZ, MAXIMILIAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 704 746 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Conjugados de azúcar-dipéptido como moléculas aromatizantes

5 La presente invención se refiere a compuestos y composiciones para realzar el aroma y el sabor umami de productos alimenticios.

10 Muchos productos alimenticios consumidos hoy en día son ricos en sabor umami. El umami representa el sabor del aminoácido L-glutamato y de 5'-ribonucleótidos tales como guanosin-5'-monofosfato (GMP) and 5'-inosin-monofosfato (IMP), y a veces también se designa como el quinto sabor. La palabra umami deriva de la empleada en japonés con el significado de delicioso y el sabor umami puede describirse como "sabroso", "caldosos" o "carñoso". La sensación de umami es debida a la activación de células receptoras del gusto reunidas en papilas gustativas y distribuidas a lo largo de diferentes papilas de la lengua y del epitelio palatal (Chandrashekar y otros, 2006, Nature, 444, 288-294).
15 Tiene el efecto de equilibrar el gusto y completar el sabor global de un plato. Además el umami mejora la palatabilidad de una amplia variedad de productos alimenticios. El glutamato natural se puede encontrar, por ejemplo, en muchas preparaciones alimenticias de carne y vegetales (Ghirri y otros, 2012, International Journal of Food Sciences and Nutrition, 63 (7), 872-881).

20 El sabor carñoso, umami o sabroso, de un producto alimenticio también se puede lograr y/o acentuar añadiendo aparte a esas recetas culinarias glutamato monosódico (MSG) y/o los ribonucleótidos GMP e IMP. La industria alimentaria ha desarrollado muchos potenciadores del sabor que comprenden dicho MSG y/o ribonucleótidos y están disponibles comercialmente en todo el mundo. Por tanto se dispone de una amplia variedad de potenciadores del sabor listos para usar en diferentes aplicaciones culinarias y en varias formas, tales como pastas, polvos, líquidos, cubos comprimidos o gránulos.

25 La adición de esos aditivos culinarios proporciona exquisitez y mejora las características de apetencia de los productos alimenticios a los que se han incorporado. De hecho, la exquisitez y el sabor atractivo se perciben en todo el mundo como uno de los atributos principales de una comida de gran calidad. Sin embargo, en muchas partes del mundo la adición de MSG y/o ribonucleótidos tiene mala prensa y es vista cada vez más negativamente por los consumidores.
30 A pesar de que el MSG y estos ribonucleótidos existen de forma natural en muchos productos alimenticios, como por ejemplo en los tomates y en los productos cárnicos, y de que varias organizaciones, entre ellas la Organización mundial de la salud (OMS) y la Autoridad europea de seguridad alimentaria (EFSA) han demostrado que son inocuos, una publicación en el New England Journal of Medicine (Kwok, RHM, 1968 New England Journal of Medicine, 278 (14), 796) provocó conjeturas entre los consumidores sobre efectos perjudiciales del MSG y de los ribonucleótidos, haciendo
35 que muchos consumidores rechazaran los productos que contienen cantidades elevadas de estos compuestos añadidos. Por tanto hay una gran necesidad de soluciones industriales que permitan reducir el uso de MSG y ribonucleótidos agregados a productos alimenticios o a productos intensificadores del sabor, sin menoscabar el gusto umami y garantizando la exquisitez de estos productos culinarios.

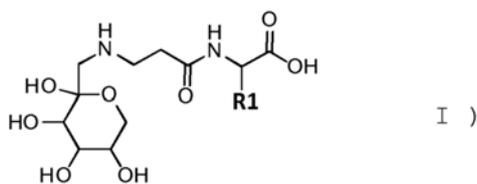
40 [0005] Por ejemplo, en una publicación científica reciente de A. Dunkel y T. Hofmann (Dunkel y Hofmann, 2009, J. Agric. Food Chem. 2009, 57, 9867-9877), el fraccionamiento sensorial de una sopa de pollo de doble ebullición recién preparada llevó a identificar la β -alanil-glicina como un contribuyente a la orosensación agrio-espesa y blanco-carnosa. El análisis cuantitativo, seguido de ensayos de recombinación y omisión de sabores, reveló por primera vez que en presencia de ácido L-glutámico y de iones de sodio y/o potasio las concentraciones sub-umbral de esta β -alanil-glicina mejoran la típica orosensación agrio-espesa y el carácter blanco-carnoso conocido de la carne avícola. Este es un primer paso para encontrar nuevos compuestos que sean capaces de intensificar el gusto y realzar el efecto de sabor umami del MSG, y permitir por tanto un menor uso de MSG.

Resumen de la presente invención

50 La presente invención tiene por objeto mejorar el estado técnico y proporcionar una solución alternativa o mejorada respecto al nivel técnico, a fin de superar al menos algunas de las desventajas descritas anteriormente. En particular el objeto de la presente invención es proporcionar una solución alternativa o mejorada para intensificar el gusto y/o el sabor umami de un producto alimenticio.

55 El objeto de la presente invención se consigue de acuerdo con el contenido de las reivindicaciones independientes, las reivindicaciones dependientes desarrollan la idea de la presente invención.

60 Así, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un compuesto de la fórmula general I,



en la cual R1 es hidrógeno, un grupo alquilo C₁, C₂ o C₃, o una sal de dicho compuesto.

- 5 En un segundo aspecto la presente invención se refiere a una composición que incluye dicho compuesto de la fórmula general I) en una proporción de al menos 1 mg/g, al menos 1,4 mg/g, al menos 1,7 mg/g, al menos 2 mg/g, al menos 2,5 mg/g, al menos 3 mg/g, al menos 3,5 mg/g o al menos 5 mg/g del total de la composición.

10 Otros aspectos de la presente invención se refieren al uso de dicho compuesto para intensificar el aroma y/o el sabor umami de un producto alimenticio.

15 Otros aspectos más de la presente invención se refieren al uso de una composición que incluye dicho compuesto en una proporción de al menos 1 mg/g, al menos 1,4 mg/g, al menos 1,7 mg/g, al menos 2 mg/g, al menos 2,5 mg/g, al menos 3 mg/g, al menos 3,5 mg/g o al menos 5 mg/g, para intensificar el aroma y/o el sabor umami de un producto alimenticio.

20 Otro aspecto más de la presente invención es un método para intensificar el aroma y/o el sabor umami de un producto alimenticio culinario, que incluye la etapa de añadir dicho compuesto, o la composición que lo contiene, a un producto alimenticio.

Los presentes inventores encontraron sorprendentemente que algunos conjugados de azúcares con dipéptidos de β-alanina tienen un efecto potenciador del sabor mucho más fuerte que sus correspondientes agliconas. De hecho estos conjugados sacáridos mejoran la percepción del sabor umami e inducen una orosensación agrio-espesa y blanco-carnosa en una receta culinaria a niveles umbral mucho más bajos que sus correspondientes agliconas. Las moléculas de azúcar-dipéptido de β-alanina se generan normalmente in situ durante el procesamiento térmico de materias primas alimentarias por condensación de glucosa con un dipéptido de β-alanina. Las agliconas, es decir los dipéptidos de β-alanina, se han identificado, por ejemplo, en el jugo de carne bovina estofada o en el caldo de pollo, y se han descrito anteriormente como inductoras de la orosensación agrio-espesa y de secado en boca (Sonntag y otros, 2010, J. Agric. Food Chem. 58, 6341-6350; Dunkel y otros, 2009, J. Agric. Food Chem., 57, 9867-9877). Sin embargo, los niveles umbral potenciadores del sabor de estos dipéptidos específicos de β-alanina son mucho más elevados que los de sus correspondientes conjugados de azúcar. La prueba de ello se aporta más adelante en la sección de ejemplos. Por lo tanto las moléculas descritas en la presente invención son potenciadores del aroma y sabor umami más potentes que los conocidos dipéptidos de β-alanina. Además permiten reducir las cantidades y usos de MSG y/o ribonucleótidos en productos alimenticios culinarios sin menoscabar la intensidad del gusto y/o disminuir el típico y muy deseado sabor umami de dichos productos. También permiten la producción de concentrados alimentarios de sabor umami que llevan mucho menos o nada de MSG y/o ribonucleótidos y aún proporcionan un fuerte y característico sabor umami cuando se incorporan a un producto alimenticio. Incluso permiten producir concentrados alimentarios de sabor umami que son mucho más fuertes y tienen una mayor concentración para aportar este sabor umami a un producto alimenticio tras su incorporación.

Descripción detallada de la presente invención

La presente invención se refiere a un compuesto de la fórmula general I), en la que R1 es hidrógeno, un grupo alquilo C₁, C₂ o C₃; o una sal de dicho compuesto. En una forma de ejecución el grupo R1 del compuesto de la presente invención es hidrógeno. El nombre químico del respectivo compuesto es: 1-desoxi-D-fructosil-N-β-alanil-L-glicina.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a una composición que incluye dicho compuesto de la fórmula general I) en una proporción de al menos 1 mg/g, al menos 1,4 mg/g, al menos 1,7 mg/g, al menos 2 mg/g, al menos 2,5 mg/g, al menos 3 mg/g, al menos 3,5 mg/g o al menos 5 mg/g del total de la composición.

En una forma de ejecución la composición de la presente invención es un extracto de materia vegetal o cárnica. Por ejemplo, la composición es un extracto de carne bovina, de carne de pollo, de carne porcina o de una combinación de ellas.

55 En otra forma de ejecución la composición de la presente invención es el resultado de una reacción saborizante. Aquí el término "reacción saborizante" se refiere a una reacción química entre al menos un azúcar reductor y al menos un aminoácido o proteína. Esta reacción tiene lugar durante un proceso de calentamiento y se conoce normalmente como reacción de Maillard. En un ejemplo, la reacción saborizante es una reacción de Maillard.

En una forma de ejecución preferida la composición de la presente invención es de "calidad alimentaria". Por "calidad alimentaria" los presentes inventores quieren decir que la composición es adecuada para el consumo humano, por ejemplo de forma directa, concentrada y/o diluida en un producto alimenticio.

5 Por ejemplo, la composición de la presente invención se elige del grupo formado por un condimento alimentario, un aditivo culinario, una salsa o una sopa concentrada, una comida seca o húmeda para mascotas.

Otros aspectos de la presente invención se refieren al uso de dicho compuesto para acentuar el gusto y/o el sabor umami de un producto alimenticio. Este producto alimenticio puede ser un producto listo para comer. También puede ser un concentrado saborizante empleado para condimentar otro producto alimenticio. El compuesto de la presente invención se puede emplear ventajosamente para añadirlo a un condimento, a un aditivo culinario o a un concentrado alimentario. De este modo la intensidad del sabor umami aportado a otro producto alimenticio mejora mediante dicho condimento, aditivo culinario o concentrado alimentario.

15 Otros aspectos de la presente invención se refieren también al uso de una composición que incluye dicho compuesto en una proporción de al menos 1 mg/g, al menos 1,4 mg/g, al menos 1,7 mg/g, al menos 2 mg/g, al menos 2,5 mg/g, al menos 3 mg/g, al menos 3,5 mg/g o al menos 5 mg/g del total de la composición, para realzar el gusto y/o el sabor umami de un producto alimenticio. Este producto alimenticio puede ser ventajosamente un producto listo para comer. La aplicación de la presente invención tiene la ventaja de que permite el uso de extractos naturales que, por ejemplo, están enriquecidos en dichos compuestos para aportar sabor y mejorar el gusto umami natural de estos productos alimenticios.

Otro aspecto más de la presente invención es un método para acentuar el gusto y/o el sabor umami de un producto alimenticio culinario, que incluye la etapa de añadir dicho compuesto o la composición que contiene dicho compuesto a un producto alimenticio. El producto alimenticio puede ser un producto listo para comer o un concentrado saborizante.

Como ejemplo de la presente invención, la concentración final de dicho compuesto en el producto alimenticio es de al menos 1 mg/g, al menos 1,4 mg/g, al menos 1,7 mg/g, al menos 2 mg/g, al menos 2,5 mg/g, al menos 3 mg/g, al menos 3,5 mg/g o al menos 5 mg/g de la composición. Esto permite por ejemplo producir ventajosamente condimentos alimentarios y concentrados saborizantes que transmiten un fuerte sabor umami a otro producto alimenticio al cual se han incorporado.

Los especialistas en la materia entenderán que pueden combinar libremente todas las características de la presente invención aquí reveladas. En particular, las características descritas para los productos de la presente invención se pueden combinar con los usos y el método de la presente invención, y viceversa. Las características descritas para las distintas formas de ejecución de la presente invención también pueden combinarse.

Otras ventajas y características de la presente invención se ponen de manifiesto mediante las figuras y los ejemplos.

40 **Ejemplo 1: síntesis of 1-desoxi-D-fructosil-N-β-alanil-L-glicina a partir de glucosa y β-alanil-L-glicina**

Productos químicos de partida: el bisulfito sódico y la glicerina se adquirieron a Sigma, la glucosa a SDFine Chemicals, la β-alanil-glicina a Aksci, el metanol y el ácido acético a Merck. Todos los reactivos comercialmente asequibles se utilizaron tal como llegaron de sus respectivos proveedores.

Los espectros de RMN-¹H (360,13 MHz) y RMN-¹³C (90,56 MHz) se registraron en un espectrómetro Bruker DPX-360 equipado con un cabezal de sonda multinuclear de banda ancha con gradiente z. Los desplazamientos químicos (en ppm) se expresaron con respecto a una referencia interna (TMS o TSP). Las multiplicidades se indicaron del siguiente modo: s = singulete, d = doblete, t = triplete, q = cuadruplete, m = multiplete, bs = singulete ancho.

Se suspendió D-glucosa (23 g, 127,37 mmoles, 2,8 eq) y bisulfito sódico (1,6 g, 12,389 mmoles, 0,28 eq) en metanol (38 ml) y glicerina (19 ml). Después de agitar 30 minutos a 100°C se añadió β-alanil-L-glicina (6,7 g, 45,48 mmoles, 1,0 eq) y ácido acético (5,1 ml), y la mezcla resultante se calentó durante 3,5 horas a 100°C. Luego la masa de reacción se enfrió y se diluyó con agua (38 ml). La mezcla de reacción se purificó empleando una columna empaquetada con la resina de intercambio iónico Amberlite IRN-77 (100 g). Como gradiente de elución se usó NH₃ 0-0,4% en agua.

Finalmente se obtuvieron 5 g de 1-desoxi-D-fructosil-N-β-alanil-L-glicina (23,62 %).

LC-MS (ESI⁺) : m/z 309,22 (100, [M+H]⁺); RMN-¹H (400 MHz, 300 K, óxido de deuterio) δ 2,80 [t, J = 6,5 Hz, 2H], 3,29-3,36 [m, 2H], 3,42 [t, J = 6,5 Hz, 2H], 3,72-3,77 [m, 2H], 3,78 [s, 2H], 3,89 [dd, J = 3,4, 9,8 Hz, 1H], 3,99-4,05 [m, 2H], RMN-¹³C (100 MHz, 300 K, óxido de deuterio) δ 30,40, 43,18, 44,51, 53,04, 63,96, 68,85, 69,26, 69,77, 95,28, 172,13, 176,62.

65 **Ejemplo 2: evaluación sensorial de la β-alanil-L-glicina en caldo modelo**

Las pruebas sensoriales se realizaron en una sala de paneles sensoriales a 20-25°C. Para evitar una impresión de aroma o sabor retro nasal se utilizaron pinzas para la nariz. El panel sensorial constaba de 8 a 14 personas entrenadas. El panel se entrenó para evaluar el sabor de las soluciones acuosas (1 ml cada una) de los siguientes compuestos de sabor estándar, usando una prueba triangular de: sacarosa (50 mmoles/l) y L-alanina (15 mmoles/l respectivamente) para el gusto dulce; ácido láctico (20 mmoles/l) para el gusto ácido; NaCl (12 mmoles/l) para el gusto salado; cafeína (1 mmol/l) y quinina hidrocloreto (0,05 mmoles/l respectivamente) para el sabor amargo; glutamato sódico (8 mmoles/l, pH 5,7) para el sabor umami; y tanino (0,05%) como astringente. La sensación oral "blanco-carnosa" se evaluó en un modelo de solución caldosa preparada con glutamato monosódico monohidrato (1,9 g/l), extracto de levadura (2,1 g/l), maltodextrina (6,375 g/l) y cloruro sódico (2,9 g/l) en agua embotellada (pH 5,9).

La concentración umbral de sabor de la β -alanil-L-glicina se determinó mediante un caldo modelo y dio como resultado 18.400 μ moles/l (2,6 mg/g) para la sensación agrio-espesa y la impresión blanco-carnosa.

Ejemplo 3: evaluación sensorial de la 1-desoxi-D-fructosil-N- β -alanil-L-glicina en caldo modelo

La concentración umbral de sabor de la 1-desoxi-D-fructosil-N- β -alanil-L-glicina se determinó en caldo modelo tal como se ha descrito en el ejemplo 2 y se encontró que era de 4.620 μ moles/l (1,4 mg/g) para la sensación agrio-espesa y la impresión blanco-carnosa, con el mismo sistema de modelo experimental (véase ejemplo 2). De hecho corresponde a una disminución de la concentración molar umbral del sabor por un factor de aproximadamente 4.

Este resultado significa que se necesita una cantidad aproximadamente 4 veces menor de moléculas de 1-desoxi-D-fructosil-N- β -alanil-L-glicina, para impartir el mismo impacto de aroma y acentuación del gusto umami en un producto alimenticio, en comparación con la correspondiente β -alanil-L-glicina en las mismas condiciones.

Ejemplo 4: composiciones de condimentos

Se prepararon sopas de pollo disolviendo 6 g de una base de pollo en polvo (receta detallada indicada en la tabla 1) y 1 g de glutamato monosódico en 500 ml de agua caliente. Se agregaron 2 g/l de 1-desoxi-D-fructosil-N- β -alanil-L-glicina.

Tabla 1. Composición de carne de pollo en polvo

Ingrediente	Cantidad (%)
Carne de pollo en polvo	30
Almidón	1,52
Aromas	2,58
Apio en polvo	0,50
Ajo en polvo	0,90
Grasa de pollo	8,00
Maltodextrina	56,50
Total	100,00

La evaluación sensorial fue realizada por 12 panelistas seleccionados previamente por sus habilidades sensoriales. Se pidió a los panelistas que probaran 2 sopas de pollo, una que no contenía 1-desoxi-D-fructosil-N- β -alanil-L-glicina y una que contenía 2 g/l de 1-desoxi-D-fructosil-N- β -alanil-L-glicina. En caso de notar diferencias sensoriales se pidió a los panelistas que las describieran.

El panel sensorial concluyó que las sopas de pollo con y sin la 1-desoxi-D-fructosil-N- β -alanil-L-glicina se percibieron como significativamente diferentes y que la adición de 1-desoxi-D-fructosil-N- β -alanil-L-glicina acentuó los sabores especiados, salados y carnosos.

Ejemplo 5: composiciones de condimentos

Se prepararon sopas de tomate disolviendo 6 g de una base de tomate en polvo (receta detallada indicada en la tabla 2) y 1 g de glutamato monosódico en 500 ml de agua caliente. Se agregaron 2 g/l de 1-desoxi-D-fructosil-N- β -alanil-L-glicina.

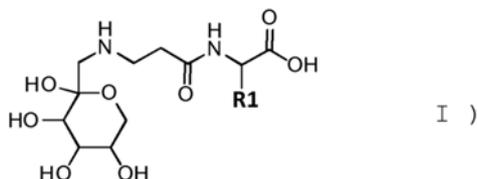
Tabla 2. Composición de sopa de tomate en polvo

Ingrediente	Cantidad (%)
Extracto de levadura	0,036
Azúcar blanco	0,348
Aromas	0,629
Tomate en polvo	0,03
Harina de trigo	0,562
Almidón de maíz	0,247
Goma guar	0,012
Especias en polvo	0,071
Maltodextrina	0,038
Aceite de girasol	0,022
Total	2

5 El panel sensorial concluyó que las sopas de tomate con y sin la 1-desoxi-D-fructosil-N- β -alanil-L-glicina se percibieron como significativamente diferentes y que la adición de 1-desoxi-D-fructosil-N- β -alanil-L-glicina acentuó las notas saladas, grasas y especiadas.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de la fórmula general I,



5

en la cual R1 es hidrógeno, un grupo alquilo C₁, C₂, C₃ o C₄, o una sal de dicho compuesto.

10

2. El compuesto según la reivindicación 1, en que R1 es hidrógeno, un grupo metilo o una sal de dicho compuesto.

3. El compuesto según la reivindicación 1, que es 1-desoxi-D-fructosil-N-β-alanil-L-glicina.

15

4. Una composición que incluye el compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3, en una proporción de al menos 1 mg/g.

5. La composición según la reivindicación 4, que es un extracto de materia vegetal y/o cárnica.

6. La composición según la reivindicación 4 o 5, que es el resultado de una reacción saborizante.

20

7. La composición según una de las reivindicaciones 4-6, que es de calidad alimentaria.

8. La composición según una de las reivindicaciones 4-7, la cual se elige del grupo formado por un condimento culinario, un aditivo culinario, una salsa o una sopa concentrada, una comida seca o húmeda para mascotas.

25

9. Uso del compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3 para realzar el sabor de un producto alimenticio.

10. Uso del compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3 para intensificar el gusto umami de un producto alimenticio.

30

11. Uso de la composición según una de las reivindicaciones 4-8 para realzar el sabor de un producto alimenticio.

12. Uso de la composición según una de las reivindicaciones 4-8 para intensificar el gusto umami de un producto alimenticio.

35

13. Método para acentuar el aroma y/o sabor umami de un producto alimenticio culinario, que incluye la etapa de añadir el compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3 o la composición según una de las reivindicaciones 4-8 a un producto alimenticio.

40

14. El método según la reivindicación 13, en que la concentración del compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3 en el producto alimenticio es al menos de 1 mg/g.