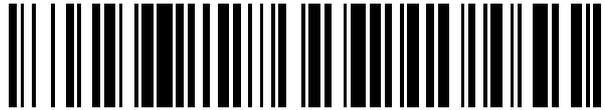


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 453**

51 Int. Cl.:

A23L 27/20	(2006.01)
A23L 27/21	(2006.01)
A21D 2/14	(2006.01)
A23C 9/156	(2006.01)
A23G 3/36	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2014 PCT/EP2014/070250**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15044139**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2014 E 14781828 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 3091856**

54 Título: **Solventes eutécticos profundos y generación de aroma**

30 Prioridad:

24.09.2013 EP 13185649

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

09.06.2020

73 Titular/es:

**SOCIÉTÉ DES PRODUITS NESTLÉ S.A. (100.0%)
Entre-deux-Villes
1800 Vevey, CH**

72 Inventor/es:

**OERTLING, HEIKO;
VITON, FLORIAN;
MENOZZI, CANDICE MARIE;
FORNY, LAURENT y
MATTHEY-DORET, WALTER**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 765 453 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

Solventes eutécticos profundos y generación de aroma

5 La presente invención se refiere a la generación de aroma. En particular la invención se refiere a un proceso para la preparación de una composición que da aroma. El proceso comprende la formación de un solvente eutéctico profundo, la preparación de una mezcla de reacción que comprende el solvente eutéctico profundo y precursores de sabor, y el calentamiento de la mezcla de reacción para formar compuestos de aroma. El eutéctico profundo tiene un punto de fusión por lo menos 20° menor a los puntos de fusión de los compuestos que forman el solvente eutéctico profundo, es un líquido a base de una combinación de por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C y comprende agua y/o glicerol en una cantidad insuficiente para disolver todos los compuestos sólidos a 25 °C, siendo la solubilidad evaluada individualmente a 25°C, o en una cantidad tal que todos los compuestos sólidos a 25 °C están simultáneamente saturados a 25 °C. Los precursores de sabor pueden comprender los compuestos sólidos a 25 °C en los cuales se basa el solvente eutéctico profundo, como se define en las reivindicaciones anexas. En esta memoria se divulga un producto alimenticio que comprende la composición que da aroma, obtenible mediante el proceso de la invención.

Los sabores de reacción, llamados algunas veces sabores de proceso, son bloques constituyentes complejos que suministran propiedades de aroma y sabor similares a aquellas halladas en alimentos tratados térmicamente, tales como carne, chocolate, café, caramelo, palomitas de maíz y pan. Tradicionalmente, los compuestos de aroma son producidos en solución, más comúnmente en un sistema de agua amortiguado a un cierto pH, pero también en etanol, glicerol o propilen glicol, así como por ejemplo matrices o emulsiones que contienen grasa. La química compleja detrás de aquellas reacciones que generan aroma es denominada comúnmente química de "Maillard". Esta ha sido descrita por muchas fuentes [M. K. Sukan et al., "Process and Reaction Flavors", ACS Symposium Series 2005, 905, 1-23]. Más usualmente, las moléculas de valor clave deseadas son generadas mediante mezcla de un azúcar reductor y un aminoácido, en la respectiva matriz y calentamiento por un cierto periodo de tiempo. Por ejemplo el documento WO2008148737 describe la adición de precursores de sabor (aminoácidos y azúcares reductores) directamente a los ingredientes, los cuales son entonces horneados para formar alimentos horneados.

30 Generalmente, la química de Maillard es más efectiva en componentes de generación de aroma, cuando la actividad de agua es baja. Con objeto de hacer sabores de reacción con un amplio intervalo de compuestos de aroma, y hacerlo de manera tan eficiente como sea posible, se han propuesto varios métodos que usan fases líquidas con baja actividad de agua.

35 El documento US3425840 describe la disolución de prolina en glicerol o sorbitol y el calentamiento para generar aroma de pan fresco. En el documento WO2005096844 se generan sabores de proceso mediante calentamiento de una combinación de una fuente de carbohidrato y una fuente de nitrógeno, en una fase líquida continua que comprende por lo menos 10 % de un ácido alpha-hidroxicarboxílico. El documento WO201173035 describe la reacción de precursores de sabor en una fase de lípidos estructurada con un solvente polar disperso. El documento EP0571031 describe un proceso para la preparación de un aroma sabroso que comprende la reacción de mono y o di-metil-3(2H)-furanona con cisteína y o sulfuro de hidrógeno. La reacción es llevada a cabo en un medio que comprende un solvente orgánico polar, tal como glicerol o propilen glicol y menos de 20 % de agua.

45 Los solventes no acuosos y solventes ingredientes que reducen la actividad del agua usados en estas aproximaciones, no siempre son adecuados para la incorporación directa en los productos alimenticios. Pueden causar cambios en la textura o facilidad de procesamiento, o incluso introducir en sí mismos aromas indeseados. En algunos casos, se requiere que los compuestos de aroma estén aislados de la mezcla de reacción, antes de ser usados, lo cual añade complejidad y costes al proceso. Usualmente, cuando se genera un aroma de proceso, se forma una mezcla de varios compuestos clave de aroma. Los compuestos de aroma formados no sólo dependen de la naturaleza de los materiales precursores de sabor, sino también del proceso usado y la matriz de reacción. Diferentes mezclas de compuestos de aroma suministran diferentes características sensoriales. Existe la necesidad de suministrar nuevos procesos de generación de aroma, que puedan generar de manera eficiente mezclas deseables de compuestos de aroma, preferiblemente en una mezcla de reacción adecuada para la incorporación directa en alimentos.

55 Cuando la reacción de Maillard ocurre en los alimentos, frecuentemente tiene lugar en áreas muy localizadas del alimento, donde la concentración de precursores de sabor es alta y la cantidad de solvente tal como agua es baja. Un ejemplo de tal generación localizada de aroma es la corteza del pan durante el horneado. Sin embargo, es difícil replicar de manera reproducible estas condiciones, en una preparación industrial de composiciones que dan aroma. La naturaleza sólida o semisólida de tales mezclas de reacción conduce a la generación no homogénea e inconsistente de aroma. Por ello, existe una necesidad de suministro de procesos para la preparación de composiciones que dan aroma, en la que el nivel de solventes líquidos tales como agua es bajo, y todavía la mezcla de reacción de aroma es homogénea y suministra resultados reproducibles.

65 Los solventes eutécticos profundos son líquidos que tienen un punto de fusión que es mucho menor a los puntos de fusión de los compuestos que forman la mezcla eutéctica. El fenómeno del eutéctico profundo fue descrito en 2003

para una mezcla de cloruro de colina y urea [A.P. Abbott et al., Chemical Communications, 9, 70-71 (2003)], y muchos de los primeros solventes eutécticos se basaron en mezclas de sales de amonio cuaternario con donadores de hidrógeno, tales como aminas y ácidos carboxílicos. El documento US2009/0117628 explica cómo los solventes eutécticos profundos basados en donadores fuertes de enlace de hidrógeno y sales metálicas o sales de nitrógeno, pueden ser usados para ejecutar reacciones enzimáticas. Un documento más reciente, WO2011/155829, describe un proceso donde se usan solventes eutécticos profundos, para extraer materiales de material biológico. Los solventes eutécticos profundos del documento WO2011/155829 incluyen combinaciones de un ácido orgánico que ocurre de modo natural o una sal inorgánica, con un azúcar mono- o dimérico, un alcohol de azúcar, un aminoácido, un di- o trialcanol o un derivado de colina. En el documento WO0182890, se proponen mezclas eutécticas de diferentes aminoácidos con ácido glicólico o disacáridos, para liberación de ácidos potencialmente irritantes, en aplicaciones cosméticas.

El documento US4388328 describe un método para encapsular agentes saborizantes mediante fusión de una mezcla de sorbitol, manitol y sacarina, antes del enfriamiento de la mezcla adición de un agente saborizante y cristalización de la mezcla. La formación de un eutéctico significa que los aromas volátiles pueden dispersarse dentro de la mezcla líquida a temperaturas menores, y así reducir pérdidas. Sin embargo, ninguna de las divulgaciones anteriores propone la generación de compuestos de aroma en un solvente eutéctico profundo.

El documento US3425840 se refiere a un aditivo saborizante para pan y su uso. En el ejemplo 1, se agitó prolina dentro de glicerol y se calentó la mezcla por 10 minutos. La solución clara resultante fue entonces enfriada a temperatura ambiente. Esta solución fue usada para preparar muestras de pan.

En el ejemplo 1 del documento EP1228704 A1, se prepara una mezcla de reacción, consistente en un amortiguador de fosfato, en el cual se disolvieron en agua destilada xilosa, cisteína, prolina, y metionina. La cantidad de agua es suficiente para disolver todos los componentes sólidos individualmente. Sin embargo, las cantidades en la mezcla de reacción están muy por debajo de los límites de solubilidad, de modo que no se habría formado una solución eutéctica profunda. La mezcla de reacción es una solución simple.

En el ejemplo 2 del documento US 2004/191403 A1, no se habría formado un solvente eutéctico profundo. Como para todas las mezclas eutécticas, la formación de fase requiere que estén en contacto múltiples moléculas, en contraste con una reacción entre dos moléculas. La dispersión de la prolina y ramnosa en la grasa líquida y adición simultánea de cuatro gotas de agua alcalina, no permitirá que los componentes estén en suficiente contacto para formar una mezcla eutéctica mutua, por ejemplo un solvente eutéctico profundo.

Los ejemplos 1 y 2 del documento US4879130 A son pastas (columna 6, línea 52 y columna 7, línea 35), que son dispersiones de sólidos. Por ello, las pastas de D5 ejemplos 1 y 2 no son solventes eutécticos profundos.

Un objetivo de la presente invención es mejorar el estado de la técnica y suministrar un proceso mejorado para la preparación de composiciones que dan aroma, o por lo menos suministrar una alternativa útil. No se considera que cualquier referencia a documentos de la técnica previa en esta memoria, sea una admisión de que tal técnica previa es ampliamente conocida o forma parte del conocimiento general común en el campo. Como se usa en esta memoria, las palabras "comprende", "que comprende" y palabras similares, no deben ser interpretadas en un sentido exclusivo o exhaustivo. En otras palabras, se pretende que signifiquen "incluyendo, pero sin limitarse a". El objetivo de la presente invención es logrado mediante el tema del objetivo de las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes desarrollan más la idea de la presente invención.

La presente invención suministra un proceso para la preparación de una composición que da aroma, que comprende los pasos de: a) formación de un solvente eutéctico profundo, b) preparación de una mezcla de reacción que comprende el solvente eutéctico profundo y opcionalmente precursores de sabor, c) calentamiento de la mezcla de reacción para formar compuestos de aroma, en la que el solvente eutéctico profundo tiene un punto de fusión por lo menos 20 °C inferior a los puntos de fusión de los compuestos que forman el solvente eutéctico profundo, es un líquido cuando está a 25 °C bajo presión atmosférica estándar, en la que el líquido se basa en una combinación de por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C y comprende agua y/o glicerol en una cantidad insuficiente para disolver todos los compuestos sólidos a 25 °C individualmente, en la que la solubilidad es evaluada a 25 °C, o en una cantidad tal que todos los compuestos sólidos a 25 °C están simultáneamente saturados a 25 °C, y en la que los precursores de sabor pueden comprender dichos compuestos sólidos a 25 °C; en tanto, en la situación en la cual un componente del solvente eutéctico profundo es un precursor de sabor, entonces por lo menos un precursor adicional de sabor es calentado junto con el solvente eutéctico profundo pero, en la situación en la que dos componentes del solvente eutéctico profundo son precursores de sabor, entonces la adición de precursores adicionales de sabor que van a calentarse junto con el solvente eutéctico profundo es opcional, en la que el solvente eutéctico profundo se basa en una combinación de (3-alanina con ácido málico; betaina con ramnosa; ramnosa con prolina; sorbitol con prolina o cloruro de sodio con fructosa, y en la que los precursores de sabor son seleccionados de por lo menos un azúcar reductor y por lo menos un aminoácido .

Se ha encontrado sorprendentemente que pueden usarse mezclas eutécticas profundas como solventes para la reacción de precursores de sabor. El perfil de compuestos de aroma producidos es diferente al obtenido en sistemas

de solvente convencional, tal como agua. Por ejemplo, la reacción de xilosa y cisteína en un solvente eutéctico profundo formado previamente, a base de cloruro de sodio y fructosa, generó un perfil de volátiles significativamente diferente, con mayores niveles de compuestos de aroma tales como furfural, que cuando simplemente se disolvieron en agua y reaccionaron los mismos componentes (incluyendo cloruro de sodio y fructosa). La composición que da aroma resultante de la reacción en este ejemplo de un solvente eutéctico profundo tuvo notas mejoradas similares a almendra y mejoradas a leche.

Se encontró también que la preparación de una mezcla de reacción que comprende un solvente eutéctico profundo, suministra una salida más reproducible. Por ejemplo, la reacción de una composición con exactamente las mismas cantidades de ácido málico, β -alanina, hidróxido de sodio, xilosa, cisteína y agua produjo un perfil de aroma diferente y tuvo un resultado mucho menos variable cuando el ácido málico y β -alanina fueron formados previamente en un solvente eutéctico profundo, que cuando simplemente se mezclaron juntos los componentes.

La figura 1 muestra fotografías de las mezclas de reacción del ejemplo 1 antes (arriba) y después del calentamiento (abajo).

La figura 2 muestra la cuantificación relativa de 2-acetil-1-pirrolina, 2-acetil-3,4,5,6-tetrahidropiridina (2-acetil-3,4,5,6-THP) y 2-acetil-1,4,5,6-tetrahidropiridina (2-acetil-1,4,5,6-THP) en las obleas con sabor del ejemplo 1. El eje y es la relación del área de pico de compuestos sobre el área de pico estándar interno.

La figura 3 muestra la cuantificación relativa de 2-metilpirazina en obleas con sabor del ejemplo 1. El eje y es la relación del área de pico del compuesto sobre el área de pico estándar interno.

La figura 4 muestra la cuantificación relativa de compuestos volátiles generados por el calentamiento de las mezclas de reacción del ejemplo 2. El eje y es la relación del área de pico del compuesto sobre el área de pico estándar interno.

La figura 5 muestra la cuantificación relativa de compuestos volátiles generada por el calentamiento de mezclas de reacción del ejemplo 3. El eje y es la relación del área de pico del compuesto sobre el área de pico estándar interno.

La figura 6 muestra la cuantificación relativa de compuestos volátiles generada por el calentamiento de las mezclas de reacción del ejemplo 4. El eje y es la relación del área de pico del compuesto sobre el área de pico estándar interno.

La figura 7 muestra el % de variabilidad de concentración en concentraciones de volátiles para carne REF-MA y carne MA-1 del ejemplo 4, calculada sobre 3 réplicas.

La figura 8 muestra el % de variabilidad de concentración en concentraciones de volátiles de Na-Fru/REF y Na-Fru/DES del ejemplo 5 calculada sobre 3 réplicas.

La figura 9 muestra la ramnosa residual en % de una mezcla de reacción formada a partir de un solvente eutéctico profundo (DES6) y una mezcla de reacción con los mismos componentes preparados como una solución (DIL6).

La presente invención se refiere a un proceso como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Una composición que da aroma es una composición que suministra aroma y sabor, por ejemplo cuando es añadida a un alimento. Las composiciones que dan aroma obtenidas por tratamiento térmico de una mezcla de ingredientes son llamadas comúnmente sabores de proceso o sabores de reacción. Las composiciones que dan aroma pueden incluir moléculas que no son aromas en sí mismas, pero que generan aroma cuando son procesadas adicionalmente, por ejemplo durante el horneado.

Los solventes eutécticos profundos son líquidos. En el contexto de la presente invención, esto significa que ellos son líquidos a 25 °C bajo presión atmosférica estándar. Los solventes eutécticos profundos tienen un punto de fusión que es mucho menor a los puntos de fusión de los compuestos que forman la mezcla eutéctica, por ejemplo el solvente eutéctico profundo puede tener un punto de fusión por lo menos 20 °C menor a los puntos de fusión de los compuestos que forman la mezcla eutéctica, por ejemplo por lo menos 50 °C menor a los puntos de fusión de los compuestos que forman la mezcla eutéctica. En el proceso de la invención, el solvente eutéctico profundo se basa en una combinación de por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C. El término "sólido a 25 °C" es usado convencionalmente y se refiere a los compuestos en un estado sustancialmente puro y a presión atmosférica estándar. Siendo sólidos a 25 °C, normalmente estos materiales no serían considerados una matriz apropiada para la generación de aroma, dado que es extremadamente difícil dispersar de manera homogénea los precursores de sabor en un sólido, incluso en forma de polvo. Una dispersión no homogénea da como resultado la generación de perfiles de aroma no homogéneos y variables. Sin embargo, cuando se combinan los por lo menos dos sólidos, para formar un solvente eutéctico profundo, la naturaleza fluida del solvente eutéctico profundo suministra un medio adecuado en el cual se disuelven o dispersan de manera homogénea los precursores de sabor. De manera sorprendente, los compuestos de perfil de aroma producidos por un proceso de generación de aroma en el cual la

mezcla de reacción comprende un solvente eutéctico profundo, son diferentes de los de los mismos componentes sin la formación del solvente eutéctico profundo, y es diferente al obtenido en sistemas de solvente convencional, tal como agua. Estas diferencias en perfil de aroma son ventajosas, dado que conducen a composiciones que dan aroma deseables e inusuales.

5 Los componentes líquidos agua o glicerol están presentes en los solventes eutécticos profundos de la invención. Sin embargo, estos componentes líquidos están presentes generalmente en cantidades menores. Por ejemplo, los componentes líquidos pueden estar presentes en una cantidad insuficiente para disolver individualmente todos los compuestos sólidos a 25 °C, o los componentes líquidos están presentes en una cantidad para saturar
10 simultáneamente todos los compuestos sólidos a 25 °C, siendo la solubilidad evaluada a 25 °C. Por ejemplo, en un solvente eutéctico profundo que consiste en 40 g de agua, 72.6 g de prolina y 23 g de ramnosa, 40 g de agua son insuficientes para disolver todos los compuestos individualmente, dado que 72.6 g de prolina no se disolverían completamente en 20 g de agua a 25 °C. Como un ejemplo adicional, en un solvente eutéctico profundo que
15 consiste en 20 g de agua, 7.2 g de cloruro de sodio y 73 g de fructosa; 7.2 g de cloruro de sodio y 73 g de fructosa están saturados simultáneamente en 20 g de agua a 25°C.

Los componentes líquidos pueden estar presentes en una cantidad insuficiente para disolver individualmente cualquiera de los compuestos sólidos a 25 °C, siendo la solubilidad evaluada a 25 °C. Por ejemplo, en un solvente eutéctico profundo que consiste en 24 g de agua, 33 g de ácido málico y 43 g de β-alanina; 24 g de agua son
20 insuficientes para disolver cualquiera de los compuestos individualmente, como tampoco 33 g de ácido málico o 43 g de β-alanina se disolverían individualmente de modo completo en 24 g de agua a 25 °C. Es sólo cuando los 24 g de agua, 33 g de ácido málico y 43 g de β-alanina se combinan todos, que puede formarse un líquido homogéneo, siendo un ejemplo de un solvente eutéctico profundo.

Los solventes eutécticos profundos se basan en una combinación de por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C y además comprenden agua y/o glicerol en una cantidad insuficiente para disolver individualmente todos los compuestos sólidos a 25 °C. El solvente eutéctico profundo puede basarse en una combinación de por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C y comprender además agua y/o glicerol en una cantidad insuficiente para disolver
30 individualmente cualquiera de los compuestos sólidos a 25 °C. El solvente eutéctico profundo puede basarse en una combinación de por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C y comprender además agua y/o glicerol en una cantidad tal que todos los compuestos sólidos a 25 °C están simultáneamente saturados a 25 °C. El solvente eutéctico profundo puede consistir en por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C, agua y/o glicerol; en el que la cantidad total de agua y glicerol sería insuficiente para disolver individualmente cualquiera de los compuestos sólidos a 25 °C, o en el que todos los compuestos sólidos a 25 °C están simultáneamente saturados a 25 °C.

El solvente eutéctico profundo es un líquido que comprende una combinación de por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C y comprende agua y/o glicerol en una cantidad insuficiente para disolver individualmente todos los compuestos sólidos a 25 °C, o en una cantidad tal que todos los compuestos sólidos a 25 °C están simultáneamente saturados a 25 °C. Por ejemplo, el solvente eutéctico profundo puede ser un líquido que comprende por lo menos
40 dos compuestos sólidos a 25 °C con componentes líquidos a 25 °C que están presentes en niveles no mayores a 1 % en peso del solvente eutéctico profundo, excepto que el solvente eutéctico profundo comprende agua y/o glicerol en una cantidad insuficiente para disolver individualmente todos los compuestos sólidos a 25 °C, o en una cantidad tal que todos los compuestos sólidos a 25 °C están simultáneamente saturados a 25 °C. Como ejemplo adicional, el solvente eutéctico profundo puede consistir en una combinación líquida de por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C y puede consistir además en agua y/o glicerol en una cantidad insuficiente para disolver individualmente todos los compuestos sólidos a 25 °C, o en una cantidad tal que todos los compuestos sólidos a 25 °C están simultáneamente saturados a 25 °C.

El agua y/o glicerol en el solvente eutéctico profundo puede ser menor a 50 % en peso del solvente eutéctico profundo, por ejemplo menor a 35 % en peso, para ejemplo adicional menor a 25 % en peso del solvente eutéctico profundo. Por ejemplo, el solvente eutéctico profundo puede consistir en por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C, agua y/o glicerol; en el que la totalidad de la cantidad de agua y glicerol está entre 0 y 50 % en peso, por ejemplo entre 0 y 35 % en peso, para ejemplo adicional entre 0 y 25 % en peso.

El calentamiento de la mezcla de reacción para formar compuestos de aroma acelera la reacción. El perfil obtenido de aroma variará de acuerdo con la temperatura y tiempo de calentamiento. En el presente proceso, la mezcla de reacción puede ser calentada a una temperatura entre 60 y 180 °C. La mezcla de reacción puede ser calentada por un período de 0.1 a 8 horas. Una ventaja del proceso de la invención es que puede obtenerse buena solubilidad de precursores de sabor, con bajos niveles de solventes líquidos, tales como agua, suministrando composiciones concentradas que dan aroma. En procesos tradicionales con bajos niveles de solvente líquido, tienen que usarse elevadas temperaturas para disolver o fundir los precursores de sabor.

Con solventes eutécticos profundos, los precursores de sabor seleccionados de aminoácidos y azúcares reductores pueden ser disueltos más fácilmente en niveles bajos o de cero líquido solvente, permitiendo usar menores temperaturas de reacción. Debido a su naturaleza volátil, cuando se generan compuestos de Maillard son deseables temperaturas bajas. Los periodos cortos de calentamiento y bajas temperaturas evitan pérdidas (llamadas algunas

veces "arrastre") de compuestos deseables de aroma. La mezcla de reacción puede ser calentada a una temperatura entre 60 y 140 °C por un periodo de 0.1 a 2 horas. Preferiblemente la mezcla de reacción es calentada en un recipiente sellado, o en un recipiente donde los volátiles puedan ser capturados y devueltos a la reacción.

5 El solvente eutéctico profundo puede estar formado por cualquiera de los métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, los compuestos sólidos a 25 °C pueden ser mezclados directamente en el estado sólido, (por ejemplo como polvos) seguido por calentamiento suave para alcanzar la fusión y homogenización completa y entonces enfriamiento, con lo cual solvente eutéctico profundo resultante permanece como líquido a 25 °C. Puede añadirse a los compuestos un componente líquido adicional, por ejemplo agua o glicerol, para facilitar la formación eutéctica. En el caso de agua, la mezcla de compuestos sólidos a 25 °C puede ser colocada en un ambiente húmedo y permitirse que absorba agua hasta que se observa que la mezcla licúa. Esto tiene como ventaja la incorporación de la cantidad mínima de agua necesaria para formar el solvente eutéctico profundo. A escala de laboratorio esto suministra un método simple para la identificación de una composición que forma el solvente eutéctico profundo deseado. Los solventes eutécticos profundos pueden ser formados sin agua presente y ser usados para generar precursores de sabor, pero en la práctica son inevitables muy pequeñas cantidades de agua en procesos normales de preparación de grado alimenticio.

20 El solvente eutéctico profundo puede ser preparado también mediante calentamiento de un compuesto, preferiblemente el que tiene el punto de fusión más bajo, hasta que funde. Entonces pueden mezclarse los componentes y disolverse dentro del primer componente fundido. En el enfriamiento, el solvente eutéctico profundo permanece líquido a 25 °C. Este método es más adecuado para la preparación a gran escala.

25 Para compuestos que no son estables al calor o donde el proceso de homogenización consumiría mucho tiempo, los compuestos sólidos a 25 °C pueden ser disueltos en agua, calentados y entonces retirarse algo o toda el agua, mediante evaporación bajo presión reducida, dejando un solvente eutéctico profundo.

30 Los precursores de sabor del proceso de la invención son aquellos bien conocidos en la técnica, por ejemplo precursores de sabor que toman parte en la reacción de Maillard. La reacción de Maillard es más comúnmente conocida como la reacción de un grupo amino, por ejemplo un aminoácido, péptido o proteína, con el grupo carbonilo de un azúcar, seguido por una ruta compleja de reacción que da como resultado la formación de una variedad de compuestos volátiles y no volátiles. Será claro para una persona experta que los precursores de sabor tienen que ser suministrados en una combinación capaz de reaccionar mutuamente, por ejemplo un aminoácido y un azúcar, mejor que dos aminoácidos o dos azúcares.

35 Cuando el solvente eutéctico profundo se basa en compuestos que son en sí mismos precursores de sabor, ellos pueden tomar parte en la reacción para formar compuestos de aroma. Cuando el solvente eutéctico profundo se basa en por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C, de los cuales por lo menos dos son precursores de sabor, puede no ser necesario añadir otros precursores de sabor. Los precursores de sabor pueden ser suministrados efectivamente en el solvente eutéctico profundo como el solvente eutéctico profundo en sí mismo. Cuando sólo uno de los componentes del solvente eutéctico profundo es un precursor de sabor, puede requerirse por lo menos un precursor adicional de sabor, para formar una mezcla de reacción. Los precursores de sabor pueden ser suministrados en el solvente eutéctico profundo, mediante adición de uno o más precursores de sabor al solvente eutéctico profundo. Los por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C en los cuales se basa el solvente eutéctico profundo, pueden o pueden no ser precursores de sabor. Los precursores de sabor pueden ser suministrados en el solvente eutéctico profundo mediante adición de dos o más precursores de sabor al solvente eutéctico profundo. El proceso para la preparación de una composición que da aroma comprende los pasos definidos en las reivindicaciones anexas; mientras en la situación en la que ningún componente del solvente eutéctico profundo es un precursor de sabor, entonces se calientan por lo menos dos precursores de sabor conjuntamente con el solvente eutéctico profundo, y en la situación donde un componente del solvente eutéctico profundo es un precursor de sabor, entonces se calienta por lo menos un precursor adicional de sabor conjuntamente con el solvente eutéctico profundo, pero en la situación en la que dos componentes del solvente eutéctico profundo son precursores de sabor entonces es opcional la adición de precursores adicionales de sabor que van a ser calentados conjuntamente con el solvente eutéctico profundo, y en la que el solvente eutéctico profundo se basa en una combinación de por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C.

55 La mezcla de reacción calentada en el proceso de la invención para formar compuestos de aroma puede consistir en un solvente eutéctico profundo y opcionalmente precursores de sabor; mientras en la situación en la que ningún componente del solvente eutéctico profundo es un precursor de sabor, entonces por lo menos dos precursores de sabor son calentados conjuntamente con el solvente eutéctico profundo, y en la situación en la que un componente del solvente eutéctico profundo es un precursor de sabor, entonces por lo menos un precursor adicional de sabor es calentado conjuntamente con el solvente eutéctico profundo, pero en la situación donde dos componentes del solvente eutéctico profundo son precursores de sabor, entonces es opcional la adición de precursores adicionales de sabor que van a calentarse conjuntamente con el solvente eutéctico profundo. La composición que da aroma preparada mediante el proceso de la invención puede ser un "saborizante de proceso térmico" como define la legislación (EC) No 1334/2008 del Parlamento Europeo y el Consejo de 16 de diciembre de 2008.

Los por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C de acuerdo con el proceso de la invención, pueden ser seleccionados como se definió en la reivindicación independiente anexa.

5 Los solventes eutécticos profundos comprenden frecuentemente dos componentes presentes en una relación equimolar, aunque también se observan otras relaciones. El solvente eutéctico profundo del proceso de la invención puede comprender dos compuestos sólidos a 25 °C, en el que los dos componentes están presentes en una relación molar que varía entre 1:1 y 8:1, por ejemplo entre 1:1 y 4:1.

10 El solvente eutéctico profundo del proceso de la invención puede basarse en una combinación de un aminoácido con un ácido orgánico que tiene 6 carbonos o menos; un aminoácido con un monosacárido o disacárido; o un aminoácido con un alcohol de azúcar que tiene 12 carbonos o menos. Los ejemplos de alcoholes de azúcar que tienen 12 carbonos o menos y son sólidos a 25 °C incluyen xilitol, manitol, sorbitol, eritritol y maltitol. Los alcoholes de azúcar tienen la fórmula general $H(HCHO)_{n+1}H$, en contraste con azúcares que tienen la fórmula general $H(HCHO)_nHCO$.

15 El solvente eutéctico profundo del proceso de la invención puede basarse en una combinación de un monosacárido o disacárido con un alcohol de azúcar que tiene 12 carbonos o menos. El solvente eutéctico profundo del proceso de la invención puede basarse en una combinación de una sal de metal con un monosacárido, un disacárido o un alcohol de azúcar que tiene 12 carbonos o menos. El solvente eutéctico profundo del proceso de la invención puede basarse en una combinación de cloruro de sodio con fructosa. Preferiblemente, el solvente eutéctico profundo consiste en materiales que son adecuados y seguros para uso en alimentos.

20 El solvente eutéctico profundo del proceso de la invención puede basarse en una combinación de β -alanina con ácido málico; betaina con ramnosa; ramnosa con prolina; sorbitol con prolina; o cloruro de sodio con fructosa. En el contexto de la presente invención, betaina se refiere a trimetilglicina, algunas veces llamada glicina betaina.

25 El solvente eutéctico profundo del proceso de la invención puede ser un líquido que consiste en agua y por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C, en el que dos de los compuestos sólidos a 25 °C son seleccionados de entre el grupo que consiste en β -alanina con ácido málico; betaina con ramnosa; ramnosa con prolina; sorbitol con prolina; cloruro de sodio con fructosa, en el que el agua está presente en una cantidad insuficiente para disolver individualmente los dos compuestos sólidos a 25 °C, o en una cantidad tal que los dos compuestos sólidos a 25 °C están simultáneamente saturados a 25 °C. Por ejemplo, puede formarse un solvente eutéctico profundo mediante mezcla de 47 g de β -alanina, 149 g de sorbitol y 60 g de agua para formar un líquido. A partir de la literatura, valores de sólo aproximadamente 33 g de β -alanina se disolverían en 60 g de agua de modo que la solubilidad de β -alanina en agua no es suficiente para que 47 g de β -alanina se disuelvan en 60 g de agua. Sin embargo en presencia del sorbitol, la mezcla puede formar un líquido, un solvente eutéctico profundo. El punto de fusión de este solvente eutéctico profundo está por debajo de -40 °C, de modo que es por lo menos 40 °C menor al punto de fusión más bajo de los compuestos que forman el solvente eutéctico profundo (agua 0°C, sorbitol 95 °C y β -alanina 207 °C). Los precursores de sabor del proceso de la invención pueden comprender por lo menos un poliol con por lo menos un compuesto de amino seleccionado de entre el grupo consistente en aminoácidos. Un derivado de aminoácido es un compuesto que se deriva de un compuesto de aminoácido, mediante algún proceso químico. Un ejemplo de un derivado de aminoácido es dihidroxifenilalanina, un derivado beta-hidroxilado de fenilalanina. El por lo menos un compuesto de amino es un aminoácido.

45 El por lo menos un compuesto de amino puede ser seleccionado de entre el grupo que consiste en glicina, alanina, valina, norvalina, leucina, norleucina, ácido aspártico, ácido glutámico, asparagina, glutamina, arginina, lisina, serina, treonina, prolina, tirosina, cisteína, cistina, metionina, fenilalanina, histidina, triptofano, dihidroxifenilalanina, taurina, tiamina, carnosina y mezclas de estos. Tales compuestos de amino son particularmente adecuados como precursores de sabor, dado que ellos generan un intervalo de aromas cuando reaccionan con polioles, y son comestibles.

50 El por lo menos un poliol incluido dentro de los precursores de sabor del proceso de la invención es un azúcar reductor. Un azúcar reductor es cualquier azúcar que tiene un grupo aldehído o es capaz de formar uno en solución a través de isomerismo. Los azúcares reductores incluyen aldosas o cetosas tales como glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, gliceraldehído, dihidroxiacetona, arabinosa, xilosa, ribosa, manosa, eritrosa, treosa, y galactosa. El por lo menos un poliol incluido dentro de los precursores de sabor del proceso de la invención puede ser un poliol de alcano. Los polioles de alcano son conocidos por reaccionar con compuestos de amino, tales como prolina para formar aromas [US3425840]. Los polioles de alcano adecuados incluyen por ejemplo glicerol, eritritol, xilitol, ribitol, sorbitol, dulcitol, manitol, isomaltol, maltitol y lactitol. El por lo menos un poliol incluido dentro de los precursores de sabor del proceso de la invención puede ser seleccionado de entre el grupo que consiste en glicerol; sorbitol; ácido glucurónico; ácido 5-ceto-glucónico; ácido galacturónico; ácido idurónico; maltodextrina; jarabe de glucosa; ramnosa; xilosa; glucosa; fructosa; sacarosa; lactosa; maltosa, xilitol, maltitol, eritritol, manitol y mezclas de estos.

65 Como se discutió anteriormente, los precursores de sabor pueden comprender los compuestos sólidos a 25 °C, en los cuales se basa el solvente eutéctico profundo. Por ejemplo, el solvente eutéctico profundo puede comprender ramnosa y fructosa.

Como se discutió anteriormente, la formación de componentes sólidos hasta un solvente eutéctico profundo suministra una salida más reproducible para la generación de aromas. De modo sorprendente, esta ventaja también ocurre cuando se añaden otros componentes líquidos a la mezcla de reacción, antes del calentamiento. Las mezclas de reacción en las que un solvente líquido ha sido añadido al solvente eutéctico profundo pueden suministrar una salida más reproducible que una mezcla de reacción con la misma composición global, pero donde la mezcla de reacción no fue formada a partir de un solvente eutéctico profundo. Dado que la variabilidad en la manufactura de composiciones que dan aroma tiene un efecto significativo en la calidad y consistencia del producto, es benéfico tener la capacidad de generar aromas de manera más reproducible. En el proceso de la invención, puede añadirse un solvente líquido a la mezcla de reacción antes del calentamiento, en el que el solvente líquido es seleccionado de entre el grupo consistente en agua, glicerol, etanol, polietileno glicol o mezclas de estos. El solvente líquido es agua o glicerol.

Las mezclas de reacción en las que se ha añadido un solvente líquido a un solvente eutéctico profundo pueden suministrar una composición con menor viscosidad, que una mezcla de reacción con la misma composición global, pero en la que la mezcla de reacción no fue formada a partir de un solvente eutéctico profundo. Es ventajoso que sea menos viscosa, cuando la composición que da aroma es usada en productos, dado que hace más fácil la incorporación de la composición que da aroma en otro material, sin tener que diluir con un solvente. La dilución con un solvente reduciría el impacto del aroma.

Algunos aromas son fabricados preferencialmente bajo condiciones básicas; de acuerdo con ello, la mezcla de reacción del proceso de la invención puede comprender adicionalmente un álcali. El álcali puede ser por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidrogenocarbonato de sodio o hidrogenosulfito de sodio. El álcali puede ser hidrogenofosfato de disodio. El álcali puede estar incluido en una solución amortiguadora, tal como un amortiguador de fosfato ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$). Puede ser importante suministrar compuestos de azufre en la mezcla de reacción, para la generación de ciertos aromas, especialmente aromas a carne. Algunos aminoácidos tales como cisteína ya contienen azufre, pero puede ser ventajoso añadir compuestos adicionales que contienen azufre. Los precursores de sabor del proceso de la invención pueden comprender adicionalmente una fuente de azufre, por ejemplo sulfuro de amonio.

En esta memoria se divulga un producto alimenticio que comprende la composición que da aroma, obtenible mediante el proceso de la invención. La composición que da aroma preparada mediante el proceso de la invención es formada preferiblemente a partir de componentes que son todos de grado alimenticio. Es ventajoso no tener que retirar ningún material de grado no alimenticio, por ejemplo un solvente que no es grado alimenticio, antes del uso de la composición que da aroma en un alimento. Mediante el uso de un solvente eutéctico profundo para la preparación de una composición que da aroma, la composición que da aroma puede ser altamente concentrada. Por ejemplo, puede tener bajos niveles de agua. La composición que da aroma puede ser añadida directamente a un alimento terminado, por ejemplo como una sustancia que da sabor, atomizada sobre alimento extrudido para perros, o la composición que da aroma puede ser incorporada como un ingrediente en un producto semiterminado que es procesado adicionalmente, por ejemplo añadida a una masa de oblea, antes del horneado. La composición que da aroma puede desarrollar compuestos adicionales de aroma durante el procesamiento adicional del alimento. El producto alimenticio de la invención puede ser un producto de panadería, un alimento para mascotas, un producto lácteo, un producto de confitería, un producto de cereal (por ejemplo un cereal para el desayuno) o un producto culinario. Los productos culinarios son composiciones alimenticias típicamente preparadas o usadas en cocinas. Los productos culinarios que pueden comprender la composición que da aroma de acuerdo con la invención incluyen sopas, salsas, caldos, condimentos líquidos y comidas preparadas. Los productos lácteos pueden ser por ejemplo polvos a base de leche, helados, quesos, leches fermentadas y yogurt.

Ejemplos

Ejemplo 1: preparación de oblea con sabor usando solventes eutécticos profundos basados en prolina, ramnosa y sorbitol.

Mezclas de reacción de solvente eutéctico profundo

Se preparó un solvente eutéctico profundo consistente en prolina y sorbitol, agitando aproximadamente 3.63 g de prolina (Ajinomoto, 0.031 mol) con 5.5 g de sorbitol (Aldrich, 0.030 mol) en 2 g de agua. Se usó RMN para determinar la relación molar de prolina y sorbitol en el líquido. Se registraron espectros de ^1H RMN (360.13 MHz) en un espectrómetro Bruker DPX-360 equipado con una cabeza de sonda de gradiente z multinuclear de banda ancha. Los desplazamientos químicos (ppm) son expresados respecto a una referencia interna (TMS o TSP). Se calculó la relación molar, mediante integración de protones de prolina y sorbitol. El líquido era un solvente eutéctico profundo consistente en prolina y sorbitol a una relación molar de 50/50 con 18 % de H_2O . La olfacción el solvente eutéctico profundo confirmó que no hubo cambios en aroma durante el proceso de formación del solvente eutéctico profundo. Se anota que ni 5.5 g de sorbitol ni 3.63 g de prolina se habrían disuelto en 2 g de agua. Es sólo en combinación que se forma la mezcla líquida eutéctica.

Se preparó un solvente eutéctico profundo consistente en ramnosa y prolina, mediante agitación de 2.3 g de ramnosa (Merck, 0.014 mol) con 7.26 g de prolina (Ajinomoto, 0.063 mol) en 4 g de agua por 1 día. Se pesó el líquido resultante para determinar la absorción de agua y se determinó la relación molar mediante RMN como anteriormente. El líquido era un solvente eutéctico profundo consistente en ramnosa y prolina a una relación molar de 18/82 con 29.50 % de H₂O. La olfacción del solvente eutéctico profundo confirmó que no hubo cambio en el aroma durante este proceso. Se anota que la prolina no se habría disuelto en aquella cantidad de agua sola (concentración por encima de la solubilidad máxima a 25°C). Es sólo en combinación que se forma una mezcla líquida eutéctica.

Se prepararon tres mezclas de reacción, antes de calentarlas por 1 hora a 120°C en un recipiente cerrado, y entonces se enfriaron a temperatura ambiente. Las tres mezclas fueron:

Muestra REF de referencia: Se añadieron prolina (273 mg) y ramnosa (27 mg) a sorbitol (9843 mg) y agua (Vittel, 1640 mg).

Muestra DES: Se añadieron 840 mg de DES prolina/sorbitol (relación molar 50/50, 18 % de H₂O) y ramnosa (27 mg) a un jarabe de sorbitol (10% de agua, 10473 mg) y agua (Vittel, 442 mg).

Muestra DES2: Se añadieron 578 mg de DES prolina/sorbitol (relación molar 50/50, 18 % de H₂O) y 158 mg DES ramnosa/prolina (relación molar 18/82, 29.50 % de H₂O) a un jarabe de sorbitol (10% de agua, 9985 mg) y agua (Vittel, 491 mg).

Los componentes de la muestra REF no se disolvieron antes del calentamiento (véase la figura 1). Las mezclas DES y DES2 de reacción eran líquidas incluso antes del calentamiento, y por ello fueron más homogéneas que REF. Después de volver a temperatura ambiente, se observó que las muestras DES y DES2 eran menos viscosas que la muestra REF. El ser menos viscosas es ventajoso cuando la composición que da aroma es usada en productos, dado que hace más fácil la incorporación de la composición que da aroma en otro material, sin tener que diluir con un solvente. La dilución con un solvente reduciría el impacto del aroma.

Obleas

Se produjo una serie de obleas que contenían las composiciones que dan aroma preparadas anteriormente. Para hacer la masa de oblea se mezclaron harina de trigo, azúcar y una pizca de sal, en un mezclador Hobart (con acción batidora planetaria) por 1 min. En paralelo, se mezcló grasa fundida de coco con agua (Vittel) calentada a 40°C, y la mezcla resultante fue añadida lentamente en un periodo de 2 min al mezclador Hobart que contenía la mezcla de harina de trigo/azúcar, mientras se mezclaba. Se incorporaron dentro de la masa diferentes composiciones de aroma que reaccionaron previamente, antes del horneado para formar las diferentes muestras de prueba descritas abajo. Se colocaron 40 g de la masa en una plancha de hornear obleas (dimensión 18 x 18 cm, Hebenstreit - Alemania). Las condiciones de horneado fueron 180°C por 90 s.

Se produjeron obleas de prueba y de referencia, de acuerdo con las siguientes recetas:

Ingrediente	Oblea de referencia	Oblea DES de prueba	Oblea DES-2 de prueba
Harina de trigo	33.90	33.99	34.03
Azúcar	10.65	10.68	10.69
Grasa de coco	12.59	12.62	12.64
Agua Vittel	40.46	40.58	40.63
Ingredientes adicionales			
• Muestra REF de referencia	2.40		
• Muestra DES		2.13	
• Muestra DES2			2.01
Total	100	100	100

Preparación de muestras de oblea para análisis de compuestos volátiles

Se colocaron 2 g de oblea (piezas cortadas de la oblea completa) en un vial de vidrio sililado de 20 ml y se trituraron manualmente con un pequeño pistilo. Se añadió 1 ml de solución saturada en NaCl y 0.5 µl de una solución de 1-pentanol en MeOH (0.5 g/l) y se usó como estándar interno para la cuantificación relativa.

Análisis de compuestos volátiles en muestras de oblea

Los viales de muestra fueron transportados por un sistema de automuestreo a una incubadora Gerstel para el equilibrio de la muestra a 30°C por 15 min, con agitación. Se tomó muestra del espacio de cabeza introduciendo la fibra SPME en el vial (fibra SPME PDMS-DVB 65 µm aguja de calibre 23, Supelco N° 57345-U) a 30 °C. Después de adsorción por 10 min, se transportó la fibra al puerto de inyección en modo sin división a 250 °C por 5 min, para desorber y transferir compuestos volátiles a la columna cromatográfica. Después de 3 min se aumentó la relación de división del inyector a 50, para limpiar la fibra. La separación por CG fue ejecutada sobre una columna HP-5MS de 30 m de longitud, diámetro interno de 0.25 mm y 0.25 µm de espesor de película (Agilent N°19091S-433). El programa de temperatura del horno (horno Agilent Technologies 7890A GC) fue: 30 °C durante 3 min, entonces se calentó a 6 °C/min hasta 240 °C, y se mantuvo por 15 min. El CG estaba acoplado con un detector selector de masas MS (Agilent Technologies 5975C) operando en modo EI/TIC (70 eV).

Las figuras 2 y 3 muestran las cantidades de compuestos volátiles en las obleas con sabor. Las obleas de prueba preparadas a partir de solventes eutécticos profundos de ramnosa/prolina y sorbitol/prolina condujeron a la mayor generación de diferentes moléculas activas de aroma, comparadas con las obleas de referencia. Estos compuestos incluían pirazinas y moléculas claves de aroma generadas específicamente a partir de prolina, que suministra una importante contribución a los aromas tostado y horneado.

Evaluación sensorial de muestras de oblea

La evaluación sensorial de oblea de referencia y obleas de prueba fue llevada a cabo con 10 evaluadores. Se solicitó a los evaluadores describir aroma, sabor y textura en la boca para cada oblea. Los resultados sensoriales son descritos en la tabla abajo:

Muestras	Descripción sensorial
Oblea de referencia	Perfil de aroma total plano, con notas de horneado
Oblea DES de prueba	Aroma de galleta y tostado, sabor dulce y salado.
Oblea DES-2 de prueba	Aroma de galleta y caramelo, sabor dulce. Notas de aroma de galleta y similar al pan en la boca.

Los evaluadores hallaron que la oblea de referencia y obleas de prueba eran claramente diferentes. Los aromas de galleta y tostado fueron percibidos más intensamente en las obleas de prueba.

Ejemplo 2: Composiciones que dan aroma usando un solvente eutéctico profundo a base de ácido málico y 6-alanina.

Se preparó un solvente eutéctico profundo consistente en ácido málico, β-alanina y agua, mezclando 9 g de ácido málico (Sigma, 0.067 mol) con 12 g de β-alanina (Sigma, 0.135 mol) en un mortero. El polvo fue almacenado en una cámara de 98 % de humedad por 7 días (desecador Duran equipado con solución acuosa saturada de K₂SO₄). La olfacción del solvente eutéctico profundo confirmó que no hubo cambios en el aroma durante este proceso. Se pesó el líquido resultante para determinar la absorción de agua y se determinó la relación molar mediante RMN como anteriormente. El líquido de un solvente eutéctico profundo consistente en ácido málico y β-alanina (relación molar 33/67) con 23.9 % en peso de agua. Nótese que ni el ácido málico ni la β-alanina se habrían disueltos por sí mismos en aquella cantidad de agua. Es sólo en combinación que se forma una mezcla eutéctica líquida.

Se prepararon tres mezclas de reacción, antes de calentarlas en un recipiente cerrado por 1 hora a 120°C, y entonces se enfriaron a temperatura ambiente. Las tres mezclas fueron:

Muestra (REF-MA) de referencia: Se añadieron ácido málico (326 mg), β-alanina (435 mg), prolina (100 mg) y glucosa (Merck, 150 mg) a glicerol (3000 mg) y agua (Vittel, 1239 mg).

Muestra MA-1: Se añadieron DES ácido málico/β-alanina (relación molar 33/67, 23.9 % de H₂O en peso, 1000 mg), prolina (100 mg) y glucosa (150 mg) a glicerol (3000 mg) y agua (Vittel, 1000 mg).

Muestra MA-2: Se añadieron DES ácido málico/β-alanina (relación molar 33/67, 23.9 % de H₂O en peso, 1000 mg), prolina (100 mg) y glucosa (150 mg) a glicerol (3000 mg).

Después de enfriar hasta temperatura ambiente el recipiente cerrado, se armonizó la composición total de las muestras de cada matriz de aroma, para poder comparar el perfil de volátiles de los sistemas de aroma y evitar sesgo debido al medio. Entonces, se añadieron 10 µl de una solución de 1-pentanol en MeOH (0.5 g/l) y se usó como estándar interno para la cuantificación relativa.

Se ejecutó análisis de volátiles como en el ejemplo 1. La figura 4 muestra las cantidades de compuestos volátiles en las composiciones que dan aroma. La mezcla de reacción formada a partir del solvente eutéctico profundo de β-alanina y ácido málico condujo a la generación de diferentes moléculas activas de aroma, comparado con la

referencia REF-MA. Estos compuestos incluyeron pirazinas y moléculas clave de aroma generadas específicamente a partir de prolina, que suministra una contribución importante a los aromas de tostado y horneado.

Ejemplo 3: Composiciones que dan aroma usando un solvente eutéctico profundo a base de ramnosa y betaina.

Se preparó un solvente eutéctico profundo consistente en ramnosa, betaina (trimetilglicina) y agua, mezclando 10.5 g de monohidrato de ramnosa (Merck, 0.057 mol) con 10.5 g de betaina (Sigma, 0.089 mol) en un mortero. El polvo fue almacenado en una cámara con 98% de humedad por 9 días (desecador Duran equipado con solución acuosa saturada de K_2SO_4). La olfacción del solvente eutéctico profundo confirmó que no hubo cambio en el aroma durante este proceso. Se pesó el líquido resultante para determinar la absorción de agua y se determinó la relación molar mediante RMN, como anteriormente. El líquido era un solvente eutéctico profundo consistente en ramnosa y betaina (relación molar 39/61) con 31% de agua en peso. Nótese que ni la ramnosa ni la betaina se habrían disuelto por sí mismas en aquella cantidad de agua. Es sólo en combinación que se forma una mezcla eutéctica líquida.

Se prepararon dos mezclas de reacción, antes de calentarlas en un recipiente cerrado por 1 hora a 120°C, y entonces fueron enfriadas a temperatura ambiente. Las dos mezclas fueron:

Muestra (REF-BR) de referencia: Se añadieron ramnosa (345 mg), betaina (345 mg), prolina (100 mg) y glucosa (150 mg) a agua (Vittel, 1310 mg).

Muestra BR-1: se añadieron DES ramnosa/betaina (relación molar 39/61, 31 % de H_2O en peso, 1000 mg), prolina (100 mg) y glucosa (150 mg) a agua (Vittel, 1000 mg).

Las composiciones que dan aroma fueron analizadas como en el ejemplo 2. La figura 5 resume los resultados del análisis de volátiles llevado a cabo en las composiciones que dan aroma. La mezcla de reacción formada a partir del solvente eutéctico profundo de ramnosa y betaina (muestra BR-1) condujo a la generación de diferentes moléculas activas de aroma, comparado con la referencia REF-BR. Estos compuestos incluyeron pirazinas y moléculas clave de aroma, generadas específicamente a partir de prolina, que suministra una contribución importante a los aromas de tostado y horneado.

Ejemplo 4: Composiciones sabrosas que dan aroma usando un solvente eutéctico profundo a base de ácido málico y 6-alanina.

Se prepararon tres mezclas de reacción, se calentaron y analizaron como en los ejemplos anteriores:

Muestra de referencia (REF-MA carne): Se añadieron ácido málico (654 mg), β -alanina (872 mg), NaOH (Merck, 50 mg), xilosa (Sigma, 450 mg) y cisteína (Fluka, 176 mg) a agua (Vittel, 2480 mg).

Muestra MA-1 carne: Se añadieron DES ácido málico/ β -alanina (relación molar 33/67, 24 % de H_2O en peso, 2000 mg), NaOH (50 mg), xilosa (450 mg) y cisteína (176 mg) a agua (Vittel, 2000 mg).

Muestra MA-2 carne: Se añadieron NaOH (50 mg), xilosa (450 mg) y cisteína (176 mg) a DES ácido málico/ β -alanina (relación molar 33/67, 24 % de H_2O en peso, 2000 mg).

La figura 6 representa los resultados del análisis de volátiles ejecutado a las composiciones resultantes que dan aroma. El proceso fue repetido para la referencia y para MA-1 carne para obtener 3 réplicas. La figura 7 muestra la variabilidad de los sistemas de aroma en términos de concentración de volátiles. La mezcla de reacción formada a partir del solvente eutéctico profundo de ácido málico y β -alanina, MA-1 carne, suministró un perfil de aroma más consistente sobre las 3 réplicas, que la mezcla de reacción donde no se formó solvente eutéctico profundo.

Ejemplo 5: Composiciones sabrosas que dan aroma usando un solvente eutéctico profundo a base de cloruro de sodio y fructosa.

Se preparó un solvente eutéctico profundo consistente en cloruro de sodio, fructosa y agua, mediante agitación de 7.2 g de cloruro de sodio (Merck, 0.123 mol) con 72.7 g de fructosa (Sigma, 0.400 mol) y agua (20 g) por 1 día. El líquido resultante era un solvente eutéctico profundo consistente en cloruro de sodio y fructosa (relación molar 23.55/76.45) con 20% de agua en peso. Nótese que el cloruro de sodio y la fructosa están saturados simultáneamente en agua en este solvente eutéctico profundo.

Se prepararon tres mezclas de reacción, antes de calentarlas en un recipiente cerrado por 1 hora a 120°C, y entonces se enfriaron a temperatura ambiente. Las tres mezclas fueron:

Muestra Na-Fru de referencia: se añadieron NaCl (144 mg), fructosa (1455 mg), xilosa (Sigma, 450 mg) y cisteína (Fluka, 176 mg) a agua (Vittel, 2440 mg).

Muestra Na-Fru DES: se añadieron DES NaCl/fructosa (relación molar 23.55/76.45, 20 % de H₂O en peso, 2000 mg), xilosa (450 mg) y cisteína (176 mg) a agua (Vittel, 2000 mg).

5 Muestra Na-Fru DES 2: se añadieron xilosa (450 mg) y cisteína (176 mg) a DES NaCl/fructosa (relación molar 23.55/76.45, 20 % de H₂O en peso, 2000 mg).

10 Las composiciones que dan aroma fueron analizadas como en el ejemplo 2. La tabla abajo resume los resultados del análisis de volátiles llevado a cabo a las composiciones que dan aroma. Na-Fru DES 2 dio un perfil de volátiles muy diferente con una concentración mucho mayor de furfural, 5-metil-2-furfural y tieno-3,2b-tiofeno en el sistema. No hubo diferencia significativa en términos de concentración de volátiles entre las muestras Na-Fru, y Na-Fru_DES, pero la muestra Na-Fru de referencia condujo a una mayor variabilidad de los sistemas de aroma, en términos de concentración de volátiles, mientras Na-Fru DES suministró perfiles de aroma más consistentes (figura 8).

Tabla: resultados del análisis de volátiles en sistemas de aromas del ejemplo 5

Moléculas	Promedio de relación [área Cpd/área estándar]		
	REF Na-Fru	Na-Fru DES	Na-Fru DES 2
2-metilfurano	0.43	0.95	0.73
Tiofeno	0.04	0.16	9.38
2-metil tiofeno	0.40	1.08	3.35
Furfural	8.96	31.92	2356.54
2-metil-3-furanotiol	10.57	8.73	0.36
5-metil,2-furanona	0.00	2.34	6.56
2,5-dimetil tiofeno	0.37	0.57	0.00
3-mercapto,2-pentanona	0.52	0.55	0.08
2-furfuriltiol	29.01	37.90	0.36
5-metil-2-furfuriltiol	7.80	13.40	2.51
5-metil-2-furfural	0.20	1.00	70.78
2-tiofenotiol	5.36	5.44	0.00
Tieno,3,2b-tiofeno	0.78	2.55	83.00
bis (2-metil-3-furil) disulfuro	1.64	0.74	0.00

15 Se evaluaron tres mezclas de reacción mediante olfacción por un grupo de personas no entrenadas. La muestra Na-Fru de referencia fue percibida como fuertemente asada, Na-Fru DES fue percibida como pollo asado y Na-Fru DES 2 fue percibida como lechosa, dulce y similar a la almendra.

20 Ejemplo 6: Efecto de la formación previa de un solvente eutéctico profundo.

25 Se preparó un solvente eutéctico profundo combinando 0.57 g de ramnosa, 1.69 g de fructosa, 1.18 g de clorhidrato de lisina, 0.47 g de glicina, 0.106 g de hidrogenofosfato de disodio y 2 g de agua. Los componentes fueron mezclados usando un agitador Ultraturax hasta la formación de un líquido homogéneo. Este líquido era un solvente eutéctico profundo, de modo que tomada individualmente 0.47 g de glicina no se disolverían en 2 g de agua. No se añadieron precursores adicionales de sabor dado que ramnosa, fructosa, lisina y glicina son no sólo compuestos sólidos a 25 °C en los que se basa el solvente eutéctico profundo, sino que también son precursores de sabor. De acuerdo con ello, la formación del solvente eutéctico profundo fungió también como la preparación de una mezcla de reacción que comprende un solvente eutéctico profundo y precursores de sabor. Se añadieron 0.8 g de agua a 0.547 g de la mezcla de reacción junto con 3.2 g de aceite de girasol, antes de calentar a 120°C en un recipiente cerrado, y entonces se enfrió hasta temperatura ambiente (muestra DES6). El aceite de girasol es usado para capturar los compuestos de aroma formados, que son solubles en aceite. (La mezcla de reacción de solvente eutéctico profundo no fue disuelta en el aceite.)

35 Para comparación, se mezclaron los mismos componentes: 0.57 g de ramnosa, 1.69 g de fructosa, 1.18 g de clorhidrato de lisina, 0.47 g de glicina, 0.106 g de hidrogenofosfato de disodio con 10.8 g de agua, para formar una solución acuosa. Dado que todos los componentes son individualmente solubles en aquella cantidad de agua, no hubo paso en el que se formara un solvente eutéctico profundo. Se combinaron 1.347 g de la solución con 3.2 g de aceite de girasol y se calentó a 120°C en un recipiente cerrado, y entonces se enfrió hasta temperatura ambiente (muestra DIL6). Las dos mezclas, DES6 y DIL6 contenían exactamente las mismas cantidades de componentes, incluyendo agua; ellas diferían solamente en el método de su preparación.

Se ejecutó análisis de volátiles usando CG-MS / SPME (microextracción en fase sólida): Los viales de muestra de reacción fueron transportados por un sistema de automuestreo a una incubadora Gerstel para el equilibrio de la muestra a 30°C por 15 min, con agitación. Se tomó muestra del espacio de cabeza introduciendo la fibra SPME en el vial (fibra SPME polidimetilsiloxano / divinilbenceno PDMS-DVB 65 µm aguja de calibre 23, Supelco N° 57345-U) a 30 °C. Después de adsorción por 10 min, se transportó la fibra al puerto de inyección en modo sin división a 250 °C por 5 min, para desorber y transferir compuestos volátiles a la columna cromatográfica. El inyector estaba equipado con un liner de 0.75 mm de diámetro interno (Supelco). La separación por CG fue ejecutada sobre una columna DB-1701 HP-5MS de 30 m de longitud, diámetro interno de 0.25 mm y 0.25 µm de espesor de película (Agilent N°1220732). El programa de temperatura del horno (horno Agilent Technologies 6890A GC) fue: 30 °C durante 3 min, entonces se calentó a 6 °C/min hasta 240 °C, y se mantuvo por 15 min. El CG estaba acoplado con un detector selector de masas MS (Agilent Technologies 5973) operando en modo EI/TIC (70 eV)

En la tabla abajo se muestran los compuestos volátiles producidos después de 10 minutos a 120 °C (un √ indica la presencia del compuesto):

Compuestos volátiles	Eutéctico profundo formado (DES6)	Eutéctico diluido, no profundo (DIL6)
2,3-butanodiona	√	√
2,5-dimetilfurano	√	√
2,3-pentanodiona	√	√
Ácido fórmico	√	
Pirazina		√
Ácido acético	√	√
1-hidroxi-2- propanona	√	√
Metilpirazina	√	√
1-hidroxi-2-butanona	√	
2-furanocarboxialdehído	√	√
2,5-dimetilpirazina	√	√
5-metil-2,3-hidroxifuranona	√	√
Alfa-furfuril alcohol	√	
2-etil-5-metil pirazina	√	√
2,5-dimetil-3(2H)-furanona	√	
5 metilfurfural	√	√
2(5H)-furanona	√	
2-furanona	√	
2-acetil-5-metilfurano	√	
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopentenona	√	
Furaneol	√	√
2,3/5,6-dihidro-3,5-dihidroxi-2-metil-piran-4-ona	√	
Me-1H-pirrol-2-carboxialdehído	√	

Puede verse que, incluso aunque la composición de las dos mezclas era idéntica, la formación de un eutéctico profundo antes de la adición de agua adicional en DES6, conduce a un mayor número de moléculas de aroma, que se producen cuando se calientan las mezclas de reacción.

Se vigiló el progreso de la reacción con las diferentes mezclas, mediante medición de la cantidad de ramnosa remanente después de diferentes tiempos de calentamiento. La ramnosa fue medida como sigue: Se tomó 1 ml del medio de reacción y se retiró el aceite mediante extracción con pentano (8 ml x 3). Se sometieron a centrifugación las capas acuosas, a 3400 rpm por 20 min a 8°C. La solución resultante fue entonces diluida (45 µL para 100 ml). Se cuantificó la ramnosa residual mediante cromatografía de intercambio iónico de alto desempeño, usando un sistema de cromatografía iónica ICS-5000 de Dionex (Thermo Fisher Scientific, 81 Wyman Street, Waltham, MA 02454, EEUU) equipado con un equipo de automuestreo AS-50, generador de eluyente con OH⁻, un supresor, un horno para columna y un detector de conductividad. La columna era una CarboPac (PA1, 2 x 250 mm) acoplada con un guardacolumna (2 x 50 mm), ambos comprados a Dionex. El eluyente era agua desionizada y el hidróxido (OH⁻) fue

producido mediante un Eluent Generator (cartuchos de KOH de EGCIII) y liberado en el flujo a través de una membrana (0.4 ml/min). La elución fue una elución isocrática, fija a 20 mM de [OH⁻] de 0 a 49 min. La ramnosa fue identificada mediante comparación del tiempo de retención con el del correspondiente estándar de referencia y fue cuantificada usando curva de calibración.

5

En la figura 9 se muestra la ramnosa residual (%) después de diferentes tiempos a 120 °C. Puede verse que la ramnosa reaccionó más rápidamente en la mezcla de reacción que se formó dentro de un solvente eutéctico profundo, antes de añadir agua adicional, comparada con la mezcla que fue formada directamente como una solución acuosa. Es benéfico acelerar la reacción de ramnosa dado que es un precursor de furaneol, una molécula activa clave de aroma que contribuye por ejemplo a la generación de notas de caramelo.

10

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de una composición que da aroma, que comprende las etapas de:

- 5 a) formación de un solvente eutéctico profundo,
b) preparación de una mezcla de reacción que comprende el solvente eutéctico profundo y opcionalmente precursores de sabor,
c) calentamiento de la mezcla de reacción para formar compuestos de aroma,

10 en el que el solvente eutéctico profundo tiene un punto de fusión por lo menos 20 °C inferior a los puntos de fusión de los compuestos que forman el solvente eutéctico profundo, es un líquido cuando está a 25 °C bajo presión atmosférica estándar, en el que el líquido se basa en una combinación de por lo menos dos compuestos sólidos a 25 °C y comprende agua y/o glicerol en una cantidad insuficiente para disolver individualmente todos los compuestos sólidos a 25 °C, en el que la solubilidad es evaluada a 25 °C, o en una cantidad tal que todos los compuestos sólidos a 25 °C están simultáneamente saturados a 25 °C, y en el que los precursores de sabor pueden comprender dichos compuestos sólidos a 25 °C;

20 mientras, en la situación en la que un componente del solvente eutéctico profundo es un precursor de sabor, entonces por lo menos un precursor adicional de sabor es calentado junto con el solvente eutéctico profundo pero, en la situación en la que dos componentes del solvente eutéctico profundo son precursores de sabor, entonces la adición de precursores adicionales de sabor que van a ser calentados junto con el solvente eutéctico profundo es opcional,

25 en el que el solvente eutéctico profundo se basa en una combinación de β -alanina con ácido málico; betaina con ramnosa; ramnosa con prolina; sorbitol con prolina o cloruro de sodio con fructosa,

y en el que los precursores de sabor son seleccionados de por lo menos un azúcar reductor y por lo menos un aminoácido.

30 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la mezcla de reacción comprende además un álcali.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2 en el que los precursores de sabor comprenden además una fuente de azufre.

Fig. 1

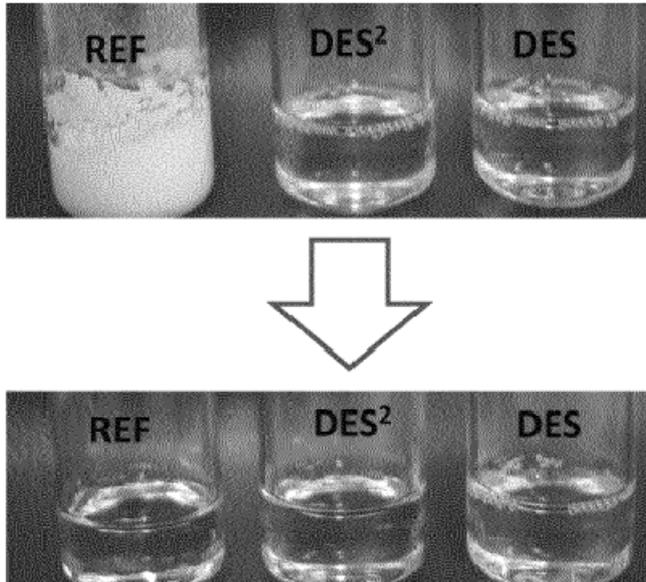


Fig. 2

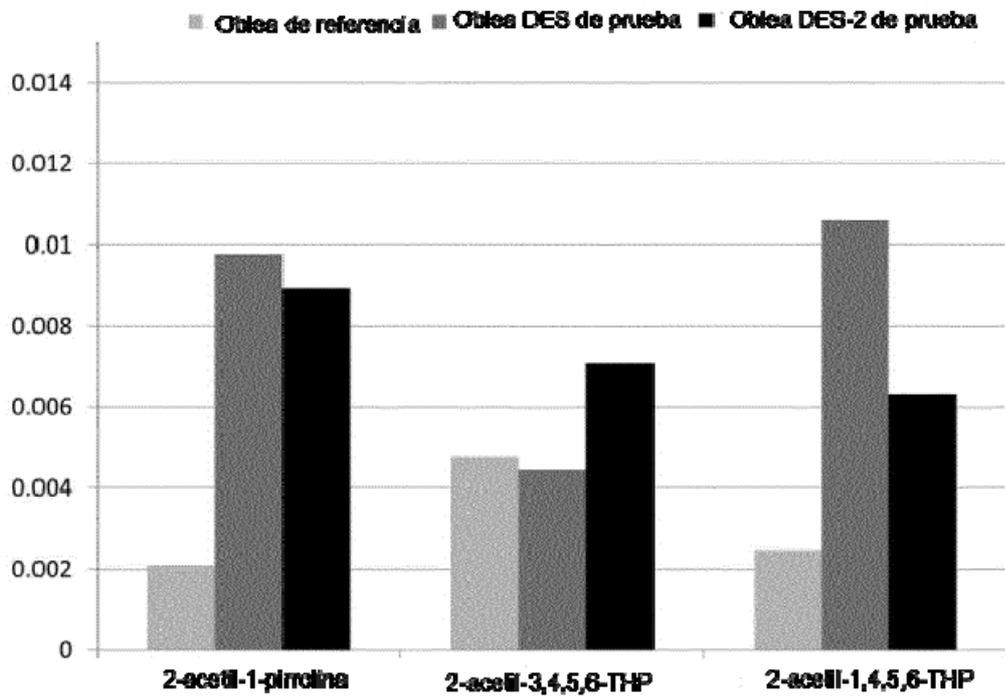


Fig. 3

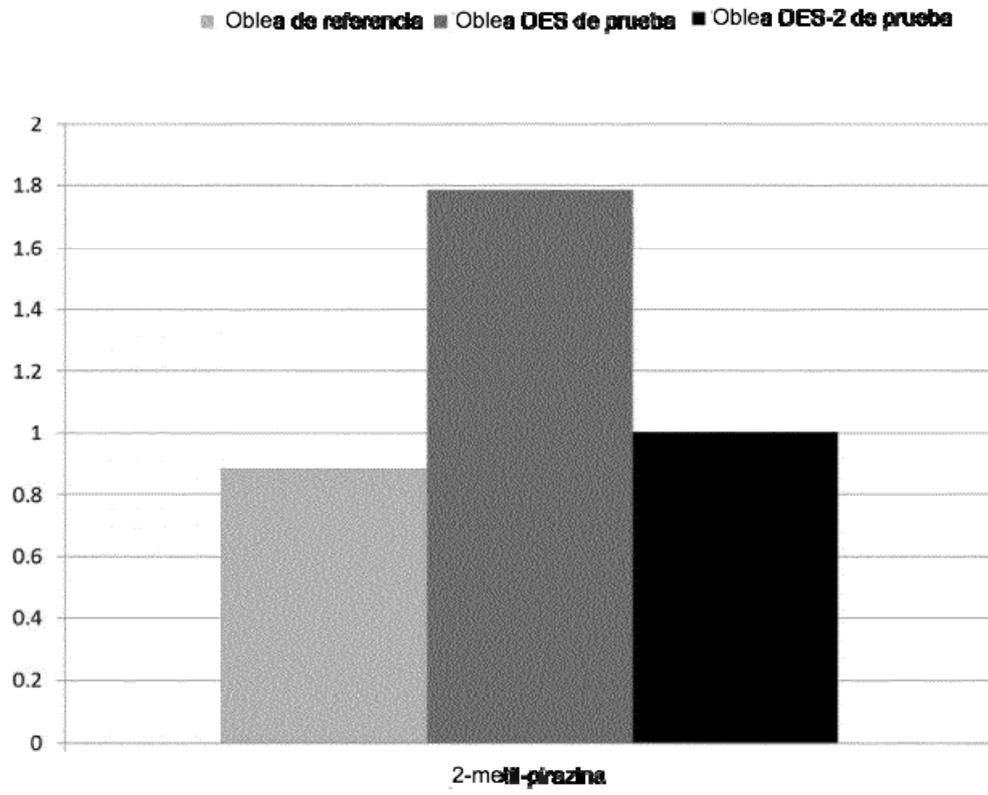


Fig. 4

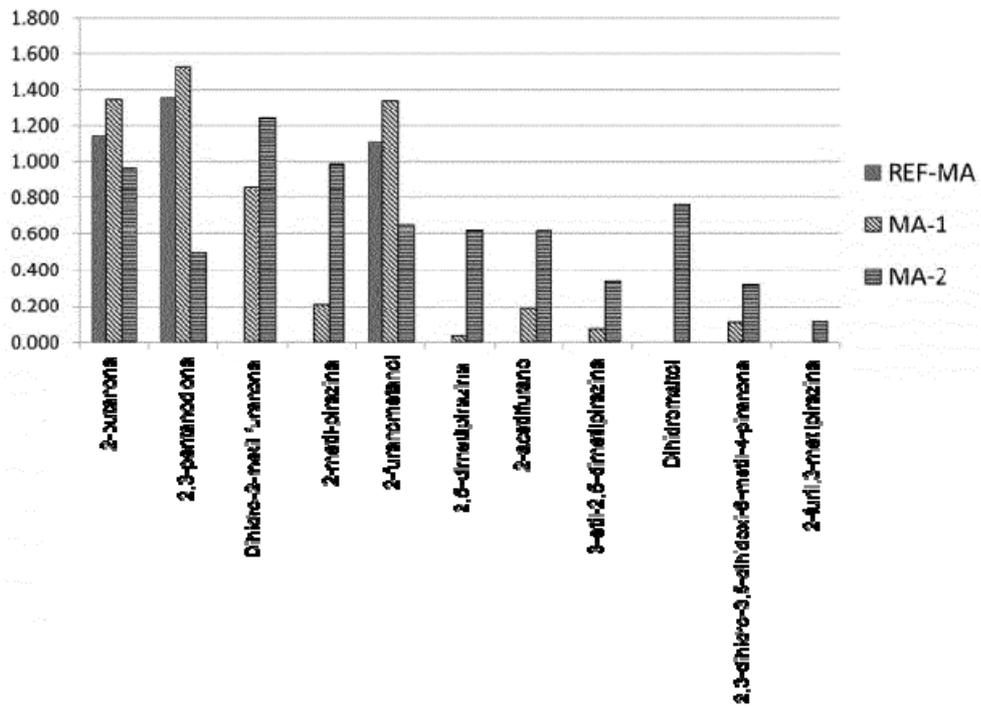


Fig. 5

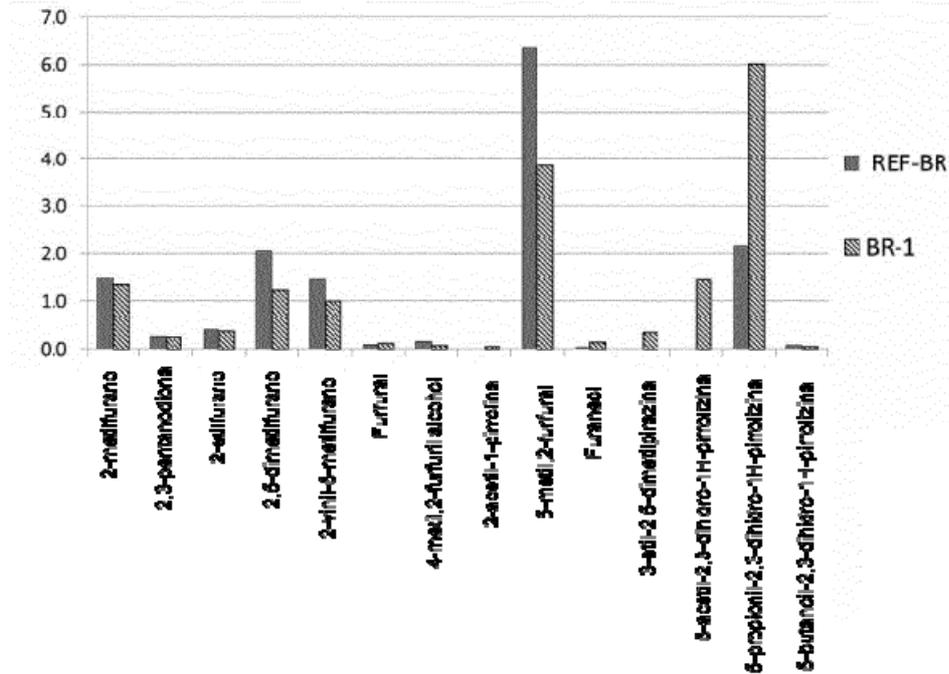


Fig. 6

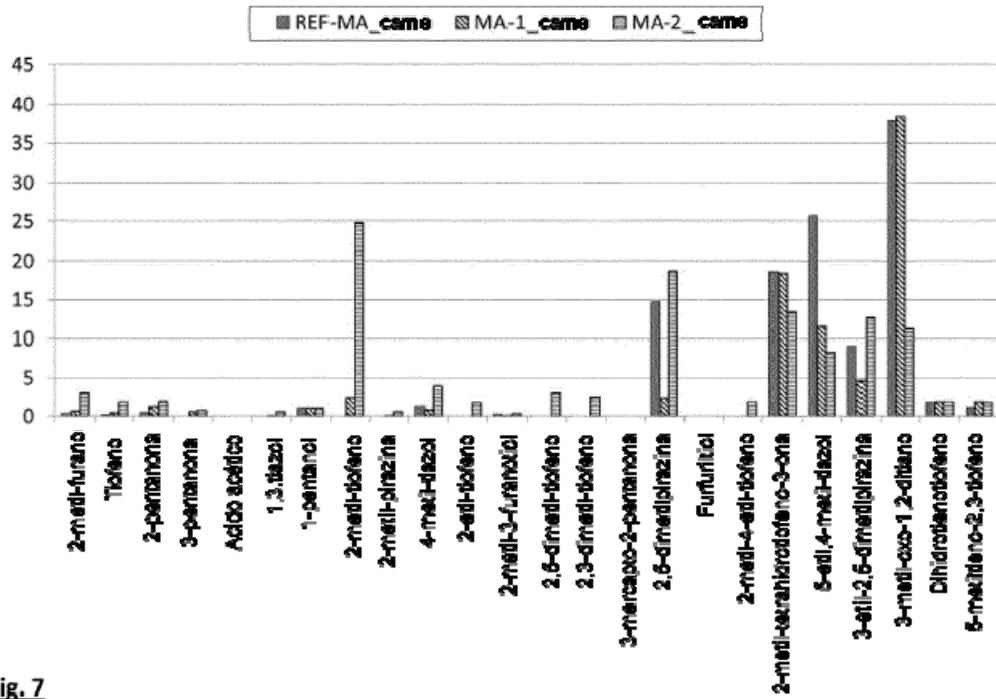


Fig. 7

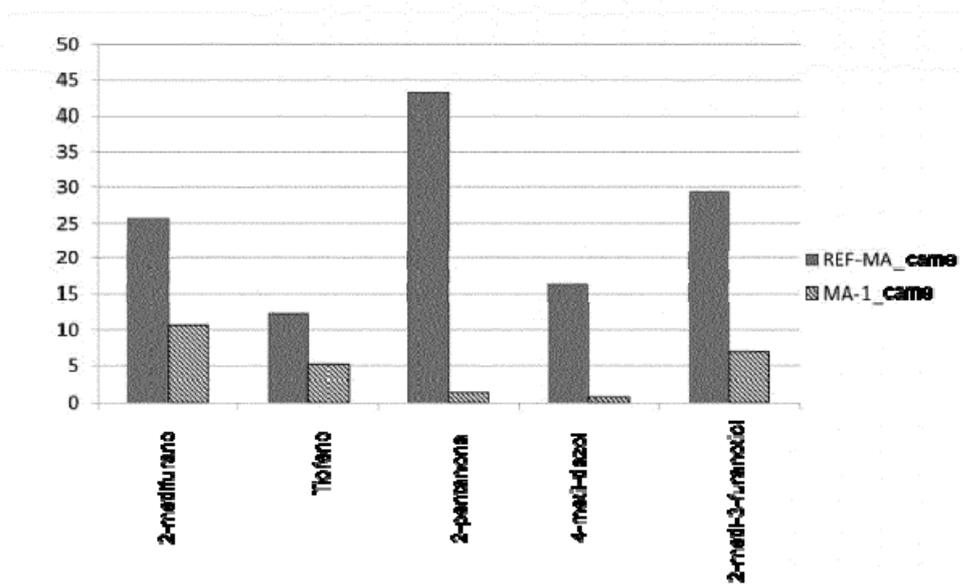


Fig. 8

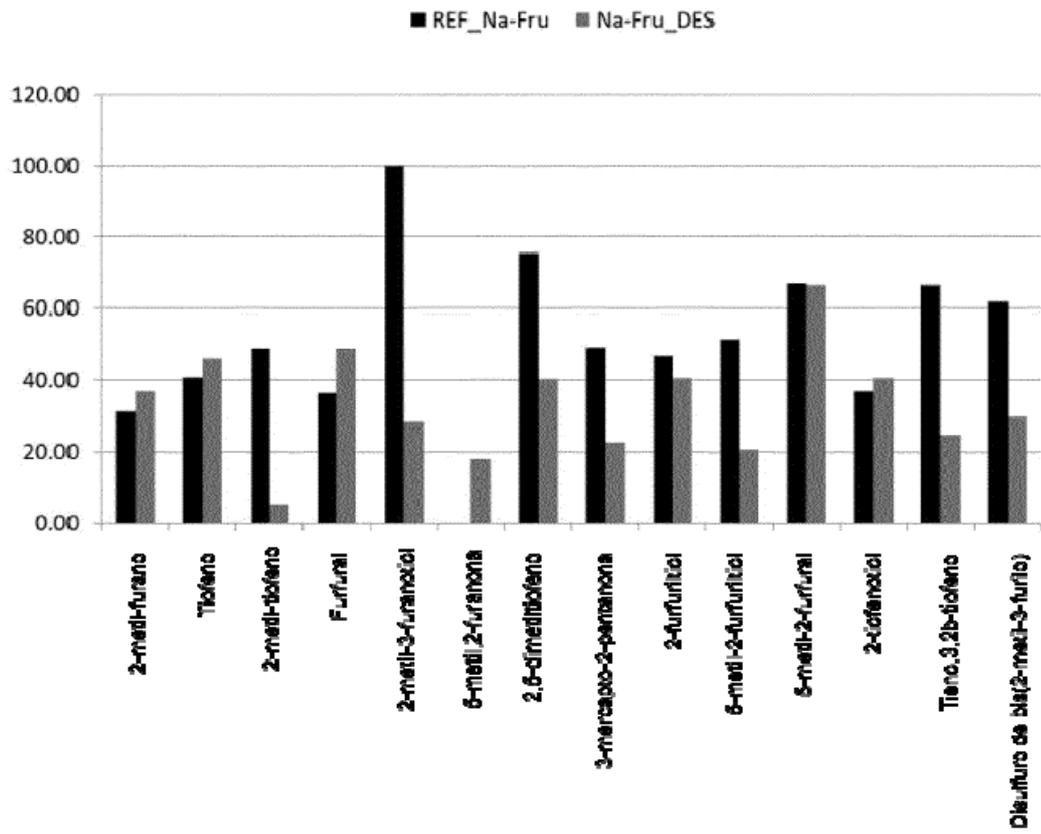


Fig. 9

