(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2005 004 613 T2** 2009.01.08

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 748 700 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2005 004 613.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB2005/001075**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **05 718 511.8**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/115160**
(86) PCT-Anmeldetag: **20.04.2005**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **08.12.2005**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.02.2007**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **30.01.2008**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.01.2009**

(51) Int Cl.[8]: ***A23G 1/00*** (2006.01)
C07B 63/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
0411556 **24.05.2004** **GB**

(73) Patentinhaber:
Natraceutical S.A., Valencia, ES

(74) Vertreter:
Schoppe, Zimmermann, Stöckeler & Zinkler, 82049 Pullach

(72) Erfinder:
PONS-ANDREU, Jose-Vicente, E-46930 Quart de Poblet, ES; CIENFUEGOS-JOVELLANOS, Elena, E-46930 Quart de Poblet, ES; IBARRA, Alvin, E-46930 Quart de Poblet, ES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LI, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KAKAOPOLYPHENOL-KONZENTRATS**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Prozesse zum Erhalten von Kakaoprodukten, die reich an Kakao-Polyphenolen sind, wobei die Ausgangsmaterialien unvergorene Kakaobohnen sind. Im Einzelnen offenbart die vorliegende Erfindung einen Prozess zum Herstellen von flüssigem und pulverisiertem Kakao-Polyphenol-Konzentrat aus unvergorenen Kakaobohnen.

[0002] Derzeit besteht ein großes Interesse an Kakao-Polyphenolen nicht nur auf Grund ihres Beitrags zum Geschmack, sondern auch auf Grund ihrer oxidationshemmenden Wirksamkeit und ihrer möglichen vorteilhaften Auswirkungen auf die Gesundheit. Der Gesamt-Polyphenolgehalt in frischen unvergorenen, entfetteten und getrockneten Kakaobohnen kann im Bereich zwischen 12 und 20 Gew.-% liegen. Die wichtigsten vorhandenen Polyphenolverbindungen sind monomerische Flavonoide wie z. B. (+)-Catechin, (–)-Epicatechin und oligomere Flavonoide wie beispielsweise Proanthocyanidine, von denen die Hälfte Dimere sind (B1–B8). Andere Verbindungen, die bisher identifiziert wurden, sind Quercetin und Quercetinglykoside, Quercitrin, Luteolin, Apigenin und Pcumar-, Kaffee-, Chlorogensäuren und andere.

[0003] Auf eine Gewinnung derselben aus Kakao wurde bereits bei US 6015913; EP 1026164 und EP 0906761 eingegangen.

[0004] Die Herstellung von Kakao beinhaltet eine Vergärung, während derer viele biochemische Reaktionen stattfinden, um die Komponenten und Vorstufen von Schokoladenfarbe und -geschmack zu entwickeln. Unter anderem verringern Vergärungsprozesse die Adstringenz, den Säuregrad und die Bitterkeit von Kakao.

[0005] Während des Vergärungsprozesses werden frische Kakaobohnen üblicherweise fünf Tage lang auf einen Haufen oder in einer Holzschachtel aufgehäuft. Die Vergärung kann in zwei Hauptstufen unterteilt werden, die anaerobe Vergärung und die aerobe Vergärung. Während der anaeroben Vergärung entstehen die Kakaogeschmack-Vorstufen. Zucker aus dem Fruchtfleisch wird in die reduzierenden Zucker, Fructose und Glucose, zerlegt, und Proteine werden in Peptide und freie Aminosäuren zerlegt. Diese Produkte bilden die Vorstufen für die Maillard-Reaktion, bei der der charakteristische Kakao- und Schokoladengeschmack während des Trocknens und Röstens der Bohnen entsteht. Die anaerobe Vergärung optimiert die Bedingungen für enzymatisches Bräunen, eine Reaktion, die mittels Polyphenoloxidase (PPO) ausgeführt wird. Normalerweise beginnt die aerobe Vergärung nach dem zweiten Tag der Vergärung. In dieser Stufe katalysiert PPO die Oxidation von Phenolen zu o-Chinonen, die hochreaktive Verbindungen sind. Nachdem sie gebildet wurden, durchlaufen o-Chinone eine spontane Polymerisation, um Verbindungen oder braune Pigmente (Melanine) mit hoher relativer Molekülmasse zu erzeugen. Diese Melanine können wiederum mit Aminosäuren und Proteinen reagieren, wodurch die braune Farbe verstärkt wird. Diese kondensierten Polymere mit hoher relativer Molekülmasse werden mit zunehmendem Polymerisationsgrad immer unlöslicher. Ferner weisen sie eine geringere Bioverfügbarkeit auf als ihre Vorstufen. Die Bedingungen während der aeroben Vergärung sind ideal für Reaktionen mit PPO, und die hohe Sauerstoffaufnahme während des Trocknens begünstigt die Vergärung zusätzlich.

[0006] Viele Studien konzentrieren sich darauf, eine PPO-Aktivität bei Lebensmitteln entweder zu hemmen oder zu verhindern. Über die Jahre wurden verschiedene Techniken entwickelt, um diese unerwünschten enzymatischen Aktivitäten zu unterbinden. Mehrere dieser Techniken können angewendet werden, um ein enzymatisches Bräunen zu verhindern. Beispielsweise beschreiben Kattenberg et al. in dem Dokument mit dem Titel „The manufacture of cocoa polyphenols as healthy supplements in food products" die Verwendung einer Mikrowellenerhitzung, um eine PPO-Aktivität bei unvergorenen Bohnen zu verhindern. Die Verwendung von Mikrowellen ist jedoch kostspielig, da eine spezialisierte Ausrüstung benötigt wird. Ferner ist es bei einer Verwendung einer Mikrowellenbehandlung schwierig, die Temperatur im Inneren der unvergorenen Bohnen zu steuern.

[0007] Unvergorene Kakaobohnen weisen weder dasselbe organoleptische Profil noch dasselbe Polyphenol-Profil auf wie vergorene Kakaobohnen. Unvergorene Bohnen haben einen sehr bitteren und adstringierenden Geschmack, der wenig erkennbaren Schokoladengeschmack aufweist.

[0008] Während der Kakaoverarbeitung hängt der in den ursprünglichen unvergorenen rohen Kakaobohnen vorliegende Gehalt an Flavonolen (Monomere) weitgehend von der auf die Ernte folgenden Handhabung und von Verarbeitungstechniken ab. Sowohl die Vergärungs- als auch Alkalischritte bei der Herstellung von Kakaopulver und Schokolade können den Monomergehalt stark verringern. Während der Vergärung wird die Gesamtanzahl von Phenolen im Kakao auf 30% ihres anfänglichen Wertes verringert, und (–)-Epicatechin, das Hauptsubstrat von Kakao-Polyphenoloxidase (PPO), wird bei einer proportionalen Erhöhung des Catechin-Ge-

halts um 90% reduziert.

[0009] Die Vergärungs- und Trocknungsprozesse verändern den Gehalt und die Zusammensetzung von Polyphenolverbindungen. Vergorene Kakaobohnen enthalten eine geringere Menge an Phenolen einer geringen relativen Molekülmasse und einen höheren Gehalt an kondensierten Polyphenolen. Kondensierte Polyphenole sind an Protein/Phenol-Wechselwirkungen beteiligt und können zu der geringen Verdaulichkeit und zu dem schlechten biologischen Wert von Phenolen und Kakaoproteinen beitragen.

[0010] Studien haben gezeigt, dass Kakao-Polyphenole die Widerstandsfähigkeit von LDL-C-Oxidation und Plasma-Antioxidans-Kapazität erhöhen, die Plättchenaktivität regulieren, die Stickoxidsynthese und Gefäßerweiterung erhöhen, die Eicosanoidsynthese regulieren, vor Peroxynitrit schützen und das Immunsystem regulieren.

[0011] Die Polyphenole, die in unserer Ernährung am häufigsten vorkommen, sind nicht unbedingt die nützlichsten, entweder weil sie aus dem Darm schlecht absorbiert und rasch eliminiert werden, oder weil ihre Metabolite eine geringe intrinsische Aktivität aufweisen. Monomere Flavonole werden besser absorbiert als polymerisierte Proanthocyanidine. Mehrere Studien zeigen, dass die Proanthocyanidine im Magen nicht absorbiert werden und ihre Wirkung somit auf den Darm beschränkt ist. Außerdem weisen monomere Flavonole wie z. B. Catechine und Epicatechine sowohl bei in vitro- als auch in vivo-Studien bezüglich Plasma eine stärkere Antioxidans-Akvitität auf.

[0012] Deshalb ist es offensichtlich, dass ein Bedarf an einem einfachen und wirtschaftlichen Prozess besteht, mittels dessen Polyphenole aus unvergorenen Kakaobohnen extrahiert werden können, bei denen die Polyphenole noch keiner Polymerisation unterzogen wurden, gemäß einer Katalysation durch das Polyphenol-Oxidase-Enzym.

[0013] Die vorliegende Erfindung liefert einen Prozess, bei dem Kakao-Polyphenol-Konzentrat gewonnen wird, wobei dieser Folgendes umfasst:

a) die Unterziehung unvergorener Kakaobohnen eines Blanchierschritts in Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 85–100°C für eine Zeitspanne im Bereich von 3 bis 15 Minuten, um unvergorene Kakaobohnen mit reduzierter Polyphenol-Oxidase-Aktivität zu erhalten;

b) die Trocknung der unvergorenen Kakaobohnen mit reduzierter Polyphenol-Oxidase-Aktivität bei einer Temperatur unter 85°C, um getrocknete, unvergorene Kakaobohnen mit einem Feuchtigkeitsgehalt von nicht mehr als 15% zu erhalten;

c) die Unterziehung der getrockneten, unvergorenen Kakaobohnen eines Reduzierungsschritts der Teilchengröße, um ein trockenes, unvergorenes Kakaobohnen-Zwischenprodukt zu erhalten, bei dem mindestens 99 Gew.-% des Zwischenproduktes eine Teilchengröße von weniger oder gleich 300 µm besitzt;

d) die Extraktion von Polyphenolen aus dem trockenen, unvergorenen Kakaobohnen-Zwischenprodukt, um ein Kakao-Polyphenol-Extrakt und extrahierte Feststoffe zu erhalten;

e) die Konzentration des Kakao-Polyphenol-Extrakts zur Erhaltung eines Kakao-Polyphenol-Konzentrats, bei dem die Konzentration der vorliegenden Polyphenole wenigstens 10 Gew.-% beträgt; und bei dem der Prozess weiterhin einen Entfettungsschritt enthält, der vor dem Schritt d) durchgeführt wird.

[0014] Dort, wo der Begriff unvergoren verwendet wird, bezieht er sich auf Kakaobohnen, die vor maximal fünf Stunden der Hülse entnommen wurden. Stärker bevorzugt wurden die Kakaobohnen vor weniger als zwei Stunden der Hülse entnommen. Die Vergärung ist ein Prozess, der auf natürlichem Wege stattfindet, nachdem Kakaobohnen bei warmen und feuchten Bedingungen der Hülse entnommen wurden. Da sie ein natürlicher Prozess ist, findet sie über eine relativ langsame Zeitskala statt, und somit ist eine Kakaobohne, die erst vor fünf Stunden der Hülse entnommen wurde, im Wesentlichen unvergoren. Aus kommerzieller Sicht ist es schwierig, eine Quelle derartiger Bohnen zu finden.

[0015] Bei einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung kann es vorzuziehen sein, vor dem Schritt a) einen Schritt einzufügen, um den unvergorenen Zustand der unvergorenen Kakaobohnen aufrechtzuerhalten. Ein solcher Schritt kann beispielsweise ein Eintauchen der unvergorenen Kakaobohnen in eine Lösung aus Wasser und Ascorbinsäure umfassen.

[0016] Die Einbeziehung des Schritts a), des Blanchierschrittes, ist wesentlich, um zu gewährleisten, dass eine minimale Polymerisation der Polyphenole erfolgt und somit der hohe Gehalt an monomeren Polyphenolen, die in den unvergorenen Kakaobohnen vorliegen, beibehalten wird. Der Blanchierschritt wird in Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 85 bis 100°C ausgeführt. Diese Temperatur gewährleistet, dass das Polyphe-

nol-Oxidase-Enzym denaturiert und somit desaktiviert wird. Der Blanchierschritt sollte eine Zeitspanne im Bereich von 3 bis 15 Minuten andauern. Falls die Dauer des Schrittes länger wäre, so könnten andere unerwünschte nicht-enzymatische Bräunungsreaktionen wie z. B. die Maillard-Reaktion auftreten.

[0017] Die Verwendung von Wasser bei dem Blanchierschritt ist nicht herkömmlich, da die übliche Praxis darin bestünde, zu vermeiden, die unvergorenen Kakaobohnen nass zu machen, und zwar aus dem Grund, dass jegliche zugefügte Feuchtigkeit in einem nachfolgenden Schritt wieder beseitigt werden muss. Die Anmelder stellten jedoch fest, dass die Einbeziehung eines Blanchierschritts unter Verwendung von Wasser ein vorteilhaftes Ergebnis liefert, bei dem ein hoher Anteil der in der ursprünglichen unvergorenen Kakaobohne vorliegenden Polyphenole wiedergewonnen wird.

[0018] Im Anschluss an Schritt a) werden die unvergorenen Kakaobohnen mit reduzierter Polyphenol-Oxidase-Aktivität getrocknet.

[0019] Der anfängliche Feuchtigkeitsgehalt einer frischen unvergorenen Bohne liegt zwischen 45 Gew.-% und 55 Gew.-%. Nach dem Trocknen sollte der abschließende Feuchtigkeitsgehalt weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, betragen.

[0020] Bei einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung werden die unvergorenen Kakaobohnen mit reduzierter Polyphenol-Oxidase-Aktivität in Gegenden, in denen das Wetter zur Erntezeit vergleichsweise trocken ist, in der Sonne getrocknet. Die Bohnen werden in einer etwa 100 mm starken Schicht während des Sonnenlichts auf Matten, in Schalen oder Terrassen ausgebreitet. Die Bohnen werden in Intervallen gerecht und aufgehäuft und bei Nacht oder bei Regen geschützt. Die Schalen können ganze Böden mit einem Dach oder auf Rädern sein, wie dies in Mittel- und Südamerika üblich ist. Diese werden bei Nacht über den Boden zurückgeschoben, so dass mehrere übereinander unter einem Dach untergebracht werden können, um Platz zu sparen. In Westafrika werden die Bohnen auf einer beliebigen geeigneten horizontalen Oberfläche (d. h. einer Konzentratterrasse oder auf einer Polyethylenlage) ausgebreitet. Das bevorzugte Verfahren, das in Ghana üblich ist, besteht darin, die Bohnen auf aus gespaltenem Bambus hergestellten Matten auszubreiten, die anschließend auf niedrige Holzrahmen platziert werden. Die Matten können zusammengerollt werden, um die Bohnen zu schützen, wenn es regnet. Dieses Verfahren weist insofern mehrere Vorteile auf, als es einfacher ist, die Bohnen zu sortieren, um fehlerhafte Bohnen und Fremdstoffe zu entfernen. Außerdem besteht im Vergleich zu Bohnen, die in Bodennähe getrocknet werden, ein geringeres Verunreinigungsrisiko. Üblicherweise dauert es bei sonnigem Wetter etwa eine Woche, um die Bohnen auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 7 bis 8 Gew.-% zu trocknen, der benötigt wird, um Schimmel während der Lagerung zu verhindern.

[0021] Alternativ können die unvergorenen Kakaobohnen mit reduzierter Polyphenol-Oxidase-Aktivität bei Schritt b) unter Verwendung von Hochtemperaturtrocknern (d. h. intermittierenden Trocknern, Chargeninternumwälzungstrocknern, Mischstromtrocknern, Querstromtrocknern), Belüftungsanlagen, einer Kombination von Hochtemperaturtrocknern und Belüftungsanlagen, gewerblichen Korntrocknern (wie Malztrocknern), Wirbelschichttrocknern, Kontakttrocknern bei Normaldruck oder unter Vakuum (d. h. Vakuumschale, Vakuumband, Dünnfilm, Trommel, Drehcharge, horizontal gerührt, indirekt drehend vertikal gerührt) oder dielektrischen Trocknern (d. h. Funkfrequenz und Mikrowelle) getrocknet werden.

[0022] Bei Schritt b) sollte die Temperatur in der Bohne 85°C nicht übersteigen und sollte vorzugsweise weniger als 70°C, stärker bevorzugt weniger als 50°C, betragen. Der Grund hierfür besteht darin, dass eine Polymerisation von Kakao-Polyphenol bei Temperaturen oberhalb von 70°C erfolgt. Deshalb ist es notwendig, während des Trocknungsprozesses niedrige Temperaturen aufrechtzuerhalten. Wenn dielektrische Trockner verwendet werden, muss eine geeignete Frequenz ausgewählt werden, um eine Polymerisation zu vermeiden. Beispielsweise eignen sich bei Funkfrequenztrocknern Frequenzen zwischen 15 und 35 MHz, und im Fall von Mikrowellentrocknern können Frequenzen zwischen 900 und 2.300 MHz verwendet werden.

[0023] Bei den in Schritt b) erhaltenen getrockneten unvergorenen Kakaobohnen wird ein großer Anteil des anfänglichen Polyphenolgehalts beibehalten. Dies ist sowohl auf eine PPO-Desaktivierung als auch auf sanfte Bedingungen zurückzuführen, die sowohl einen Abbau als auch eine Polymerisation der Polyphenole unterbinden. Die Hauptcharakteristik dieser getrockneten unvergorenen Kakaobohnen ist ihre intensive violette Farbe, die die Stabilisierung des Polyphenols widerspiegelt.

[0024] Der Polyphenolgehalt in den Proben kann unter Verwendung eines von mehreren Verfahren gemessen werden. Das üblichste verwendete Verfahren ist das Folin-Ciocalteau-Verfahren, das das Ergebnis in Gew.-% angibt (Singleton et al., 1999). Außerdem können andere Methodologien zur Identifizierung und Quan-

tifizierung des Polyphenolprofils verwendet werden, beispielsweise Hochdruckflüssigchromatographie-Systeme (HPLC-Systeme, HPLC = high pressure liquid chromatography) und Massenspektrometer, LC-MS, mit UV-Erfassung gekoppelte HPLC, Extraktion mit überkritischen Fluiden (SFE = supercritical fluid extraktion), HPLC unter Verwendung einer doppelten prozessgekoppelten Erfassung mittels Diodenarrayspektrophotometrie, Massenspektroskopie (HPLC-DAS-MS) und ferner LC-NMR.

[0025] Optional können die bei Schritt b) erhaltenen getrockneten unvergorenen Kakaobohnen anschließend gespalten werden. Ferner kann ein Ausscheidungsprozess auf die getrocknete Bohne angewendet werden, um die Schalen zu trennen. Dies liefert zwei Produkte, eines mit Schalengehalt und das andere ohne die Schale. Die Technologie für diese Prozesse steht derzeit in der Kakaopulverindustrie zur Verfügung. Der Polyphenolgehalt in dem Produkt ohne Schale, d. h. in den getrockneten unvergorenen Kakaostücken mit Schale, liegt im Bereich zwischen 3 und 10 Gew.-%, und der Polyphenolgehalt in dem Produkt ohne Schale, d. h. in den getrockneten unvergorenen Kakaostücken mit Schale, liegt im Bereich zwischen 4 und 11 Gew.-%.

[0026] Nach dem Schritt b) werden die erhaltenen trockenen unvergorenen Kakaobohnen einem Teilchenreduzierungsschritt c) unterzogen. Die Einbeziehung des Reduzierungsschrittes der Teilchengröße ist notwendig, um die Polyphenolextraktion in dem späteren Extraktionsschritt d) zu begünstigen. Im Anschluss an Schritt c) weisen zumindest 99 Gew.-% des hergestellten trockenen unvergorenen Kakaobohnen-Zwischenprodukts eine Partikelgröße von weniger als oder gleich 300 µm, vorzugsweise weniger als 100 µm, stärker bevorzugt weniger als 80 µm, beispielsweise 40 µm, auf.

[0027] Bei einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung, bei dem die trockenen unvergorenen Kakaobohnen des Schrittes b) vor dem Schritt c) nicht entfettet wurden, ist es vorzuziehen, dass Schritt c) die Verwendung einer kryogenen Mühle einsetzt.

[0028] Kryogene Mühlen sind insofern einzigartig, als andere Mühlen durch den Fettgehalt der getrockneten unvergorenen Kakaobohnen blockiert würden, wenn die Temperatur die des Schmelzpunktes des Fettes übersteigt. Kakao enthält üblicherweise zwischen 50 und 55% Fett, je nach der Sorte und Art des Kakao. Dieses gemeinhin als Kakaobutter bekannte Fett weist einen Schmelzpunkt zwischen 30 und 37°C auf. Aktuelle Mahltechnologien operieren in diesem Temperaturbereich, wobei sie das Produkt in der Maschine schmelzen und den Betrieb extrem schwierig machen. Stickstoff oder Kohlensäureflüssigkeit kann als Kühlmittel verwendet werden, um die Temperatur des Mahlprozesses zu senken. Die geeignete Temperatur zum Mahlen ganzer Bohnen sollte weniger als 0°C, vorzugsweise weniger als –5°C, stärker bevorzugt weniger als –10°C, beispielsweise –15°C, betragen. Bei diesem Schritt kann eine aktuelle kommerzielle kryogene Mühle verwendet werden. Jedoch gibt es mehrere Arten von Mühlen, die mit einem vorausgehenden kryogenen Schritt angepasst werden können, beispielsweise Stiftmühlen, Messermühlen, Klassifikations-Abscheidermühlen, Hammermühlen und sonstige. Andere Vorteile der kryogenen Mühle bestehen darin, dass die niedrige Temperatur die Stabilität der Polyphenole beibehält und ferner eine Oxidation durch Verwendung einer inerten Atmosphäre vermeidet. Diese positiven Effekte gelten nicht nur für die Polyphenole, sondern auch für das Fett, das bezüglich der hohen Temperatur und Sauerstoff sehr empfindlich ist. Der Gesamtpolyphenolgehalt des erzeugten getrockneten unvergorenen Kakaobohnen-Zwischenprodukts liegt im Bereich zwischen 4 und 11 Gew.-%.

[0029] Dort, wo vor dem Schritt c) der Entfettungsschritt eingefügt wurde, ist es vorzuziehen, dass der Partikelreduzierungsschritt die Verwendung eines Mühlenabscheiders beinhaltet. Es gibt auch andere Mahlsysteme, die zur Verwendung geeignet sind, beispielsweise Stiftmühlen. Eine abschließende Klassifizierungsstufe kann ebenfalls in diesem Schritt enthalten sein, um ein getrocknetes unvergorenes Kakaobohnen-Zwischenprodukt zu liefern, bei dem zumindest 99 Gew.-% eine Partikelgröße von weniger als 120 µm aufweisen. Wenn ein Mühlenabscheider verwendet wird, wird die abschließende Partikelgröße dadurch erzielt, dass die Abscheidergeschwindigkeit und der Zuführungsfluss eingestellt werden. Bei diesem Ausführungsbeispiel liegt der Gesamtpolyphenolgehalt des Produktes aus Schritt c) im Bereich zwischen 5 und 23 Gew.-%.

[0030] Der Prozess der vorliegenden Erfindung umfasst einen Entfettungsschritt, bei dem Fett aus der unvergorenen Kakaobohne entfernt wird. Die Stufe, auf der dieser Entfettungsschritt enthalten ist, kann variiert werden, muss jedoch auf einer vor dem Extraktionsschritt d) erfolgenden Stufe durchgeführt werden. Bei einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung wird der Entfettungsschritt nach dem Schritt b), jedoch vor dem Schritt c) durchgeführt. Bei diesem Ausführungsbeispiel setzt Schritt c) dann vorzugsweise die Verwendung eines Mühlenabscheiders ein. Alternativ wird der Entfettungsschritt bei einem weiteren Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung nach dem Schritt c), jedoch vor dem Schritt d) durchgeführt. In beiden dieser Fälle können mehrere Technologien verwendet werden, um den Fettgehalt der getrockneten unvergorenen Kakaobohnen zu reduzieren, beispielsweise Pressen, Lösungsmittelextraktion oder Extraktion mit überkritischen

Fluiden.

[0031] Bei einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung beinhaltet der Entfettungsschritt ein Pressen der getrockneten unvergorenen Kakaobohnen oder des getrockneten unvergorenen Zwischenprodukts unter Verwendung entweder einer Expeller- oder einer Schraubenpresse. Vorzugsweise wird ein Expellerpressen bei Drücken bis zu 50 MPa verwendet. Das resultierende entfettete Produkt weist anschließend einen Fettgehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% auf. Der Entfettungsprozess liefert einen Presskuchen und Fett, das anschließend entfernt wird.

[0032] Ein Beispiel eines Expellers besteht aus einer Schraube (oder Schnecke), die sich in einem zylindrischen Kasten (Walze) dreht. Das zu pressende Material wird zwischen die Schraube und die Walze eingespeist und angetrieben, indem die Schraube in einer zu der Achse parallelen Richtung gedreht wird. Die Konfiguration der Schraube und ihrer Welle ist derart, dass das Material zunehmend zusammengepresst wird, während es sich weiter auf das Austragsende des Zylinders zu bewegen. Der allmählich zunehmende Druck setzt das Öl frei, das durch die Schlitze, die an dem Umfang der Walze vorgesehen sind, aus der Presse herausfließt, während sich der Presskuchen weiterhin in die Richtung der Welle und auf ein in dem anderen äußersten Ende der Maschine installiertes Austragstor zu bewegt. Expellerpressen werden üblicherweise in der Ölsaatindustrie verwendet. Der Hauptvorteil der Expellerpresse besteht darin, dass beispielsweise eine größere Menge an Fett entfernt werden kann, wodurch der Fettgehalt des Presskuchens auf etwa 8 bis 9 Gew.-% reduziert wird.

[0033] Die Temperatur bei dem Pressvorgang muss geringer sein als 85°C, vorzugsweise zwischen 60 und 75°C. Der Fettgehalt in den erhaltenen entfetteten Zwischenprodukten ist geringer als 20 Gew.-% und vorzugsweise geringer als 15 Gew.-%, beispielsweise 10 Gew.-%. Der Gesamtpolyphenolgehalt in diesen entfetteten Zwischenprodukten liegt zwischen 5 und 15 Gew.-%.

[0034] Alternativ kann eine Lösungsmittelextraktion verwendet werden, um den Fettgehalt zu reduzieren. Diese Prozedur kann direkt auf die getrockneten unvergorenen Kakaobohnen-Zwischenprodukte oder auf die entfetteten Zwischenprodukte, die durch Pressen der bei den Schritten b) oder c) erhaltenen Produkte erhalten werden, angewendet werden. Vorzugsweise wird die Lösungsmittelextraktion auf das entfettete Zwischenprodukt angewendet, das durch ein Pressen der bei den Schritten b) oder c) erhaltenen Produkte erhalten wird. Hexan, Diethylether, Ethylacetat oder andere unpolare Lösungsmittel, die zur Verwendung in der Lebensmittelindustrie geeignet sind, können als Lösungsmittel zum Extrahieren des Fetts verwendet werden. Hexan ist besonders bevorzugt. Der abschließende Fettgehalt nach der Lösungsmittelextraktion sollte weniger als 10 Gew.-%, weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, beispielsweise 0,5 Gew.-%, betragen. Der Gehalt an Gesamtpolyphenolen nach der Lösungsmittelextraktion liegt im Bereich zwischen 9 und 23 Gew.-%. Nach der Lösungsmittelextraktion muss das restliche Lösungsmittel entfernt werden.

[0035] Statt ein organisches Lösungsmittel zur Extraktion von Kakaofett zu verwenden, kann bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung überkritisches CO_2 und/oder ein anderes überkritisches Gas wie z. B. Butan oder Propan verwendet werden. Obwohl dieser Prozess teuer ist, vermeidet er die Probleme von Lösungsmittelrückständen in dem Pulver und der Abfallentsorgung. Der Vorteil einer Verwendung von überkritischem CO_2 gegenüber organischen Lösungsmitteln bei der Lebensmittelverarbeitung besteht darin, dass es in dem Endprodukt keine Rückstände hinterlässt und die Polyphenole in dem Produkt nicht thermisch schädigt. Der abschließende Fettgehalt nach einer Extraktion mit überkritischem CO_2 sollte weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% und stärker bevorzugt weniger als 2 Gew.-%, betragen.

[0036] Ein wesentlicher Schritt des Prozesses der vorliegenden Erfindung ist eine Extraktion der in der Natur vorkommenden Polyphenole aus dem trockenen unvergorenen Kakaobohnen-Zwischenprodukt aus Schritt c).

[0037] Die Polyphenole werden vorzugsweise mittels einer Fest-Flüssig-Extraktion unter Verwendung eines Lösungsmittels aus dem trockenen unvergorenen Kakaobohnen-Zwischenprodukt extrahiert. Das erhaltene Produkt ist ein Kakao-Polyphenol-Extrakt.

[0038] Zum Extrahieren der Kakao-Polyphenole können mehrere Arten von Lösungsmitteln verwendet werden, vorzugsweise polare Lösungsmittel, die zum menschlichen Verzehr bestimmt sind und durch den Codex Alimentarius genehmigt sind. Stärker bevorzugt ist die Verwendung von Wasser, Ethanol oder einer Mischung aus beiden.

[0039] Das Verhältnis von trockenem unvergorenem Kakaobohnen-Zwischenprodukt zu Lösungsmittelne-

benprodukten/Lösungsmittel kann im Bereich von 1:5 bis 1:30, bezogen auf das Gewicht, liegen, beispielsweise 1/10 Masseanteil. Die Extraktionstemperatur beträgt vorzugsweise weniger als 75°C, beispielsweise zwischen 20 und 70°C, um eine Polymerisation und eine Oxidation von Polyphenolen während des Prozesses zu vermeiden. Bei der Extraktion muss die Mischung aus Nebenprodukten und Lösungsmitteln durchgemischt werden. Der Extraktionsschritt wird in einem Reaktor durchgeführt. Diesbezüglich muss eine für die Lebensmittelindustrie gedachte geeignete Ausrüstung verwendet werden, beispielsweise ein aus Edelstahl bestehender 316L-Reaktor oder sogar ein aus Edelstahl bestehender 304L-Reaktor.

[0040] Der Prozess der vorliegenden Erfindung kann eine vorausgehende Löslichmachung der Nebenprodukte zum Extrahieren der Polyphenole aus den löslichen Medien umfassen.

[0041] Die erforderliche Extraktionszeit variiert in Abhängigkeit von der Effizienz des Prozesses. Eine geeignete Zeit für einen Extraktionsschritt beträgt beispielsweise mehr als eine Stunde, beispielsweise zwischen zwei und fünf Stunden. Wo dies möglich ist, ist es besser, Mehrfach-Chargen-Extraktionen zum Extrahieren von Polyphenolen aus derselben Probe zu verwenden. Beispielsweise kann bei einem Schritt eine Probe extrahiert werden, und dann werden die Flüssigkeit (die reich an Polyphenolen ist) und die extrahierten Feststoffe mittels Zentrifugierung oder Filtration getrennt. Der Feuchtigkeitsgehalt in dem verbrauchten Feststoff liegt üblicherweise zwischen 55 und 70 Gew.-%. Optional kann dieser Vorgang bei denselben Bedingungen, wie sie zuvor beschrieben wurden, mit den extrahierten Feststoffen drei oder vier weitere Male wiederholt werden, je nach der gewünschten Extraktionsausbeute. Vorzugsweise werden nicht mehr als vier Extraktionen durchgeführt, da die Erhöhung des Prozentsatzes der Ausbeute durch die Kosten nicht gerechtfertigt ist.

[0042] Bei einem weiteren Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung beinhaltet die Fest-Flüssig-Trennung eine Zentrifugierung. Es sollte eine geeignete Zentrifugierungsausrüstung, beispielsweise ein Dekanter, zum Trennen des restlichen Öls und Wassers in dem trockenen unvergorenen Kakaobohnen-Zwischenprodukt verwendet werden. Industrielle Dekanter sind auf dem Markt erhältlich. Der Zentrifugierungsschritt erzeugt allgemein mehr als 1 Gew.-% eines löslichen Extrakts, vorzugsweise mehr als 3 Gew.-%, stärker bevorzugt mehr als 5 Gew.-%.

[0043] Als weitere Alternative kann Schritt d) die Verwendung einer Filtration mit Edelstahlpapier oder einem Zellulosefilter einsetzen, das eine Apertur im Bereich von 10 bis 150 µm, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 30 µm, aufweist. Geeignete Filter sind Filter vom Nutcha-Typ, die von Bachiller S. A. (Spanien) erhältlich sind.

[0044] Der Gehalt an Polyphenolen in dem erhaltenen Kakao-Polyphenol-Extrakt liegt im Bereich zwischen 10 und 30 Gew.-%, beispielsweise 25 Gew.-%. Das erhaltene Kakao-Polyphenol-Extrakt liegt in flüssiger Form vor.

[0045] Bei einem weiteren Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung kann bei einem zweiten Extraktionsschritt eine Zentrifugierung oder optionale Mikrofiltrierung (MF) verwendet werden, um weitere aufgelöste Feststoffe aus dem bei dem oben erläuterten Extraktionsschritt erhaltenen Kakao-Polyphenol-Extrakt zu beseitigen. Um dies zu erzielen, wird eine Zentrifugierung bevorzugt.

[0046] Eine Zentrifugierung mittels eines Dekanters beruht auf der Trennung zweier Materialien, wobei die Antriebsmechanismen auf einen Unterschied der spezifischen Dichte der zwei Materialien und eine aus einer Änderung der Winkelgeschwindigkeit abgeleiteten ausgeübten Kraft zurückzuführen sind. Scheibenzentrifugen arbeiten bei bis zu 10.000 G. Mit dieser Technologie kann der aufgelöste Feststoff mit einer Partikelgröße von mehr als 0,45 µm aus dem Kakao-Polyphenol-Extrakt entfernt werden. Diese Art von Zentrifugen sind auch als Klarifikatoren oder Deslunger bekannt. Derartige Zentrifugen sind im Handel erhältlich (d. h. Westfalia Separator Inc., Alfa Laval Inc.).

[0047] Eine Mikrofiltrierung kann sowohl als Querstromtrennungsprozess als auch als herkömmliche Endfiltration durchgeführt werden. Vorzugsweise wird bei der vorliegenden Erfindung Mikrofiltrierung unter Verwendung des Querstromprinzips verwendet. Bei diesem Verfahren sind Feststoffe, Bakterien und Fettkügelchen normalerweise die einzigen Substanzen, die nicht durchgelassen werden. Eine Mikrofiltrierung arbeitet üblicherweise bei Drücken unterhalb von 207 kPa (30 psi).

[0048] Es gibt mehrere Arten von Membranen, die zum Klären des bei Schritt d) erhaltenen Kakao-Polyphenol-Extrakts mittels Mikrofiltration verwendet werden können. Beispielsweise können Metallmembranen verwendet werden. Diese Membranen weisen eine stabile poröse Matrix auf, werden komprimiert und gesintert. Vorzugsweise müssen die Membranen eine präzise Blasenpunktsteuerung, mittels ASTM-E-128 festgelegte

Porengröße, einheitliche Permeabilität, einheitliche Porosität, hohe Effizienz, einen bidirektionalen Fluss aufweisen und sollten aus 316L-Edelstahl, -Nickel, -Incomel, -Hastelloy und -Titan hergestellt sein. Derartige Membranen sind im Handel unter anderem von Grauer Technologies (d. h. Scepter) und Atech Innovations GmbH erhältlich.

[0049] Eine andere Art von Membran, die zur Mikrofiltrierung verwendet werden kann, sind keramische Membranen. Keramische Membranen sind röhrenförmig und weisen mehrere Kanäle auf. Sie sind üblicherweise aus reinem α-AL_2O_3 und einer porösen Membranschicht aus α-AL_2O_3, TiO_2 oder ZrO_2 hergestellt. Derartige Membranen sind chemisch stabil (pH 0 bis 14 bei einer Verwendung von organischen Lösungsmitteln), thermisch stabil (> 100°C Sterilisation mittels Dampf), mechanisch stabil und chemisch inert. Beispiele dieser Art von Membranen sind die von Atech Innovations GmbH, Pall Corporation (d. h. Membralox) erzeugten und andere.

[0050] Polymere Membranen können ebenfalls bei der Mikrofiltrierung verwendet werden. Derartige Membranen sind üblicherweise aus Polypropylen, Polyvinilyden, Fluorid, Polytetrafluorethylen und Polyacrilonitryl hergestellt. Geeignete Membranen umfassen diejenigen, die von Koch (d. h. MFK-618, MFK-601), Alfa Laval hergestellt werden, und andere.

[0051] Das bei Schritt d) erzeugte Kakao-Polyphenol-Extrakt enthält einen sehr hohen Anteil der Polyphenole, die bei der unvergorenen Kakaobohne vorlagen, beispielsweise mindestens 80%. Jedoch ist das Extrakt stark verdünnt. Deshalb ist es notwendig, in den Prozess der vorliegenden Erfindung einen Konzentrationsschritt (Schritt e)) einzubauen. Der Zweck eines Einbauens dieses Schrittes besteht darin, jegliche überschüssige Flüssigkeit oder jegliches überschüssige Lösungsmittel zu entfernen, um ein Kakao-Polyphenol-Konzentrat zu erhalten.

[0052] Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung wird das Kakao-Polyphenol-Extrakt unter Verwendung einer Ultrafiltrierung konzentriert. Ultrafiltrierung (UF) wird dazu verwendet, die größten Moleküle aus dem Kakao-Polyphenol-Extrakt abzuscheiden. UF beinhaltet eine Verwendung großporiger Membranen und eines ziemlich niedrigen Drucks. Salze, Zucker, organische Säuren, kleinere Peptide und Polyphenole werden durchgelassen, wohingegen Proteine, Fett und Polysaccharide zurückgewiesen werden. Für diese Alternative kann eine UF verwendet werden. Dieses System sollte in der Lage sein, Moleküle, die größer sind als 10.000 Dalton (d. h. einen Membrandurchmesser zwischen 0,05 und 0,1 μm), abzuscheiden.

[0053] UF-Membranen sind unter anderem üblicherweise aus Keramikerzeugnissen, Zelluloseerzeugnissen, Polysulfon und Polyvinylidenfluorid hergestellt. Beispielsweise sind röhrenförmige, Hohlfaser-, Platten- und Spiralmembranen im Handel erhältlich. Beispiele derartiger Membranen sind diejenigen, die von Koch Inc. (d. h. HFM-116/100, HFM-180/513, HFK-618), Alfa Laval Inc., Inge AG Inc. (d. h. Dizzer-Serie) geliefert werden, und andere. Derartige Membranen arbeiten bei einem Druckbereich zwischen 70 und 700 kPa (20 bis 100 psi).

[0054] Bei der bei der vorliegenden Erfindung beschriebenen UF gelangen praktisch Polyphenole durch die Membran hindurch, und lediglich ein geringer Anteil bleibt in dem Retentat zurück. Der Verlust von Polyphenolen in dem Retentat sollte nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, in Bezug auf die gesamten aufgelösten Feststoffe in dem Kakao-Polyphenol-Extrakt oder klaren Kakao-Polyphenol-Extrakt betragen.

[0055] Nach dem UF-Vorgang sollte die Konzentration an Polyphenolen in den gesamten aufgelösten Feststoffen des Permeats auf 30 Gew.-% angestiegen sein und vorzugsweise mehr als 40 Gew.-%, beispielsweise 45 Gew.-%, betragen.

[0056] Optional kann das bei dem vorherigen UF-Schritt erhaltene Permeat durch eine sehr dünne Nanofiltrierungsmembran (NF-Membran) geleitet werden, um die aufgelösten Mineralien aus der Lösung zu eliminieren. NF ermöglicht auch eine Konzentrierung der Lösung, indem Wasser eliminiert wird. NF ist kein so feiner Trennungsprozess wie Umkehrosmose (RO – reverse osmosis) und verwendet Membranen, die etwas offener sind. Jedoch können bei diesem Schritt auch Membranen verwendet werden, die für RO bestimmt sind. NF ermöglicht, dass kleine Ionen hindurchgelangen, während größere Ionen und die meisten anorganischen Komponenten, je nach der Größe und Form des Moleküls, zurückgewiesen werden. Bei der vorliegenden Erfindung weist die verwendete NF vorzugsweise eine Grenze der relativen Molekülmasse von mehr als 50 Dalton auf.

[0057] NF-Membranen werden üblicherweise aus Dünnfilm-Verbundstoff und Zelluloseerzeugnissen herge-

stellt. NF-Membranen können Hohlfaser- oder Spiralmembranen sein. Beispiele dieser Art von Membranen sind diejenigen, die von Koch Inc. (d. h. TFC-RO, TFC-S, TFC-SR3, SelFRO-Serie), PCI Membrance Systems Inc. (d. h. B1-Modul, C10-Modul, AFC99), Alfa Laval Inc. geliefert werden, und andere. Die für NF verwendeten Membranen arbeiten in einem Bereich zwischen 0,001 und 0,01 µm. Die bei der vorliegenden Erfindung beschriebene NF arbeitet zwischen 2.000 und 5.000 kPa (300 bis 700 psi).

[0058] Bei der beschriebenen NF werden praktisch alle Polyphenole in dem Retentat zurückgehalten. Der Verlust an Polyphenolen aus dem Retentat sollte nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamten aufgelösten Feststoffe, die in dem nach dem UF-Schritt erhaltenen Permeat vorliegen, betragen.

[0059] Nach dem NF-Vorgang liegt die Konzentration an Polyphenolen in den gesamten aufgelösten Feststoffen des Retentats im Bereich bis zu 45 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 50 Gew.-%, beispielsweise 55 Gew.-%.

[0060] Bei dem NF-Vorgang ist wichtig, dass Wasser beseitigt wird. Deshalb sind die gesamten gelösten Feststoffe in dem Retentat höher als bei dem anfänglichen UF-Permeat. Die gesamten gelösten Feststoffe in dem Permeat liegen vorzugsweise bei mehr als 5 Gew.-%, stärker bevorzugt bei mehr als 10 Gew.-%, beispielsweise sogar 20 Gew.-%.

[0061] Eine alternative Art und Weise, das Kakao-Polyphenol-Extrakt des Schritts d) zu konzentrieren, besteht darin, Vakuumaufdampfung zu verwenden. Dort, wo dieses Verfahren verwendet wird, wird ein Vakuumtrocknersystem eingesetzt. Dieses Verfahren kann weiterhin auch dazu verwendet werden, das UF-Permeat oder das NF-Retentat zu konzentrieren, wo diese Schritte eingebaut wurden.

[0062] Es gibt mehrere Arten von industriellen Vakuumtrocknern, die auf dem Markt erhältlich sind und die zum Konzentrieren des Kakao-Polyphenol-Extrakts geeignet sind, z. B. Horizontaltrockner oder Vertikaltrockner. Vorzugsweise sollte der Prozess bei einer Temperatur von weniger als 70°C, stärker bevorzugt weniger als 60°C, beispielsweise 40°C, durchgeführt werden. Der Arbeitsdruck zum Beseitigen von Wasser als Lösungsmittel sollte weniger als 30 kPa (300 mbar), vorzugsweise weniger als 20 kPa (200 mbar), betragen.

[0063] Nach dem Beseitigen des Lösungsmittels wird ein Produkt mit mehr als 15 Gew.-% löslichen Feststoffen erhalten, vorzugsweise mit mehr als 25 Gew.-% Feststoffen, beispielsweise zwischen 45 und 65 Gew.-% Feststoffen. Der gesamte Kakao-Polyphenol-Gehalt in dem erhaltenen Kakaobohnen-Konzentrat stellt üblicherweise zumindest 10 Gew.-%, stärker bevorzugt zumindest 30 Gew.-%, der gesamten löslichen Feststoffe dar.

[0064] Das bei Schritt e) erhaltene Kakao-Polyphenol-Konzentrat liegt in einer flüssigen Form vor. Bei manchen Anwendungen kann bevorzugt sein, dass das Kakao-Polyphenol-Konzentrat in Pulverform vorliegt. Somit kann der Prozess der vorliegenden Erfindung optional einen abschließenden Trocknungsschritt umfassen, um ein pulverisiertes Kakao-Polyphenol-Konzentrat zu liefern. Das erhaltene Pulver weist vorzugsweise einen abschließenden Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 6 Gew.-%, stärker bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, auf.

[0065] Geeignete Trocknungsvorrichtungen umfassen einen Wannen-Vakuumtrockner und einen Sprühtrockner. Dort, wo ein Wannenvakuumtrockner verwendet wird, werden nach dem Trocknen harte Blöcke erhalten.

[0066] Vorzugsweise sollten diese Blöcke vor dem Mahlen einem Schleifen unterzogen werden, um die Partikelgröße zum Herstellen eines Pulvers zu verringern. Zum Schleifen kann eine Mühle vom Hammer- oder Messertyp verwendet werden. Was das Mahlen betrifft, kann eine Hammermühle, eine Stiftmühle, eine Klassifikations-Abscheidermühle oder eine Kombination von Mühlen verwendet werden. Die abschließende Partikelgrößenverteilung ist derart, dass 99 Vol.-% eine Partikelgröße von weniger als oder gleich 300 µm, vorzugsweise 200 µm, stärker bevorzugt 100 µm, beispielsweise 75 µm, aufweisen.

[0067] Wenn ein Sprühtrockner verwendet wird, können mehrere Stabilisatoren als Träger bei dem Trocknungsprozess verwendet werden, beispielsweise Guaran. Das abschließende Pulver sollte vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% Stabilisatoren, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%, enthalten.

[0068] Die Kakao-Polyphenol-Gesamtkonzentration in dem abschließenden Pulver beträgt zumindest 10 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 15 Gew.-%. Vorzugsweise gehen bei dem Trocknungs- und Partikelgrößen-Reduzierungsschritt nicht mehr als 5 Gew.-% des Gesamtpolyphenolgehalts verloren.

Figuren

[0069] Fig. 1 zeigt eine graphische Darstellung von Beispielen der Schritte a) bis c);

[0070] Fig. 2 zeigt eine graphische Darstellung der Schritte d) und e);

[0071] Fig. 3 zeigt die Ergebnisse einer statistischen Studie über die notwenige Zeitdauer und Temperatur des Blanchierschritts a). Das gezeigte Ergebnis ist eine 3D-Oberflächendarstellung der geschätzten Bedingungen.

[0072] Fig. 4 zeigt die weiteren Ergebnisse der beim Untersuchen des Schrittes a) durchgeführten statistischen Studie.

[0073] Fig. 5 ist eine Oberflächenkonturdarstellung der Ergebnisse, die aus der statistischen Untersuchung der Bedingungen für den Schritt a) erhalten wurden.

[0074] Die vorliegende Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

[0075] Die enzymatische Bräunungsreaktion führt zu der Dunkelfärbung von Nahrungsmittelprodukten, die reich an Phenolverbindungen sind, während ihres Transports, ihrer Lagerung und ihrer Verarbeitung. Diese unerwünschten Reaktionen bei Lebensmittelprodukten führen zu Substanzen, die für unangenehme Gerüche und Geschmäcker verantwortlich sind.

[0076] Das Ziel bestand darin, die Polyphenoloxidase durch Erhitzen, speziell durch eine Wärmebehandlung in Wasser (Blanchieren) zu desaktivieren und die Bedingungen der Desaktivierung (Zeit/Temperatur-Beziehung) bezüglich der Steuerung der anhand der Farbveränderung (sensorische Farbanalyse) gemessenen enzymatischen Bräunungsreaktion zu untersuchen.

[0077] Es wurden neun Versuche bei drei verschiedenen Kombinationen bezüglich Zeit und Temperatur durchgeführt.

[0078] Temperaturen = 75, 85 und 95°C; Zeit = 5, 10 und 15 Minuten. 1% Catecol wurde als Reagens verwendet, um das Bräunen zu beschleunigen. Das Bräunen wurde anschließend gemessen, um zu quantifizieren, welche Zeit- und Wärmebehandlung notwendig ist, um die Hemmung der Bräunungsreaktion (Melanose) von Kakaosamen zu optimieren. Es wurde eine Melanoseskala verwendet, um den Bräunungsgrad in den Samen zu messen.

Versuchsdurchführung:

Rohmaterial: frische unvergorene Kakaosamen.

Apparatur:	Thermopaar Stoppuhr Edelstahlmesser Wasserbad mit Temperatursteuerung Uhrglas
Reagenzien:	Catecol 1%.

[0079] 80 Gramm Kakao wurden in zwei Liter heißes Wasser getaucht und bei der oben angegebenen Temperatur und Zeit in einem Wasserbad gehalten. Der Kakao wurde so rasch wie möglich unter einem Wasserhahn gekühlt. Die Kakaosamen wurden in ein Uhrglas platziert und mit einem Messer halbiert. Tropfen von 1%igem Catecol wurden auf die Oberfläche platziert, und die Farbe der Kakaosamen wurde beobachtet. Die Ergebnisse wurden gemäß der Veranschaulichung in den nachstehenden Tabellen 1 und 2 aufgezeichnet.

Tabelle 1. Farbskala, die zur Beschreibung der Melanoseprogression verwendet wurde

Melanoseskala	Beschreibung
0	Keine Bräunung
2	Leichte Bräunung. Bei manchen Kakaosamen beobachtet.
4	Leichte Bräunung. Bei den meisten Kakaosamen beobachtet.
6	Mäßige Bräunung. Bei den meisten Kakaosamen beobachtet.
8	Starke Bräunung. Bei den meisten Kakaosamen beobachtet.
10	Starke Bräunung. Völlig inakzeptabel.

[0080] Die Einbringung der Samen in das Wasserbad bewirkte einen Temperaturabfall von 10°C. Dies ist auf den Temperaturtransfer von dem Wasser zu den Samen zurückzuführen. In allen Fällen begann die Zeitmessung, als die Temperatur der Samen gleich der voreingestellten Temperatur des Wassers war.

Tabelle 2. Ergebnisse der Desaktivierung von PPO

ERGEBNISSE DES BLANCHIERENS			
Zeit/Min.	5 Min.	10 Min.	15 Min.
Temperatur/°C	Melanose	Melanose	Melanose
75°C 85°C 95°C	6 4 0	6 2 2	8 4 4

[0081] Wie aus den in Tabelle 2 präsentierten Ergebnissen ersichtlich ist, betrug die Zeit und Temperatur, die die Desaktivierung von Polyphenoloxidase optimierte, 95°C bzw. 5 Minuten. Unter diesen Bedingungen wurde ein vollständiges Fehlen von Melanose oder Bräunung bei den Kakaosamen beobachtet.

[0082] Gemäß den in den Fig. 3 bis Fig. 5 gezeigten Ergebnissen ist zu erkennen, dass die Temperaturänderung ($p < 0,05$) eine viel größere Wirkung auf den Melanosegrad hat als die Zeitänderung ($p > 0,05$). Eine abnehmende Wirkung auf den Melanosegrad ist bei steigender Temperatur zu erkennen, was auf die Desaktivierung von Polyphenoloxidase zurückzuführen ist. Auf Grund der nicht-enzymatischen Bräunungsreaktionen oder Maillard-Reaktionen, die von erhöhten Temperaturen über längere Zeiträume hinweg abhängen, nahm der Melanosegrad mit zunehmender Zeit zu. Deshalb liegt die bestätigte Wärmebehandlung, die zur Vermeidung einer Melanose oder Bräunungsreaktion notwendig ist, bei 95°C über einen Zeitraum von 5 Minuten. Längere Zeiten führen zu einer Bräunung auf Grund von Maillard-Reaktionen. Bei einer Melanoseskala zwischen 0 und 8 beträgt der Grad der Melanoseentwicklung bei einer Temperatur von 95°C über einen Zeitraum von 5 bis 7 Minuten 0,8. Daraus kann geschlossen werden, dass eine um 2 Minuten verlängerte Wärmebehandlung keinen Grad von mehr als 1 auf der Melanoseskala ergibt.

Beispiel 2. Löslichmachung von Polyphenolen

[0083] 25 g eines trockenen, entfetteten und unvergorenen Kakaobohnen-Zwischenprodukts, das 2,31 g Gesamtpolyphenole (9,25 Gew.-%) enthielt, wurden anfänglich mit Wasser in einem Verhältnis von 1:15 (Kakao:Wasser) extrahiert. Die Extraktion wurde über einen Zeitraum von 2,5 Stunden bei einer Temperatur von 30°C durchgeführt.

[0084] Nach der ersten Extraktion wurde die Mischung zentrifugiert. Zwei Fraktionen wurden erhalten: eine Flüssigkeit und verbrauchte Feststoffe. Die verbrauchten Feststoffe wurden weitere zwei Male der vorausgehenden Extraktion unterzogen. Die Bedingungen waren gleich bleibend, mit der Ausnahme, dass das Verhältnis von Feststoffen:Lösungsmittel bei den letzten beiden Extraktionen 1:10 betrug.

[0085] Die Ergebnisse des Experiments sind in der Tabelle 3 veranschaulicht.

Tabelle 3. Ergebnisse der Löslichmachung von Kakao-Polyphenolen

	Bei dem Prozess wiedergewonnene Polyphenole (Gew.-%)	Volumen der Zentrifugenlösung (ml)	Gesamtfeststoffe (g)	Gesamtpolyphenole (g)
Extraktion I	49,11	335	4,55	1,13
Extraktion II	18,51	126	0,86	0,186
Extraktion II	13,46	133	0,43	0,104
Gesamt	81,08	594	5,84	1,42

[0086] Aus den in der Tabelle 3 gezeigten Ergebnissen wird deutlich, dass nach der dritten Extraktion 81,08% der Polyphenole in der Lösung wiedergewonnen werden. 594 ml Lösung werden erhalten, von denen 5,84 g Gesamtfeststoffe sind (0,98 Gew.-%) und 1,42 g Gesamtpolyphenole sind. Die Gesamtpolyphenole stellen 24,27% der in der Lösung vorhandenen Gesamtfeststoffe dar.

Beispiel 3

[0087] Unvergorene frische Kakaobohnen enthalten durchschnittlich 50 Gew.-% Feuchtigkeit, 24 Gew.-% Fett, 3,5 Gew.-% Gesamtpolyphenole, 7,8 Gew.-% Schale und 14,7 Gew.-% andere Verbindungen.

[0088] 1.000 kg frische unvergorene Kakaobohnen wurden bei 95°C 7 Minuten lang in heißem Wasser blanchiert, um das PPO-Enzym zu desaktivieren. Nach dem Blanchieren wurden die Bohnen in kühlem Wasser gespült. Als Nächstes wurden die Bohnen mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 44 Gew.-% eine Woche lang in der Sonne getrocknet, um den Feuchtigkeitsgehalt auf 6 Gew.-% zu verringern. Nach dem Trocknen wurden 532 kg trockene unvergorene Kakaobohnen mit einer stark verringerten und/oder desaktivierten PPO-Aktivität erhalten. Dieses Nebenprodukt enthielt 6,57% Polyphenole.

[0089] In einem nächsten Schritt wurde die Partikelgröße der trockenen Bohnen durch Spaltung und anschließendes Mahlen reduziert. Das Spalten erfolgte unter Verwendung einer Hammermühle, um Stücke zu erhalten. Nach dem Spalten wurden die Stücke in einer kryogenen Stiftmühle unter Verwendung von Stickstoff als Gefriermittel, um ein Schmelzen von Fett zu vermeiden, gemahlen. Während des kryogenen Mahlens wurde das Nebenprodukt unter –5°C gefroren. Die abschließende Partikelgrößenverteilung betrug 99 Gew.-% unter 150 µm.

[0090] Das unvergorene Kakaopulver wurde in den folgenden Vorgängen entfettet, um eine Auflösung zu fördern. Zum Entfetten wurde ein System einer überkritischen CO_2-Extraktion verwendet. Nach der Extraktion wurden 295 kg eines unvergorenen entfetteten Kakaobohnen-Zwischenprodukts erhalten. Dieses Nebenprodukt enthielt 11,86% Gesamtpolyphenole und 1% Fett. Ferner wurden 237 kg Kakaobutter erhalten. Diese Butter eignet sich für den menschlichen Verzehr.

[0091] Zum Extrahieren der Polyphenole mittels Löslichmachung wurden die 295 kg unvergorenes entfettetes Pulver für die erste Extraktion mit 4.425 kg Wasser (1:15) gemischt. Die Mischung wird mittels Rühren bei 35°C 2,5 Stunden lang in einem Reaktor extrahiert. Bei dieser Extraktion waren 60% der anfänglichen Polyphenole gelöst. Nach der Extraktion wurden die Feststoffe unter Verwendung eines Dekanters und anschließend einer Zentrifuge getrennt. Zwei Fraktionen wurden erhalten. Eine Flüssigfraktion von 4,291 kg enthielt eine Gesamtmenge von 1,88% an gelösten Feststoffen TDS (total dissolved solids) (80,76 kg), von denen 26% Polyphenole (21 kg) waren. Diese Fraktion wird als 1. Lösung bezeichnet. Die andere Fraktion besteht aus 428,48 kg der halb erschöpften Feststoffe, die 50% Feuchtigkeit enthielten.

[0092] Die erschöpften Feststoffe enthalten immer noch 40% der Polyphenole, die in den unvergorenen Kakaobohnen vorlagen. Die 428,48 kg erschöpfte Feststoffe (50% Feststoffe) wurden mit 1.713,92 kg Wasser (1:10) zu denselben Bedingungen wie bei der vorherigen Extraktion einem zweiten Extraktionsschritt unterzogen. Wie bei dem vorherigen Fall wurden zwei Fraktionen erhalten. Eine flüssige Fraktion von 1.760,58 kg, die 1,32% Gesamtmenge an gelösten Feststoffen (23,33 kg) enthielt, von denen 30% Polyphenole sind (7 kg). Diese Fraktion wird als 2. Lösung bezeichnet. Die andere Fraktion enthält 381,82 kg erschöpfte Feststoffe, die zu

50% aus Feuchtigkeit bestehen. Die erschöpften Feststoffe enthalten immer noch 7 kg Polyphenole, die in zukünftigen Extraktionen gelöst werden können, falls gewünscht.

[0093] Bei dem nächsten Schritt wurden die bei der 1. und 2. Extraktion erhaltenen Lösungen in einem Zwischentank miteinander gemischt. Die Mischung aus beiden Lösungen stellt 6.052,1 kg dar, die 1,71% Gesamtmenge an gelösten Feststoffen (104,1 kg) enthalten, von denen 26,9% Polyphenole (28 kg) sind.

[0094] Dann wurde die Lösung durch eine Ultrafiltrierungsmembran geleitet, um die größeren Partikel (d. h. Proteine, Kohlenhydrate usw.) zu entfernen. Die verwendete Membran wies einen Schnitt von 10.000 Dalton auf. Nach der Ultrafiltrierung wurden zwei Fraktionen erhalten, ein Retentat und ein Permeat. Das Retentat wog 605,21 kg und enthielt 6,21% Gesamtmenge an gelösten Feststoffen (37,6 kg), von denen 3,72% Polyphenole (1,4 kg) waren. Das Permeat wog 5.446,21 kg in Lösung und enthielt 1,22% Gesamtmenge an gelösten Feststoffen (66,5 kg), von denen 40% Polyphenole (26,6 kg) sind.

[0095] Der nächste Schritt, der durchgeführt wurde, war eine Nanofiltrierung, die erfolgte, um die Gesamtmenge an gelösten Feststoffen zu konzentrieren und die Salze teilweise zu eliminieren. Die 5.446,21 kg UF-Permeat wurden durch ein Nanofilter geleitet. Wie bei dem vorherigen Membrantrennungsvorgang wurden zwei Fraktionen erhalten. Das Permeat besteht aus 4.851,89 kg und enthält 0,14% Gesamtmenge an gelösten Feststoffen (7 kg), die hauptsächlich gelöste Salze sind. Das angereicherte Retentat wog 595 kg und enthielt 10% Gesamtmenge an gelösten Feststoffen (59,5 kg), von denen 44,7% Polyphenole (26,6 kg) waren.

[0096] Bei einem nächsten Schritt wurden die 595 kg NF-Permeat unter Verwendung eines vertikalen Vakuumtrockners bei 55°C und 300 mbar konzentriert. Bei dem Trocknungsvorgang wurden 495,04 kg Wasser entfernt. Schließlich wurden 99,16 kg flüssiges Kakao-Polyphenol-Konzentrat, das 60% Gesamtmenge an gelösten Feststoffen enthielt, erhalten (59,5 kg). Dieses Produkt enthält 26,82% Polyphenole (26,6 kg).

[0097] Optional kann das flüssige Kakao-Polyphenol-Konzentrat weiter getrocknet werden, um ein Pulver zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden die 99,16 kg flüssigen Polyphenolkonzentrats mit 5 kg Guaran gemischt. Die Mischung wurde anschließend durch einen Sprühtrockner geleitet. Schließlich wurden 67,1 kg pulverisiertes Kakao-Polyphenol-Konzentrat, das 4% Feuchtigkeit und 39,64% Polyphenole enthielt, erhalten.

Patentansprüche

1. Ein Prozess, bei dem Kakao-Polyphenol-Konzentrat gewonnen wird, wobei dieser Folgendes umfasst:
a) die Unterziehung unvergorener Kakaobohnen eines Blanchierschritts in Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 85–100°C für eine Zeitspanne im Bereich von 3 bis 15 Minuten, um unvergorene Kakaobohnen mit reduzierter Polyphenol-Oxidase-Aktivität zu erhalten;
b) die Trocknung der unvergorenen Kakaobohnen mit reduzierter Polyphenol-Oxidase-Aktivität bei einer Temperatur unter 85°C, um getrocknete, unvergorene Kakaobohnen mit einem Feuchtigkeitsgehalt von nicht mehr als 15% zu erhalten;
c) die Unterziehung der getrockneten, unvergorenen Kakaobohnen eines Reduzierungsschritts der Teilchengröße, um ein trockenes, unvergorenes Kakaobohnen-Zwischenprodukt zu erhalten, bei dem mindestens 99 Gew.-% des Produktes eine Teilchengröße von weniger oder gleich 300 µm besitzt;
d) die Extraktion von Polyphenolen aus dem trockenen, unvergorenen Kakaobohnen-Zwischenprodukt, um ein Kakao-Polyphenol-Extrakt und extrahierte Feststoffe zu erhalten;
e) die Konzentration des Kakao-Polyphenol-Extrakts zur Erhaltung eines Kakao-Polyphenol-Konzentrats, bei dem die Konzentration der vorliegenden Polyphenole wenigstens 10 Gew.-% beträgt; und bei dem der Prozess weiterhin einen Entfettungsschritt enthält, der vor dem Schritt d) durchgeführt wird.

2. Der Prozess nach Anspruch 1, bei dem der Entfettungsschritt nach dem Schritt b) jedoch vor dem Schritt c) durchgeführt wird.

3. Der Prozess nach Anspruch 1, bei dem der Entfettungsschritt nach dem Schritt c) jedoch vor dem Schritt d) durchgeführt wird.

4. Der Prozess nach Anspruch 2 oder 3, bei dem die getrockneten, unvergorenen Kakaobohnen oder das Kakaobohnen-Zwischenprodukt bei dem Entfettungsschritt gepresst werden, um einen Presskuchen und Fett zu bilden, das entfernt wird.

5. Der Prozess nach Anspruch 4, bei dem das Pressen durchgeführt wird, indem eine Expellerpresse bei

einem Druck von ca. 50 MPa verwendet wird.

6. Der Prozess nach Anspruch 4, bei dem der gebildete Presskuchen einem Schleifschritt unterzogen wird, bei dem die Teilchengröße auf weniger oder gleich 5.000 µm reduziert wird.

7. Der Prozess nach Anspruch 2 oder 3, bei dem eine überkritische CO_2-Extraktion bei dem Entfettungsschritt verwendet wird.

8. Der Prozess nach irgendeinem der vorherigen Ansprüche, bei dem die getrockneten, unvergorenen Kakaobohnen bei dem Reduzierungsschritt der Teilchengröße gemahlen werden.

9. Der Prozess nach Anspruch 8, bei dem die getrockneten, unvergorenen Kakaobohnen bei dem Reduzierungsschritt der Teilchengröße gemahlen werden, indem eine kryogene Mühle verwendet wird.

10. Der Prozess nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem die getrockneten, unvergorenen Kakaobohnen bei dem Reduzierungsschritt der Teilchengröße gemahlen werden, indem ein Mühlen-Separator verwendet wird.

11. Der Prozess nach Anspruch 10, bei dem der Mahlschritt einen abschließenden Klassifizierungsschritt einschließt, um ein trockenes, unvergorenes Kakaobohnen-Zwischenprodukt zu bieten, bei dem wenigstens 99 Gew.-% des Zwischenprodukts eine Teilchengröße von weniger oder gleich 120 µm besitzt.

12. Der Prozess nach irgendeinem der vorherigen Ansprüche, bei dem das Polyphenol bei dem Schritt d) extrahiert wird, indem ein Lösungsmittel verwendet wird.

13. Der Prozess nach Anspruch 12, bei dem es sich bei dem Lösungsmittel um Wasser oder Ethanol oder eine Mischung aus beiden handelt.

14. Der Prozess nach Anspruch 12 oder 13, bei dem das Verhältnis von trockenem, unvergorenem Kakaobohnen-Zwischenprodukt im Bereich von 1:5 bis 1:30 Massenanteil liegt, die Extraktion bei einer Temperatur von nicht über 75°C durchgeführt wird, und während der Extraktion eine ständige Durchmischung vorliegt.

15. Der Prozess nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem die Polyphenole beim Schritt d) mittels Zentrifugieren oder Filtrierung extrahiert werden.

16. Der Prozess nach irgendeinem der vorherigen Ansprüche, bei dem der Schritt d) einen vorausgehenden Schritt zur Löslichmachung beinhaltet.

17. Der Prozess nach Anspruch 16, bei dem das bei dem Schritt d) gewonnene Kakao-Polyphenol-Extrakt einem weiteren Extraktionsschritt unterzogen wird.

18. Der Prozess nach Anspruch 17, bei dem der weitere Extraktionsschritt entweder ein Zentrifugieren oder eine Mikrofiltrierung beinhaltet.

19. Der Prozess nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 18, bei dem das Kakao-Polyphenol-Extrakt bei dem Schritt e) mittels Ultrafiltrierung konzentriert wird, um ein Kakao-Polyphenol-Permeat zu erhalten.

20. Der Prozess nach Anspruch 20, bei dem in dem Schritt e) ein weiterer Schritt einer Nanofiltrierung nach der Ultrafiltrierung durchgeführt wird, um ein Kakao-Polyphenol-Retentat zu erhalten.

21. Der Prozess nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 18, bei dem das Kakao-Polyphenol-Extrakt bei dem Schritt e) mittels Vakuumaufdampfung konzentriert wird.

22. Der Prozess nach Anspruch 19 oder 20, bei dem das Kakao-Polyphenol-Permeat und/oder -Retentat weiterhin mittels Vakuumaufdampfung konzentriert wird.

23. Der Prozess nach irgendeinem der vorherigen Ansprüche, der weiterhin einen abschließenden Schritt der Trocknung des Kakao-Polyphenol-Konzentrats umfasst, um ein pulverisiertes Kakao-Polyphenol-Konzentrat zu erhalten.

24. Der Prozess nach Anspruch 23, bei dem das Kakao-Polyphenol-Konzentrat getrocknet wird, indem ein Vakuumtrockner oder Sprühtrockner verwendet wird.

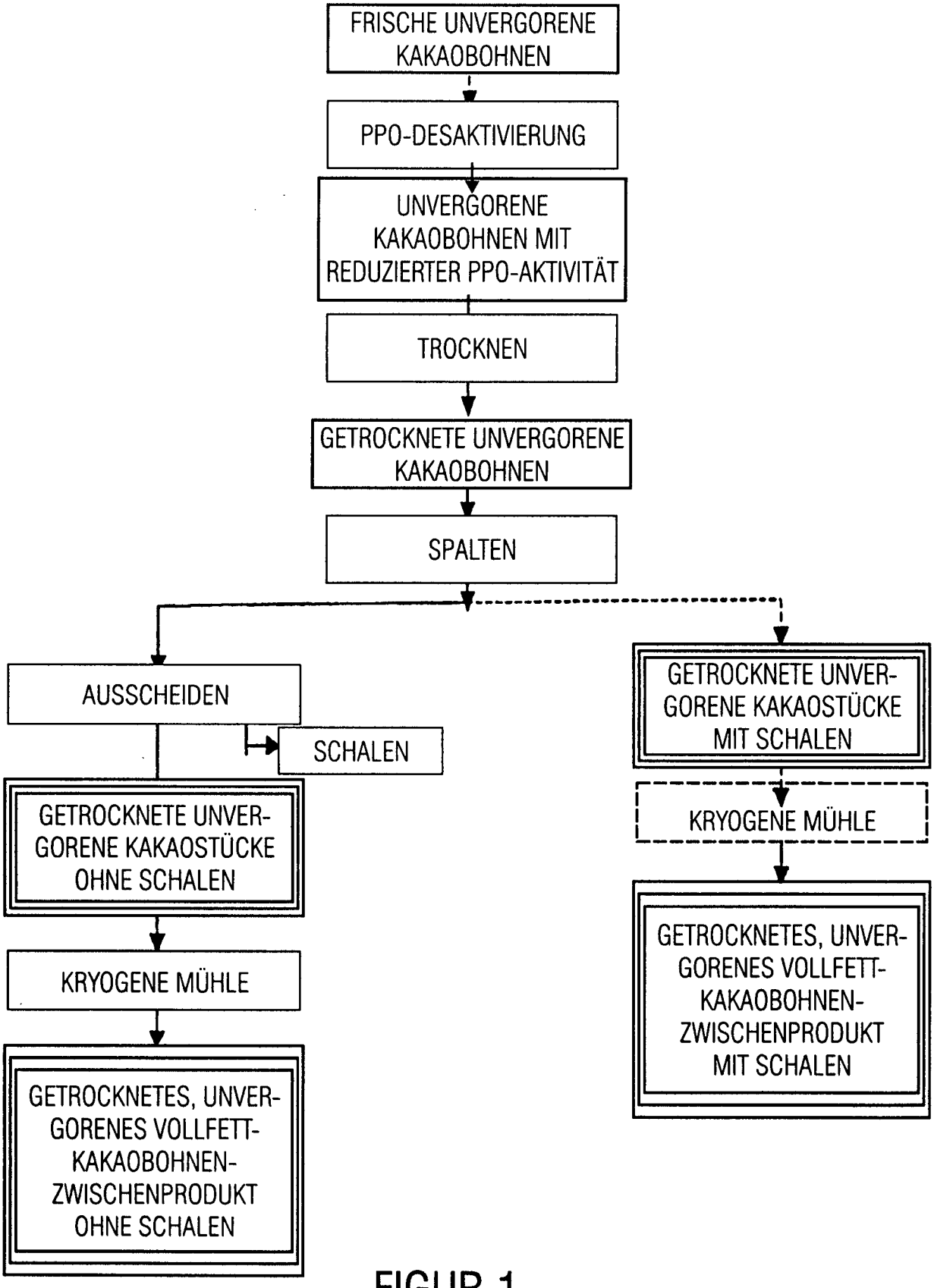
25. Der Prozess nach Anspruch 1, der einen zusätzlichen Schritt der Spaltung und Ausscheidung nach dem Schritt b) und vor dem Schritt c) umfasst.

26. Der Prozess nach irgendeinem der vorherigen Ansprüche, bei dem die unvergorenen Kakaobohnen mit reduzierter Polyphenol-Oxidase-Aktivität bei dem Schritt b) getrocknet werden, indem sie der Sonne ausgesetzt werden.

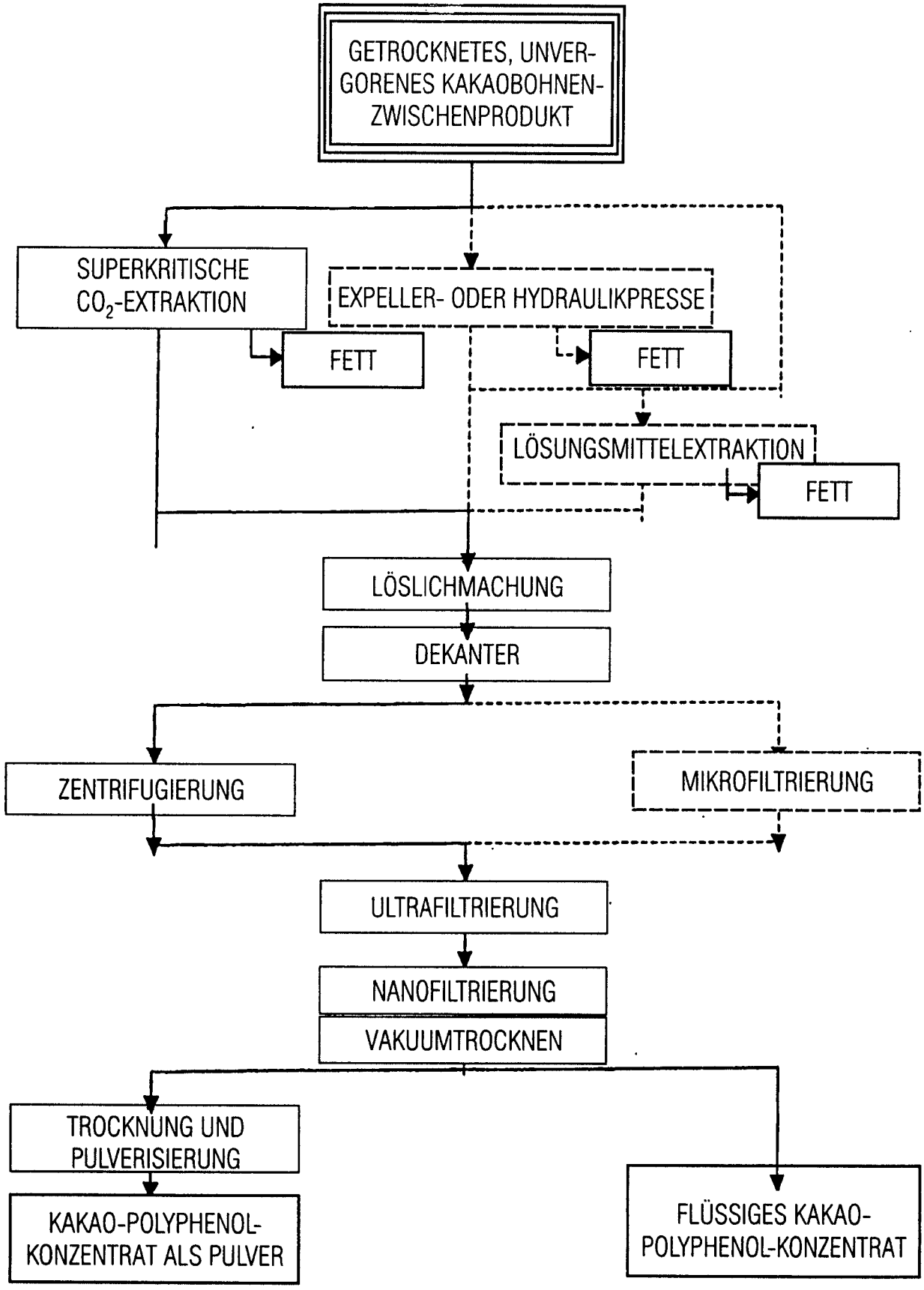
27. Der Prozess nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 25, bei dem die unvergorenen Kakaobohnen mit reduzierter Polyphenol-Oxidase-Aktivität bei dem Schritt b) getrocknet werden, indem ein Hochtemperaturtrockner, eine Belüftungsanlage, ein gewerblicher Korntrockner, ein Wirbelschichttrockner, ein Vakuum- oder ein dielektrischer Trockner verwendet werden.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

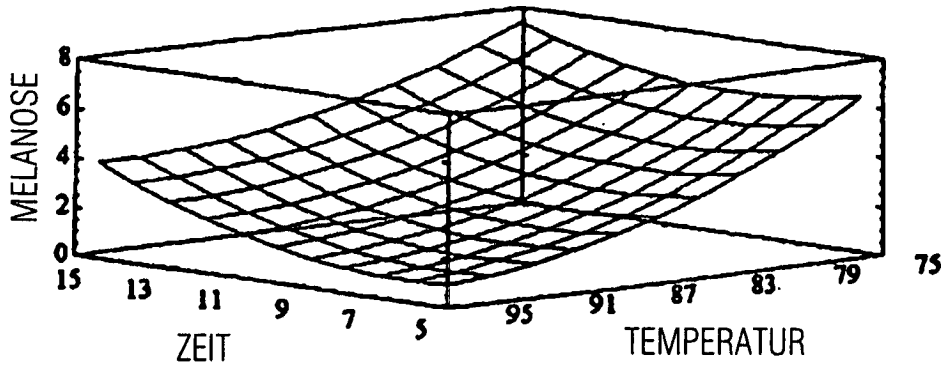
Anhängende Zeichnungen



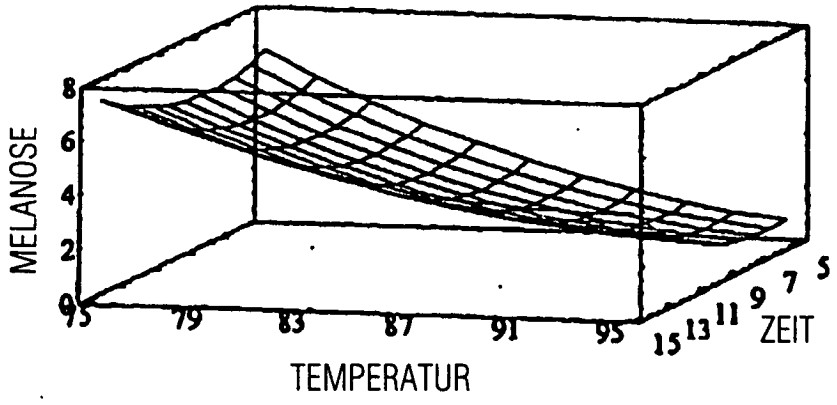
FIGUR 1


GETROCKNETES, UNVERGORENES KAKAOBOHNEN-ZWISCHENPRODUKT
SUPERKRITISCHE CO_2-EXTRAKTION
EXPELLER- ODER HYDRAULIKPRESSE
FETT
FETT
LÖSUNGSMITTELEXTRAKTION
FETT
LÖSLICHMACHUNG
DEKANTER
ZENTRIFUGIERUNG
MIKROFILTRIERUNG
ULTRAFILTRIERUNG
NANOFILTRIERUNG
VAKUUMTROCKNEN
TROCKNUNG UND PULVERISIERUNG
KAKAO-POLYPHENOL-KONZENTRAT ALS PULVER
FLÜSSIGES KAKAO-POLYPHENOL-KONZENTRAT

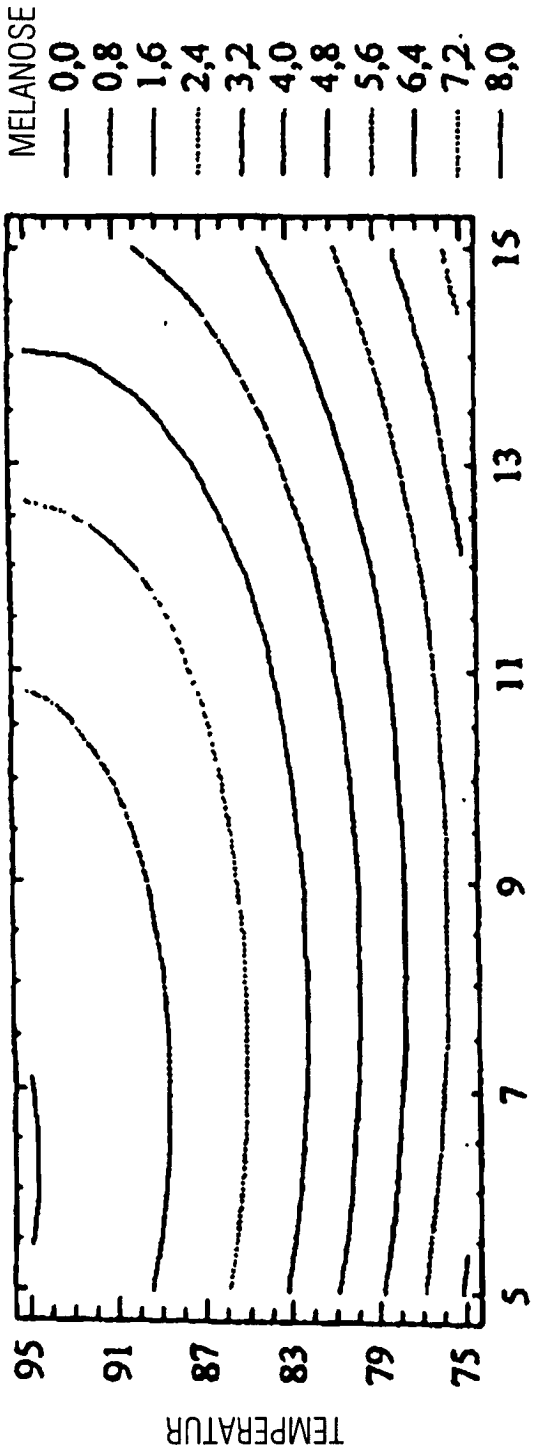
FIGUR 2



FIGUR 3



FIGUR 4


MELANOSE
0,0
0,8
1,6
2,4
3,2
4,0
4,8
5,6
6,4
7,2
8,0
95
91
87
83
79
75
TEMPERATUR
5
7
9
11
13
15
ZEIT

FIGUR 5