

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/157381 A1

- (51) 国際特許分類:
A23L 1/22 (2006.01) A23L 1/226 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058630
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 26 日(26.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-063871 2013 年 3 月 26 日(26.03.2013) JP
- (71) 出願人: 味の素株式会社(AJINOMOTO CO., INC.)
[JP/JP]; 〒1048315 東京都中央区京橋一丁目 1 5
番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山本 英樹(YAMAMOTO, Hideki); 〒
2108681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1 - 1
味の素株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 高島 一(TAKASHIMA, Hajime); 〒
5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目 1 番
1 号 明治安田生命大阪御堂筋ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

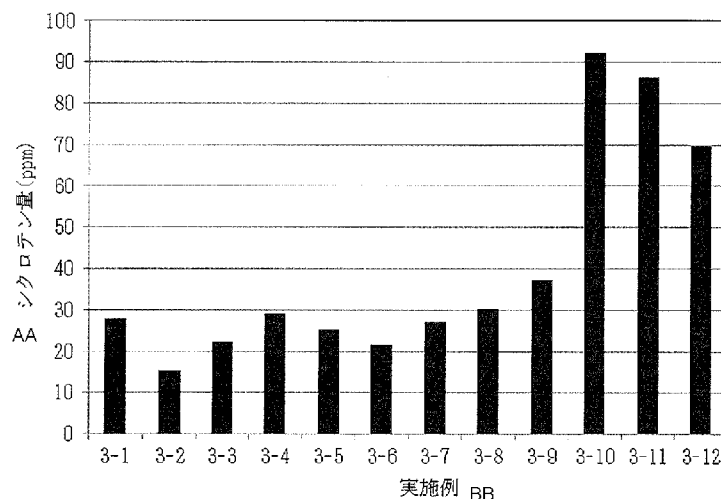
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLAVORING MATERIAL

(54) 発明の名称: 風味素材の製造方法



AA Amount of cyclotene (ppm)
BB Example

(57) Abstract: The present invention provides a method for producing a flavoring material that is suitable for use in food products and that contains a sufficient amount of cyclotene. The present invention relates to a method for producing a flavoring material containing 0.1 ppm or more of cyclotene, and the method comprises a step for heating an aqueous solution or suspension containing, by final concentration, 0.1 to 8.5 M of at least one amino acid or salt thereof selected from the group consisting of aspartic acid, glutamic acid, methionine, valine, and histidine and salts thereof and 0.1 to 6.7 M of at least one saccharide selected from the group consisting of ribose, xylose, arabinose, glucose, fructose, sucrose, maltose, and lactose.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/157381 A1



本発明は、食品利用に適し、十分な量のシクロテンを含有する風味素材の製造方法を提供する。本発明は、アスパラギン酸、グルタミン酸、メチオニン、バリン及びヒスチジン並びにこれらの塩からなる群より選択される1種又は2種以上のアミノ酸又はその塩を0.1～8.5 M、並びにリボース、キシロース、アラビノース、グルコース、フラクトース、シュクロース、マルトース及びラクトースからなる群より選択される1種又は2種以上の糖類を0.1～6.7 Mの最終濃度で含む水溶液又は懸濁液を加熱する工程を含む、シクロテンを0.1 ppm以上含有する風味素材の製造方法に関する。

明 細 書

発明の名称：風味素材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、飲食品に香気及び／又は風味を付与するための、シクロテンを含有する風味素材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] シクロテンは、シクロペンテン誘導体の一つであり、そのC A S登録番号は80-71-7である。シクロテンは、メープル、ウォールナッツに似た甘いカラメル様の香気を有することが知られており（非特許文献1）、飲食品に好ましい香気及び／又は風味を付与すると考えられている。

[0003] シクロテンは、ワインや和三盆糖にごく微量含まれることが知られている（非特許文献2、非特許文献3）。

[0004] 非特許文献4には、スギ辺材から調製した木酢液中に、0.008～0.987%のシクロテンが含まれることが報告されている。しかし、木酢液はその製造方法から、食品への利用には適さないという課題を有しており、飲食品に好ましい香気及び／又は風味を付与できる十分量のシクロテンを含む風味素材の製造方法が望まれていた。

[0005] 非特許文献5には、グルコースとプロリンの加熱反応産物として約20種類の化合物が記載されており、その1つとしてシクロテンが記載されている。さらに、非特許文献6では、2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4(H)-pyran-4-oneの熱分解で生成する化合物の1つとしてシクロテンが記載されている。しかし、何れにおいても、シクロテンの生成量については一切報告されていない。

[0006] 非特許文献7では、グルコースとグルタミン酸の加熱反応産物として約40種類の化合物が報告されており、その1つとしてシクロテン（3-Methylcyclopent-2-en-2-ol-1-one）が記載されているが、生成量については一切報告されていない。さらに、後掲の比較例で示す通り、本方法の加熱反応産物中

のシクロテン生成量は検出限界（0.01 ppm）以下であり、十分量のシクロテンを含有するとは言い難いものであった。

先行技術文献

非特許文献

[0007] 非特許文献1：合成香料－化学と商品知識、印藤元一著、化学工業日報社、pp. 287-288 (2005)

非特許文献2：J. Agric. Food Chem. Vol. 47, 2837-2846, 1999

非特許文献3：J. Nutr. Sci. Vitaminol. Vol. 27, 563-572, 1981

非特許文献4：日本化学会誌 No.3, 385-391, 2002

非特許文献5：J. Agric. Food Chem. Vol. 41, 547-553, 1993

非特許文献6：J. Agric. Food Chem. Vol. 44, 282-289, 1996

非特許文献7：Z. Lebensm Unters Forsch Vol. 182, 219-223, 1986

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記事情に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、食品利用に適した、飲食品に香気及び／又は風味を付与するために、十分量のシクロテンを含有する風味素材の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、アスパラギン酸、グルタミン酸、メチオニン、バリン及びヒスチジン並びにこれらの塩からなる群より選択される1種又は2種以上のアミノ酸又はその塩と、リボース、キシロース、アラビノース、グルコース、フラクトース、シュクロース、マルトース及びラクトースからなる群より選択される1種又は2種以上の糖類とを、水溶液又は懸濁液中で加熱することにより、十分量のシクロテンを含有する風味素材が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち本発明は、アスパラギン酸、グルタミン酸、メチオニン、バリン及びヒスチジン並びにこれらの塩からなる群より選択される1種又は2種以

上のアミノ酸又はその塩を0.1～8.5 M、並びにリボース、キシロース、アラビノース、グルコース、フラクトース、シュクロース、マルトース及びラクトースからなる群より選択される1種又は2種以上の糖類を0.1～6.7 Mの最終濃度で含む水溶液又は懸濁液を加熱する工程を含む、シクロテンを0.1 ppm以上含有する風味素材の製造方法に関する。

[0011] 即ち、本発明は以下の通りである。

[0012] [1] アスパラギン酸、グルタミン酸、メチオニン、バリン及びヒスチジン並びにこれらの塩からなる群より選択される1種又は2種以上のアミノ酸又はその塩を0.1～8.5 M、並びにリボース、キシロース、アラビノース、グルコース、フラクトース、シュクロース、マルトース及びラクトースからなる群より選択される1種又は2種以上の糖類を0.1～6.7 Mの最終濃度で含む水溶液又は懸濁液を加熱する工程を含む、シクロテンを0.1 ppm以上含有する風味素材の製造方法。

[2] アミノ酸又はその塩及び糖類を含む水溶液を加熱する工程を含む、[1]に記載の方法。

[3] 前記糖類が、キシロース、グルコース及びフラクトースからなる群より選択される1種又は2種以上である、[1]又は[2]に記載の方法。

[4] 前記アミノ酸又はその塩がグルタミン酸ナトリウムである、[1]～[3]のいずれか1項に記載の方法。

[5] 前記加熱を開始した時のpHが5～9である、[1]～[4]のいずれか1項に記載の方法。

[6] 前記加熱温度が50～180℃である、[1]～[5]のいずれか1項に記載の方法。

[7] 前記加熱を開始した後において、さらにpHを7～9に調整する工程を含む、[1]～[6]のいずれか1項に記載の方法。

[8] [1]～[7]のいずれか1項に記載の方法により得られる風味素材。

[9] [8]に記載の風味素材を含有する、飲食品。

[10] [8]に記載の風味素材を、飲食品あたりのシクロテン含有量が0.001ppb～100ppmとなるように添加する工程を含む、飲食品の製造方法。

[11] アスパラギン酸、グルタミン酸、メチオニン、バリン及びヒスチジン並びにこれらの塩からなる群より選択される1種又は2種以上のアミノ酸又はその塩を0.01～8.5M、並びにリボース、キシロース、アラビノース、グルコース、フラクトース、シュークロース、マルトース及びラクトースからなる群より選択される1種又は2種以上の糖類を0.01～6.7Mの最終濃度で含み、さらに、アミノ酸又はその塩に対する糖類のモル比が、アミノ酸又はその塩1モルに対して0.01～105モルであり、かつ、アミノ酸又はその塩の最終濃度及び糖類の最終濃度がともに0.1M未満とならないように含む水溶液又は懸濁液を加熱する工程を含む、シクロテンを0.1ppm以上含有する風味素材の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明の製造方法によれば、食品利用に適し、飲食品に香気及び／又は風味を付与するのに十分な量のシクロテンを含有する風味素材を提供することができる。

また、本発明の風味素材は、飲食品に好ましい香気及び／又は風味を付与することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例2の加熱後のサンプル中のシクロテン量の相対値を示す。

[図2]実施例3の加熱後のサンプル中のシクロテン量を示す。

[図3]実施例4の加熱後のサンプル中のシクロテン量を示す。

[図4]実施例5の官能評価結果を示す。

発明を実施するための形態

[0015] 本明細書において、「香気」とは、飲食せずに鼻だけで感じられる香り（オルソネーザルフレーバー）を意味する。「風味」とは、飲食時に感じられる口腔内から鼻へ抜ける香り（レトロネーザルフレーバー）を意味する。

[0016] また、本明細書において「%」とは、特に断りの無い限り、「重量%」を意味する。また、本明細書において「p p m」とは、特に断りの無い限り、「重量 p p m」を意味する。さらに、本明細書において「M」とは、特に断りの無い限り、「m o l / L (モル/リットル)」を意味する。

[0017] また、本明細書において、「十分量のシクロテン」とは、飲食品に好ましい香気及び／又は風味を付与できる量のシクロテンを意味し、具体的には0.1 p p m以上、好ましくは1 p p m以上、より好ましくは5 p p m以上、最も好ましくは10 p p m以上のシクロテンを意味する。

[0018] (1) 本発明の風味素材の製造方法

本発明の風味素材の製造方法（以下、単に「本発明の方法」とも称する）は、シクロテンを0.1 p p m以上含有する風味素材の製造方法であって、アスパラギン酸、グルタミン酸、メチオニン、バリン及びヒスチジン並びにこれらの塩からなる群より選択される1種又は2種以上のアミノ酸又はその塩を0.1～8.5 M、並びにリボース、キシロース、アラビノース、グルコース、フラクトース、シュークロース、マルトース及びラクトースからなる群より選択される1種又は2種以上の糖類を0.1～6.7 Mの最終濃度で含む水溶液又は懸濁液を加熱する工程を含む。勿論、更に他の工程を含んでいても構わない。

なお、アミノ酸又はその塩並びに糖類を含む水溶液又は懸濁液におけるこれらの「最終濃度」とは、水溶液の場合は、当該水溶液中における濃度をいい、懸濁液である場合は、加熱され可溶化された後の水溶液における濃度をいう。また、水溶液又は懸濁液のp H調整を行う場合についても、p H調整を行う前における濃度をいう。

[0019] 本発明の方法で用いられるアミノ酸又はその塩は、アスパラギン酸、グルタミン酸、メチオニン、バリン及びヒスチジン並びにこれらの塩からなる群より選択される1種又は2種以上であり、好ましくはアスパラギン酸ナトリウム及び／又はグルタミン酸ナトリウムであり、より好ましくはグルタミン酸ナトリウムである。上記以外のアミノ酸又はその塩を用いた場合は、飲食品

に好ましい香気及び／又は風味を付与するに足る十分量のシクロテンが生成しない。

[0020] 本発明の方法で用いられる上記アミノ酸の塩としては、可食性の塩であれば特に限定されないが、例えば、カルボキシル基等の酸性基に対しては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属との塩；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属との塩；アンモニウム塩；アルミニウム塩；亜鉛塩；トリエチルアミン、エタノールアミン、モルホリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、ジシクロヘキシルアミン等の有機アミンとの塩；アルギニン、リジン等の塩基性アミノ酸との塩を挙げることができる。

また、アミノ基等の塩基性基に対しては、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、臭化水素酸等の無機酸との塩；酢酸、クエン酸、安息香酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、コハク酸、タンニン酸、酪酸、ヒベンズ酸、パモ酸、エナント酸、デカン酸、テオクル酸、サリチル酸、乳酸、シュウ酸、マンデル酸、リンゴ酸等の有機カルボン酸との塩；メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸との塩を挙げることができる。

[0021] 本発明の方法で用いられる上記アミノ酸にはD体とL体が存在するが、本発明においてはそのどちらを用いてもよく、ラセミ混合物であるDL体を用いてもよい。さらに、これらのアミノ酸は精製品を用いることもできるし、これらのアミノ酸を含有する食品素材（例えば、酵母エキス、蛋白加水分解物等）を用いることもでき、特に制限されるものではない。

[0022] 本発明の方法における水溶液又は懸濁液中のアミノ酸又はその塩の最終濃度としては、通常0.1 M以上、好ましくは0.2 M以上、より好ましくは0.5 M以上、最も好ましくは1 M以上であり、通常8.5 M以下、好ましくは7 M以下、より好ましくは5 M以下、さらに好ましくは3 M以下、最も好ましくは2.7 M以下である。具体的には、例えば、0.1～8.5 M、好ましくは0.2～5 M、より好ましくは0.5～3 M、さらに好ましくは1～3 M、最も好ましくは1～2.7 Mである。なお、アミノ酸又はその塩

を2種類以上用いる場合は、その最終濃度の合計が上記範囲内であれば良い。ここで、「アミノ酸又はその塩の最終濃度」とは、上記の通り、アミノ酸又はその塩を含む水溶液である場合は、当該水溶液中の濃度をいい、アミノ酸又はその塩を含む懸濁液である場合は、当該懸濁液が加熱され、可溶化された後の水溶液中における濃度をいう。

[0023] 本発明の方法で用いられる糖類としては還元性単糖及び二糖が望ましく、例えば、リボース、キシロース、アラビノース、グルコース及びフラクトースなどの単糖類、シュクロース、マルトース及びラクトースなどの二糖類を挙げることができ、好ましくは、キシロース、グルコース及びフラクトースが挙げられ、特に好ましくはグルコースである。これらは単独で用いても良いし、2種類以上組み合わせて用いても良い。

[0024] 本発明の方法における水溶液又は懸濁液中の糖類の最終濃度としては、通常0.1 M以上、好ましくは0.2 M以上、より好ましくは0.5 M以上、最も好ましくは1 M以上であり、通常6.7 M以下、好ましくは6 M以下、より好ましくは5 M以下、さらに好ましくは3 M以下、最も好ましくは2.7 M以下である。具体的には、例えば、0.1～6.7 M、好ましくは0.2～5 M、より好ましくは0.5～3 M、さらに好ましくは1～3 M、最も好ましくは1～2.7 Mである。なお、糖類を2種類以上用いる場合は、その最終濃度の合計が上記範囲内であれば良い。ここで、「糖類の最終濃度」とは、上記の通り、糖類を含む水溶液である場合は、当該水溶液中の濃度をいい、糖類を含む懸濁液である場合は、当該懸濁液が加熱され、可溶化された後の水溶液中における濃度をいう。

[0025] また、水溶液又は懸濁液中でのアミノ酸又はその塩に対する糖類のモル比は特に限定されないが、通常、アミノ酸又はその塩1モルに対して、0.01～10モル、好ましくは0.1～5モル、より好ましくは0.5～2モルである。

[0026] さらに、本発明の方法の別の態様においては、アミノ酸又はその塩を0.01～8.5 M、及び糖類を0.01～6.7 Mの最終濃度で含み、さらに

、水溶液又は懸濁液中に、アミノ酸又はその塩に対する糖類のモル比が、アミノ酸又はその塩 1 モルに対して 0.01～105 モルの範囲内であり、かつアミノ酸又はその塩の最終濃度及び糖類の最終濃度がともに 0.1 M 未満とならないように、アミノ酸又はその塩及び糖類が含まれていれば、当該水溶液又は懸濁液を加熱することにより、0.1 ppm 以上のシクロテンが生成され得る。

[0027] 本態様において用いられるアミノ酸又はその塩、及び糖類については、上記と同様である。

また、本態様における水溶液又は懸濁液中のアミノ酸又はその塩の最終濃度としては、通常 0.01 M 以上、好ましくは 0.1 M 以上、より好ましくは 0.2 M 以上、さらに好ましくは 0.5 M 以上、最も好ましくは 1 M 以上であり、通常 8.5 M 以下、好ましくは 7 M 以下、より好ましくは 5 M 以下、さらに好ましくは 3 M 以下、最も好ましくは 2.7 M 以下である。具体的には、例えば、0.01～8.5 M、好ましくは 0.1～7 M、より好ましくは 0.2～5 M、さらに好ましくは 0.5～3 M、さらにより好ましくは 1～3 M、最も好ましくは 1～2.7 M である。アミノ酸又はその塩を 2 種類以上用いる場合は、その最終濃度の合計が上記範囲内であれば良い。

本態様における水溶液又は懸濁液中の糖類の最終濃度としては、通常 0.01 M 以上、好ましくは 0.1 M 以上、より好ましくは 0.2 M 以上、さらに好ましくは 0.5 M 以上、最も好ましくは 1 M 以上であり、通常 6.7 M 以下、好ましくは 6 M 以下、より好ましくは 5 M 以下、さらに好ましくは 3 M 以下、最も好ましくは 2.7 M 以下である。具体的には、例えば、0.01～6.7 M、好ましくは 0.1～6 M、より好ましくは 0.2～5 M、さらに好ましくは 0.5～3 M、さらにより好ましくは 1～3 M、最も好ましくは 1～2.7 M である。糖類を 2 種類以上用いる場合は、その最終濃度の合計が上記範囲内であれば良い。

[0028] さらに、本態様では、水溶液又は懸濁液中におけるアミノ酸又はその塩に対する糖類のモル比は、アミノ酸又はその塩 1 モルに対して、通常 0.01

～105モルであり、好ましくは0.01～10モルであり、より好ましくは0.1～5モルであり、さらに好ましくは0.5～2モルである。

また、アミノ酸又はその塩及び糖類は、水溶液又は懸濁液中に、それらの最終濃度がともに0.1M未満とならないように含まれ、好ましくは、それらの最終濃度がともに0.2M未満とならないように含まれる。水溶液又は懸濁液中におけるアミノ酸又はその塩及び糖類の最終濃度がともに0.1M未満である場合には、0.1ppm以上のシクロテンが生成されない。

[0029] 本発明の方法においては、特に限定されないが、好ましくは、上記アミノ酸又はその塩及び上記糖類は、それぞれ所望の量を秤取し、水を加えて混合し、水溶液又は懸濁液として加熱する。前記水としては、市水、町水等の水道水や、蒸留水、脱イオン水等の精製水を用いることが好ましい。水の使用量は、アミノ酸又はその塩及び糖類の各使用量に応じ、それぞれの最終濃度が上記の範囲内となる量である。水溶液又は懸濁液の加熱温度は、通常50～180℃であり、好ましくは70～160℃であり、より好ましくは90～160℃であり、さらに好ましくは90～150℃であり、特に好ましくは95～150℃である。当該加熱温度が50℃未満であると、シクロテンが十分に生成されない傾向がある。一方、当該加熱温度が180℃を超えると、コゲ臭が生じて風味素材に異風味がつく傾向がある。

[0030] 上記水溶液又は懸濁液の加熱方法は、加熱温度が上記の範囲内になれば特に制限されず、直接加熱及び間接加熱のどちらでもよく、例えば、直火、電気ヒーター、マイクロウェーブ等による加熱が挙げられる。また加熱中の攪拌はあってもなくてもよい。加熱に用いられる装置としては、例えば、オイルバス、ウォーターバス、恒温槽、ヒートブロック、ニードー、コンビミックス等が挙げられる。勿論、これらに制限されるものではない。

[0031] 本発明の方法において、上記水溶液又は懸濁液の加熱を開始した時のpHは、通常5～9であり、好ましくは6～9であり、より好ましくは7～9である。当該pHが5未満であると、シクロテンが十分に生成されない傾向があり、当該pHが9を超えると風味素材に異風味がつく傾向がある。

なお、上記水溶液又は懸濁液の加熱開始時のpHを、以下「初発pH」ともいう。

[0032] 上記水溶液又は懸濁液のpHの調整は、飲食品に一般的に用いられるpH調整剤を用いて行うことができる。本発明において用い得るpH調整剤に特に限定は無いが、流通性の点から、塩酸、リン酸、クエン酸、蟻酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水等が好ましい。勿論、これらに制限されるものではない。

[0033] 本発明の方法における上記水溶液又は懸濁液の加熱時間は、加熱温度等に応じて適宜設定すればよいが、通常1～64時間であり、好ましくは2～32時間である。当該加熱時間が1時間未満であると、シクロテンが十分に生成されない傾向がある。一方、当該加熱時間が64時間を超えると、コゲ臭が生じ、風味素材に異風味がつく傾向がある。

また、シクロテンの生成量の点からは、95～160℃で1～7時間加熱することが好ましく、150℃で1～5時間、又は160℃で1～3時間加熱することがより好ましい。

[0034] 本発明の方法においては、加熱反応の途中で再度pH調整（以下、「2段目pH調整」ともいう）をする工程を加えても良い。2段目pH調整を行うタイミングは、水溶液又は懸濁液中のアミノ酸又はその塩及び糖類の濃度や加熱温度によって適宜調整すればよいが、例えば加熱開始後0.5～4時間後であり、好ましくは1～2時間後である。また、2段目pH調整は、加熱開始時のpH、即ち初発pHに関わらず、水溶液又は懸濁液のpHが7～9になるように行うことが好ましく、8～9になるように行うことがより好ましい。なお、加熱反応中2段目pH調整を行う場合の加熱時間も、加熱温度等に応じて適宜設定すればよいが、2段目pH調整を行わない場合と同様に、最初に加熱を開始してから終了するまでの総時間として、通常1～64時間であり、好ましくは2～32時間であり、より好ましくは4～16時間である。

[0035] 2段目pH調整を行う場合の加熱温度は、2段目pH調整を行わない場合

と同様に、通常50～180℃であり、好ましくは70～160℃であり、より好ましくは90～150℃である。

[0036] 本発明の方法で得られる風味素材は、シクロテンを含有する。該風味素材中のシクロテンの含有量は、通常0.1 ppm以上であり、好ましくは1 ppm以上であり、より好ましくは10 ppm以上であり、最も好ましくは50 ppm以上である。また、該風味素材中のシクロテンの含有量は、通常1,000 ppm以下であり、好ましくは500 ppm以下であり、より好ましくは200 ppm以下である。風味素材中のシクロテン含有量が0.1～1,000 ppmの範囲であれば、飲食品に好ましい香気及び／又は風味を付与することができる。

本発明の方法により得られる風味素材中のシクロテン含有量は、ガスクロマトグラフィー質量分析計（GC-MS）等により、定量することができる。

[0037] 本発明の方法で得られたシクロテンを含有する風味素材は、反応終了後に、そのまま用いても良いし、又は、本発明の目的を損なわない限りにおいて、適宜精製処理等を施したり、賦形剤（例、アラビアガム、加工澱粉、 α -サイクロデキストリン、 β -サイクロデキストリン、 γ -サイクロデキストリン、分岐状サイクロデキストリン、大豆多糖類、ゼラチン、デキストリン、脱脂粉乳、乳糖、少糖類等）等を添加したりして用いてもよい。

[0038] また、本発明の方法の加熱反応終了後、反応生成物を冷凍し、反応生成物に含まれる未反応のアミノ酸を晶析させて除去する工程を経た後に、風味素材として用いてもよい。反応生成物の冷凍は、-10～-15℃で12～36時間行うことが好ましく、-15～-20℃で12～36時間行うことがより好ましい。析出した未反応のアミノ酸は、自然沈降、濾過等の手法により除去することができる。

[0039] （2）本発明の風味素材

本発明の方法によって得られた風味素材（以下、単に「本発明の素材」とも称する）は、飲食品にふくらみのある風味、甘い香気及び／又は風味、持続性のある風味等の好ましい香気及び／又は風味を付与することができる。

「ふくらみのある風味」とは、飲食品を口に含んでから2秒後から4秒後までに感じる、口腔中に広がる風味を意味する。また、「甘い香気及び／又は風味」とはメープル、ウォールナッツに似た甘いカラメル様の香気及び／又は風味を意味する。また、「持続性のある風味」とは飲食品を口に含んでから4秒後から6秒後までに感じる、口腔中に持続する風味を意味する。

[0040] 本発明において、本発明の素材におけるシクロテンの「含有量」とは、本発明の素材が賦形剤等を添加してなる場合には、添加した賦形剤等の重量を除いて算出した含有量を意味する。

[0041] 具体的には、本発明の素材におけるシクロテンの含有量は、通常0.1 ppm以上、好ましくは1 ppm以上、より好ましくは10 ppm以上、最も好ましくは50 ppm以上であり、通常1000 ppm以下、好ましくは500 ppm以下、より好ましくは200 ppm以下である。本発明の素材におけるシクロテンの含有量が上記範囲内であると、ふくらみのある風味、甘い香気及び／又は風味、持続性のある風味等の好ましい香気及び／又は風味を飲食品に付与する効果が高い。

[0042] 本発明の素材におけるシクロテンの含有量は、ガスクロマトグラフィー質量分析計（GC-MS）等により、定量可能である。

[0043] 本発明の素材の形態は、特に制限されないが、例えば、液体状（油状、スラリー状等を含む）、固体状（粉末状、顆粒状等を含む）、ゲル状、ペースト状等が挙げられる。

[0044] 本発明の素材が添加される飲食品としては、例えば、調味料をはじめ、スープ、畜肉、鶏肉、魚介類等を加工した加工食品、ふりかけ、インスタント食品、スナック食品、缶詰食品、乳または乳製品、及び乳化食品等が挙げられるが、それらに限定されず、その他の広範な食品類にも本発明の素材を添加することができる。本発明の風味素材を添加した飲食品には、ふくらみのある風味、甘い香気及び／又は風味、持続性のある風味等の好ましい香気及び／又は風味が付与される。

[0045] 本発明の素材の飲食品への添加濃度は、その形態及びシクロテン含有量等

にもよるが、通常10ppm～10%であり、好ましくは50ppm～6%であり、より好ましくは100ppm～3%である。本発明の風味素材の添加濃度が低すぎると、好ましい香気及び／又は風味の付与効果が得られず、添加濃度が高すぎると、飲食品として自然でなく人工的な香気及び／又は風味が付与されてしまう傾向がある。

[0046] 本発明の素材は、後掲の実施例5でも示す通り、市販のシクロテン香料を単独で用いる場合に比べて低濃度のシクロテン量で、飲食品に好ましい香気及び／又は風味を付与することができる。

[0047] (3) 本発明の製造方法により得られる風味素材を含有する飲食品

本発明はまた、本発明の製造方法により得られる風味素材を含有する飲食品（以下、単に「本発明の飲食品」とも称する）を提供する。

本発明の素材が添加された飲食品は、シクロテンを0.001ppb～100ppm、好ましくは0.005ppb～60ppm、より好ましくは0.01ppb～30ppm含有し、ふくらみのある風味、甘い香気及び／又は風味、持続性のある風味等の好ましい香気及び／又は風味を有する。

[0048] (4) 本発明の飲食品の製造方法

本発明の素材を飲食品に添加することにより、ふくらみのある風味、甘い香気及び／又は風味、持続性のある風味等の好ましい香気及び／又は風味を有する飲食品を製造することができる。従って、本発明はさらに、本発明の素材を飲食品に添加する工程を含む、飲食品の製造方法をも提供する。本発明の方法において対象となる飲食品は特に限定されず、具体的には上記に例示したものが挙げられる。

[0049] 本発明の風味素材を飲食品に添加する時期は特に制限されず、例えば、飲食品を製造又は調理等する際に、他の原材料と併せて添加してもよいし、飲食品の製造後又は調理後に添加してもよく、飲食品の喫食直前及び／又は喫食中に添加してもよい。

また、本発明の風味素材は、飲食品に直接添加してもよく、水、出し汁、調理油等に混合して添加してもよい。

本発明の風味素材は、飲食品あたりのシクロテン含有量が0.001ppb～100ppm、好ましくは0.005ppb～60ppm、より好ましくは0.01ppb～30ppmとなるように添加される。

[0050] なお、本発明の飲食品は、本発明の風味素材を飲食品に添加する工程以外は、公知の飲食品と同様の原料を用い、公知の飲食品と同様に製造することができる。

実施例

[0051] 以下の実施例において本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

[0052] 以下の実施例及び比較例における風味素材の製造条件及び風味素材中のシクロテン量の測定条件は、以下の通りである。

(1) 加熱反応に用いたアミノ酸又はその塩及び糖類

特に断りの無い限り、アミノ酸又はその塩及び糖類は、和光純薬株式会社製を用いた。

(2) 加熱反応条件

各実施例及び比較例に示す量のアミノ酸又はその塩と糖類を、30mL容ガラス製バイアル瓶に入れ、水10gを添加して室温で10分間混合し、溶解又は懸濁した。その後、2M水酸化ナトリウム水溶液または2M塩酸水溶液で水溶液又は懸濁液のpHを調整し、ヒートブロック（IKA社製、RCT basic）で水溶液又は懸濁液を攪拌しながら一定時間加熱した。尚、加熱温度及び時間は各実施例及び比較例に記載の通りである。加熱後の反応溶液を冷却後、ガスクロマトグラフィーに供した。

(3) 風味素材中のシクロテン量の測定方法

ガスクロマトグラフィー質量分析計（GC-MS）により、下記に示す条件下に測定を行った。

<分析機器>

GC-MS；アジレント（Agilent）社製 型番5973-N

オートサンプラー（前処理、注入装置）；ゲステル（GESTEL）社製

型番M P S 2

<分析前処理>

サンプル5 mLをセプタム付き20 mL容バイアル瓶に入れ、70℃に加熱しながら固相マイクロ抽出（SPME）ファイバー（85 μ m Polyacrylate 57294-U:White）をヘッドスペース部分に60分間暴露し、成分を吸着させた。

<分析条件>

カラム；アジレント（Agilent）社製 DB-WAX（60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m）

注入条件；220℃

モード；スプリットレス

ヘッド圧力；初期圧力=105 kPaから13 kPa/分で200 kPaまで昇圧し、200 kPaで4分間保持。

オープン条件；50℃で0.6分間保持後、25℃/分で230℃まで昇温し、230℃で4.2分間保持。

[0053] [比較例]

グルタミン酸7.4 mgとグルコース0.9 mgを30 mL容ガラス製バイアル瓶に計り取り、水10 gを添加して混合した。水溶液中のグルタミン酸及びグルコースの最終濃度はそれぞれ5 mMであった。水溶液のpH調整は行わず、150℃で1時間加熱した。加熱後のサンプル中のシクロテン含有量は検出限界以下であった。なお、前記シクロテンの検出限界は0.01 ppmである。

[0054] [実施例1] 各種糖類を用いたシクロテン生成の検討

実施例1-1～1-3、比較例1-1～1-3として、グルタミン酸ナトリウム9.35 gと各種糖類（グルコース9 g、フラクトース9 g、キシロース7.5 g）を30 mL容ガラス製バイアル瓶に計り取り、水10 gを添加して混合した。水溶液中のグルタミン酸ナトリウムの最終濃度は1.8 M、糖の最終濃度は各々1.8 Mであった。各実験区で用いたアミノ酸又はそ

の塩及び糖類を表 1 に示す。各水溶液の pH を 2 M 水酸化ナトリウム水溶液で 8 に調整した後、95℃で 8 時間加熱した。加熱後の各サンプル中のシクロテン含有量の測定結果を表 2 に示す。なお、表 2 中のシクロテン含有量の測定値の単位は ppm である。

[0055] [表1]

実験区	反応に用いたアミノ酸又はその塩及び糖類
実施例1-1	グルコース+グルタミン酸ナトリウム
実施例1-2	フラクトース+グルタミン酸ナトリウム
実施例1-3	キシロース+グルタミン酸ナトリウム
比較例1-1	グルコース
比較例1-2	フラクトース
比較例1-3	キシロース

[0056] [表2]

実験区	加熱時間			
	0時間	2時間	5時間	8時間
実施例1-1	N.D.	17.3	24.1	28.0
実施例1-2	N.D.	17.3	32.8	29.8
実施例1-3	N.D.	16.9	18.7	20.8
比較例1-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
比較例1-2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
比較例1-3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
N.D.: 検出限界 (0.01 ppm) 以下				

[0057] 表 2 の結果から分かるように、水中にグルコース、フラクトース又はキシロースのみが存在し、グルタミン酸ナトリウムが存在しない比較例 1-1 ～ 1-3 では、シクロテンは検出限界以下であった。一方、これらの糖類とグルタミン酸ナトリウムが水中に共存する実施例 1-1 ～ 1-3 では、約 17 ～ 33 ppm のシクロテンの生成が見られた。

[0058] [実施例 2] 各種アミノ酸又はその塩を用いたシクロテン生成の検討

実施例 2-1 ～ 2-5、比較例 2-1 ～ 2-17 として、各種アミノ酸又はその塩及びグルコースをバイアル瓶に計り取り、水 10 g を添加して混合し、水溶液を調製した。水溶液中の各アミノ酸又はその塩の最終濃度及びグ

ルコースの最終濃度は各々 1 M であった。各実験区で用いたアミノ酸又はその塩及び糖類を表 3 に示す。

各水溶液の pH を 2 M 水酸化ナトリウム水溶液又は 2 M 塩酸水溶液にて 7 に調整した後、各々 95℃ で 17 時間加熱した。グルタミン酸ナトリウムとグルコースを含む水溶液を加熱した後のサンプル（実施例 2-1）中のシクロテン量を 100 とした場合の、他のアミノ酸又はその塩を用いた場合のシクロテン量の相対値を図 1 に示す。

[0059] [表3]

実験区	アミノ酸又はその塩	糖類
実施例2-1	L-グルタミン酸ナトリウム	グルコース
実施例2-2	L-アスパラギン酸ナトリウム	
実施例2-3	L-メチオニン	
実施例2-4	L-バリン	
実施例2-5	L-ヒスチジン塩酸塩	
比較例2-1	L-システイン	
比較例2-2	L-シスチン	
比較例2-3	L-アスパラギン	
比較例2-4	L-フェニルアラニン	
比較例2-5	L-スレオニン	
比較例2-6	L-セリン	
比較例2-7	L-グルタミン	
比較例2-8	L-チロシン	
比較例2-9	L-トリプトファン	
比較例2-10	グリシン	
比較例2-11	L-アラニン	
比較例2-12	L-ロイシン	
比較例2-13	L-イソロイシン	
比較例2-14	L-プロリン	
比較例2-15	L-リジン塩酸塩	
比較例2-16	L-アルギニン塩酸塩	
比較例2-17	L-ヒドロキシプロリン	

[0060] 図 1 の結果から分かるように、グルコースと反応させるアミノ酸又はその塩がグルタミン酸ナトリウム、アスパラギン酸ナトリウム、メチオニン、バリン又はヒスチジン塩酸塩である場合にシクロテンの生成が認められ、特に

グルタミン酸ナトリウム又はアスパラギン酸ナトリウムである場合には、その他のアミノ酸又はその塩である場合と比較して、多量のシクロテンの生成が認められた。

[0061] [実施例 2 A ~ 2 C] アミノ酸又はその塩及び糖類の最終濃度の影響の検討

フラクトース量を一定としてグルタミン酸ナトリウム量を変化させた場合（実施例 2 A）、グルタミン酸ナトリウム量を一定としてフラクトース量を変化させた場合（実施例 2 B）、及びグルタミン酸ナトリウム 1 モルに対するフラクトースのモル比を 1 として、それぞれの量を変化させた場合（実施例 2 C）について、シクロテンの生成量を検討した。

グルタミン酸ナトリウムとしては、L-グルタミン酸ナトリウム・一水和物（味の素株式会社製）を用い、フラクトースとしては、純果糖 S（加藤化学株式会社製、フラクトース 99.9%）を用いた。表 4 に示す量の前記グルタミン酸ナトリウム及びフラクトースを、それぞれ 30 mL 容のガラスバイアル瓶に秤取し、蒸留水 10 mL を加えて室温で攪拌混合し、溶解又は懸濁した。前記水溶液又は懸濁液の pH を測定し、pH が 7.0 ± 0.5 となるように、2 M 水酸化ナトリウム水溶液又は 2 M 塩酸水溶液にて調整した後、油浴中 95 °C で 5 時間加熱した。次いで冷却し、SPME バイアルに移して GC-MS によりシクロテンを定量した。

定量結果は、表 4 に併せて示した。

[0062]

[表4]

実験区	L-グルタミン酸ナトリウム		フラクトース		フラクトース/L-グルタミン酸ナトリウム(モル比)	シクロテン量(ppm)
	秤量重量(g)	最終濃度(M)	秤量重量(g)	最終濃度(M)		
実施例2A-1	0.09	0.025	9.0	2.6	103.5	0.2
実施例2A-2	0.19	0.053	9.0	2.6	49.0	0.2
実施例2A-3	0.37	0.10	9.0	2.6	25.2	0.4
実施例2A-4	0.94	0.25	9.0	2.5	9.9	0.8
実施例2A-5	1.9	0.48	9.0	2.4	5.0	1.3
実施例2A-6	3.7	0.88	9.0	2.2	2.5	1.6
実施例2A-7	9.4	1.8	9.0	1.8	1.0	4.1
実施例2A-8	18.7	2.7	9.0	1.3	0.5	7.3
実施例2B-1	9.4	2.6	0.09	0.026	0.01	0.8
実施例2B-2	9.4	2.6	0.18	0.051	0.02	1.2
実施例2B-3	9.4	2.5	0.36	0.10	0.04	2.2
実施例2B-4	9.4	2.4	0.90	0.24	0.1	3.7
実施例2B-5	9.4	2.4	1.8	0.47	0.2	5.5
実施例2B-6	9.4	2.2	3.6	0.87	0.4	6.0
実施例2B-7	9.4	1.8	9.0	1.8	1.0	5.5
実施例2B-8	9.4	1.3	18.0	2.7	2.0	4.2
比較例2C-1	0.09	0.047	0.09	0.049	1.0	ND
比較例2C-2	0.19	0.098	0.18	0.096	1.0	ND
実施例2C-1	0.94	0.42	0.90	0.42	1.0	0.3
実施例2C-2	1.9	0.73	1.8	0.73	1.0	0.7
実施例2C-3	3.7	1.2	3.6	1.2	1.0	4.5
実施例2C-4	9.4	1.8	9.0	1.8	1.0	5.1
実施例2C-5	18.7	2.1	18.0	2.1	1.0	3.7
N.D.: 検出限界 (0.01ppm以下)						

[0063] 表4に示されるように、グルタミン酸ナトリウム及びフラクトースの最終濃度がそれぞれ0.1M以上である場合には、0.1ppm以上のシクロテンの生成が認められた（実施例2A-3～2A-8、2B-3～2B-8、2C-1～2C-5）。また、グルタミン酸ナトリウムの最終濃度が0.1M未満であっても、グルタミン酸ナトリウム1モルに対するフラクトースのモル比が103.5又は49.0である場合（実施例2A-1、2A-2）、又はフラクトースの最終濃度が0.1M未満であっても、グルタミン酸ナトリウム1モルに対するフラクトースのモル比が0.01又は0.02である場合（実施例2B-1、2B-2）には、0.1ppm以上のシクロテンの生成が見られた。しかし、グルタミン酸ナトリウム及びフラクトースの最終濃度がいずれも0.1M未満である場合には、0.1ppm以上のシクロテンの生成は見られなかった（比較例2C-1、2C-2）。

[0064] [実施例3] 加熱温度及び加熱時間の検討

(1) 実施例3-1～3-12として、果糖ぶどう糖液糖F-55（日本澱粉工業株式会社製）10gとグルタミン酸ナトリウム（味の素株式会社製

） 9. 4 g をバイアル瓶に計り取り、混合し、水溶液を調製した。なお、果糖ぶどう糖液糖 F-55 には、グルコース 34 % 及びフラクトース 41 % が含まれる。また、水溶液中のグルタミン酸ナトリウムの最終濃度は 2. 6 M、糖類（グルコース及びフラクトース）の最終濃度は 2. 2 M であった。

各水溶液の pH を 2 M 水酸化ナトリウム水溶液で 8. 5 に調整した後、サンプルを表 5 に記載の条件（温度及び時間）で各々加熱した。加熱後のサンプル中のシクロテン量を図 2 に示す。

[0065] [表5]

実験区	加熱温度(°C)	加熱時間(時間)
実施例3-1	95	5
実施例3-2	110	2
実施例3-3	110	3.5
実施例3-4	110	5.5
実施例3-5	110	6.5
実施例3-6	130	2
実施例3-7	130	3.5
実施例3-8	130	4.5
実施例3-9	130	6.5
実施例3-10	150	2
実施例3-11	150	3.5
実施例3-12	150	4.5

[0066] 図 2 の結果から分かるように、加熱温度 95 ～ 150 °C、加熱時間 2 ～ 6. 5 時間で 10 ～ 90 ppm のシクロテンが生成した。特に加熱温度 150 °C のときに 70 ～ 90 ppm のシクロテンが生成した。

[0067] （2）実施例 3-13 ～ 3-40 として、L-グルタミン酸ナトリウム・一水和物（味の素株式会社製）9. 4 g と純果糖 S（加藤化学株式会社製、フラクトース 99. 9 %）9 g を 30 mL 容のガラスバイアル瓶に秤取し、蒸留水 10 mL を加えて室温で攪拌混合した。グルタミン酸ナトリウム及びフラクトースの最終濃度は、ともに 1. 8 M であった。前記懸濁液の pH を測定し、pH が 7. 0 ± 0. 5 となるように、2 M 水酸化ナトリウム水溶液又は 2 M 塩酸水溶液にて調整した後、油浴中表 6 に示す条件（温度及び時間

）で加熱した。次いで冷却し、SPMEバイアル瓶に移してGC-MSによりシクロテンを定量した。

定量結果は、表6に併せて示した。

[0068] [表6]

実験区	加熱温度(°C)	加熱時間(時間)	シクロン生成量(ppm)
実施例3-13	95	1	1.2
実施例3-14	95	3	3.8
実施例3-15	95	5	5.6
実施例3-16	95	7	6.9
実施例3-17	110	1	3.0
実施例3-18	110	3	8.4
実施例3-19	110	5	9.2
実施例3-20	110	7	12.0
実施例3-21	120	1	12.2
実施例3-22	120	3	13.0
実施例3-23	120	5	21.6
実施例3-24	120	7	12.3
実施例3-25	130	1	13.9
実施例3-26	130	3	15.7
実施例3-27	130	5	22.2
実施例3-28	130	7	14.3
実施例3-29	140	1	58.2
実施例3-30	140	3	43.3
実施例3-31	140	5	45.0
実施例3-32	140	7	57.6
実施例3-33	150	1	95.2
実施例3-34	150	2	69.6
実施例3-35	150	3	73.5
実施例3-36	150	5	62.6
実施例3-37	160	1	52.7
実施例3-38	160	2	70.5
実施例3-39	160	3	71.6
実施例3-40	160	5	32.1

[0069] 表6に示されるように、グルタミン酸ナトリウムとフラクトースを含む懸濁液を加熱した場合も、95°C～160°Cで1～7時間加熱した場合に、0.1ppm以上のシクロテンの生成が認められた。

特に、150°Cで1～3時間加熱した場合（実施例3-33～3-35）、及び160°Cで2～3時間加熱した場合（実施例3-38、3-39）に

、約 70 ppm 以上のシクロテンの生成が認められた。

[0070] [実施例 4] 2 段階 pH 調整の検討

実施例 4-1～4-16 として、純果糖 S（加藤化学株式会社製、フラクトース 99.9%）9 g とグルタミン酸ナトリウム（味の素株式会社製）9.4 g をバイアル瓶に計り取り、水 10 g を添加して混合し、水溶液を調製した。水溶液中のグルタミン酸ナトリウム及びフラクトースの最終濃度は各々 1.8 M であった。

各水溶液の pH を 2 M 水酸化ナトリウム水溶液又は 2 M 塩酸水溶液で各々 5～9 に調整（表 7 中、「初発 pH」と記載）して、95℃で 1 時間加熱した。その後、2 M 水酸化ナトリウム水溶液で pH を 7～9 に調整（表 7 中、「2 段階 pH」と記載）し、更に 95℃で 4 時間加熱した。各実験区の pH 条件を表 5 に、加熱後のサンプル中のシクロテン量を図 3 に示す。

[0071] [表 7]

実験区	初発pH	2段階pH
実施例4-1		7
実施例4-2	5	8
実施例4-3		9
実施例4-4		7
実施例4-5	6	8
実施例4-6		9
実施例4-7		7
実施例4-8	7	8
実施例4-9		9
実施例4-10		7
実施例4-11	8	8
実施例4-12		9
実施例4-13		7
実施例4-14	9	8
実施例4-15		9
実施例4-16	7	無調整

[0072] 図 3 の結果から分かるように、初発 pH にもよるが、加熱反応開始 1 時間後に pH を 7～9 に調整することで、反応サンプル中のシクロテン量が増加

する傾向が見られた。特に、初発pHが5～7である場合に、2段目pHを8又は9とすることにより、また初発pHが9である場合に、2段目pHを9とすることにより、シクロテン量が著しく増加した。

[0073] [実施例5] ティットコーチュン煮汁の製造

＜風味素材の製造＞

果糖ぶどう糖液糖F-55（日本澱粉工業株式会社製）10gとグルタミン酸ナトリウム（味の素株式会社製）9.4gをバイアル瓶に計り取り、水溶液を調製した。水溶液のpHを2M水酸化ナトリウム水溶液で8.5に調整したサンプル、及びpH無調整のサンプル（pH=5.8）を、それぞれ表8に記載の条件（温度及び時間）で加熱し、本発明品1、本発明品2とした。なお、本発明品1、本発明品2ともに、加熱途中での2段目pH調整は行わなかった。

本発明品1及び本発明品2のシクロテン量は、それぞれ44ppm及び28ppmであった。

[0074] [表8]

	本発明品1	本発明品2
pH	8.5	5.8
加熱温度（℃）	130	95
加熱時間（時間）	6	5

[0075] ＜ティットコーチュン煮汁の調製＞

ティットコーチュン煮汁は以下のように調製した。

豚バラ肉200g、タマネギ50g、ニンニク5g、ショウガ5g、ニョクマム17g、砂糖26g、水163gを原料とした。豚バラ肉は、予め、表面に色が付くまで数分間フライパンで焼いた。タマネギ、ニンニク、ショウガをよく炒め、豚バラ肉、ニョクマム、砂糖、水を入れて、約30分間煮込み、煮汁を得た。

実施例5-1、5-2、比較例5-1、5-2として、得られたティットコーチュン煮汁に、市販のシクロテン香料（シグマアルドリッチ社製）、本

発明品 1、本発明品 2 を表 9 に記載の通り添加した。得られた煮汁中のシクロテン濃度（算出値）は表 9 に記載の通りである。

[0076] [表9]

	添加素材	煮汁への添加量 (ppm)	煮汁中でのシクロテン濃度 (ppb)
比較例5-1	無添加	0	0
比較例5-2	シクロテン香料	0.25	250
実施例5-1	本発明品 1	100	4.4
実施例5-2	本発明品 2	100	2.8

[0077] <ティットコーチュン煮汁の香気及び／又は風味の評価>

上記で得られたティットコーチュン煮汁について、煮込み時間 90 分の煮汁の香気及び／又は風味の評点を 5.0 点、煮込み時間 30 分の煮汁の香気及び／又は風味の評点を 1.0 点として、5 人の専門パネルで官能評価を行った。評価項目は、「甘い風味」、「中から後にかけてのふくらみ」（図 4 中、「中～後のふくらみ」と記載）、「持続性」、及び「煮込み時間 90 分の煮汁との類似性」（図 4 中、「類似性」と記載）である。なお、「甘い風味」とはメープル、ウォールナッツに似た甘いカラメル様の香気及び／又は風味であり、「中から後にかけてのふくらみ」とは、煮汁を口に含んでから 2 秒後から 4 秒後までに感じる、口腔中に広がる風味である。また、「持続性」とは煮汁を口に含んでから 4 秒後から 6 秒後までに感じる、口腔中に持続する風味である。官能評価結果を図 4 に示す。

[0078] 図 4 から分かる通り、市販のシクロテン香料添加煮汁（比較例 5-2）、本発明品 1 添加煮汁（実施例 5-1）及び本発明品 2 添加煮汁（実施例 5-2）は、いずれも無添加品（比較例 5-1）に比べ、甘い風味、中から後にかけてのふくらみ及び持続性が付与され、90 分煮込み品により近づくことが確認された。また、本発明品 1 及び本発明品 2 添加煮汁では、煮汁中のシクロテン濃度（算出値）はそれぞれ市販のシクロテン香料添加煮汁の 1/60 及び 1/90 程度であるが、市販のシクロテン香料添加煮汁と同程度の香気及び／又は風味が認められた。

従って、本発明の風味素材は、市販のシクロテン香料に比べ、極めて高い

香気及び／又は風味付与効果を有することが確認された。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明によれば、食品利用に適し、飲食品に香気及び／又は風味を付与するのに十分な量のシクロテンを含有する風味素材の製造方法、及び該風味素材を提供し得る。

また、本発明の風味素材により、好ましい香気及び／又は風味の付与された飲食品を製造し、提供することができる。

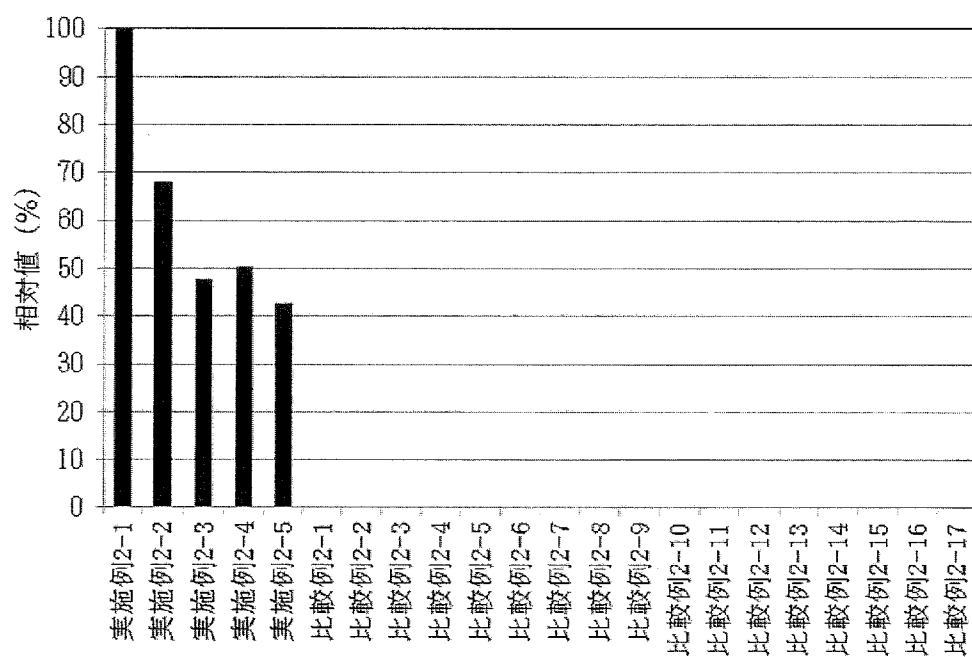
[0080] 本出願は日本国で出願された特願2013-063871（出願日：2013年3月26日）を基礎としており、その内容は本明細書に全て包含されるものである。

請求の範囲

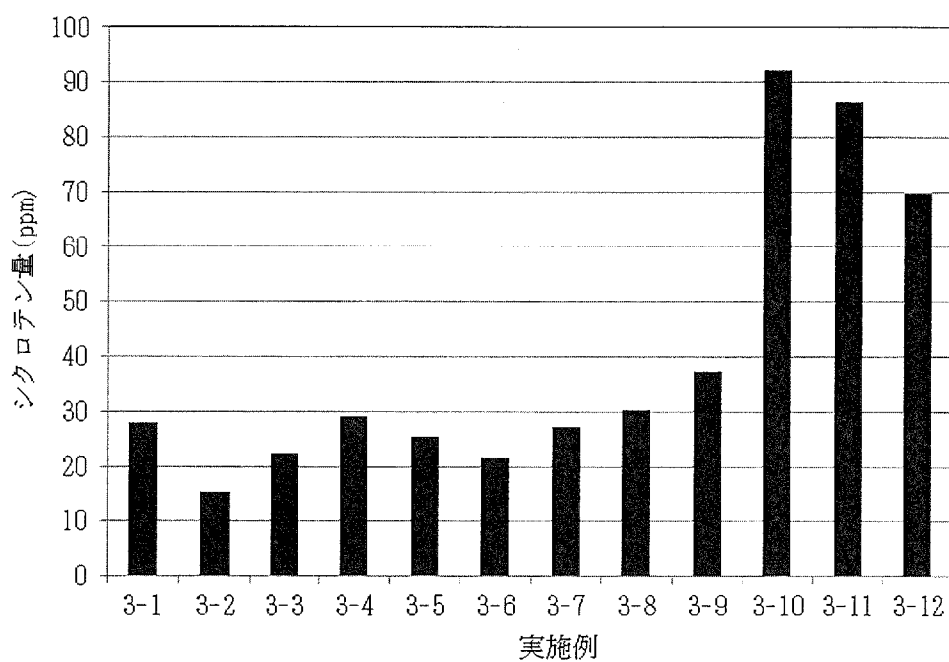
- [請求項1] アスパラギン酸、グルタミン酸、メチオニン、バリン及びヒスチジン並びにこれらの塩からなる群より選択される1種又は2種以上のアミノ酸又はその塩を0.1～8.5 M、並びにリボース、キシロース、アラビノース、グルコース、フラクトース、シュクロース、マルトース及びラクトースからなる群より選択される1種又は2種以上の糖類を0.1～6.7 Mの最終濃度で含む水溶液又は懸濁液を加熱する工程を含む、シクロテンを0.1 ppm以上含有する風味素材の製造方法。
- [請求項2] アミノ酸又はその塩及び糖類を含む水溶液を加熱する工程を含む、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記糖類が、キシロース、グルコース及びフラクトースからなる群より選択される1種又は2種以上である、請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項4] 前記アミノ酸又はその塩がグルタミン酸ナトリウムである、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項5] 前記加熱を開始した時のpHが5～9である、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項6] 前記加熱温度が50～180℃である、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項7] 前記加熱を開始した後において、さらにpHを7～9に調整する工程を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の方法により得られる風味素材。
- [請求項9] 請求項8に記載の風味素材を含有する、飲食品。
- [請求項10] 請求項8に記載の風味素材を、飲食品あたりのシクロテン含有量が0.001 ppb～100 ppmとなるように添加する工程を含む、飲食品の製造方法。

[請求項11] アスパラギン酸、グルタミン酸、メチオニン、バリン及びヒスチジン並びにこれらの塩からなる群より選択される1種又は2種以上のアミノ酸又はその塩を0.01～8.5 M、並びにリボース、キシロース、アラビノース、グルコース、フラクトース、シュクロース、マルトース及びラクトースからなる群より選択される1種又は2種以上の糖類を0.01～6.7 Mの最終濃度で含み、さらに、アミノ酸又はその塩に対する糖類のモル比が、アミノ酸又はその塩1モルに対して0.01～105モルであり、かつ、アミノ酸又はその塩の最終濃度及び糖類の最終濃度がともに0.1 M未満とならないように含む水溶液又は懸濁液を加熱する工程を含む、シクロテンを0.1 ppm以上含有する風味素材の製造方法。

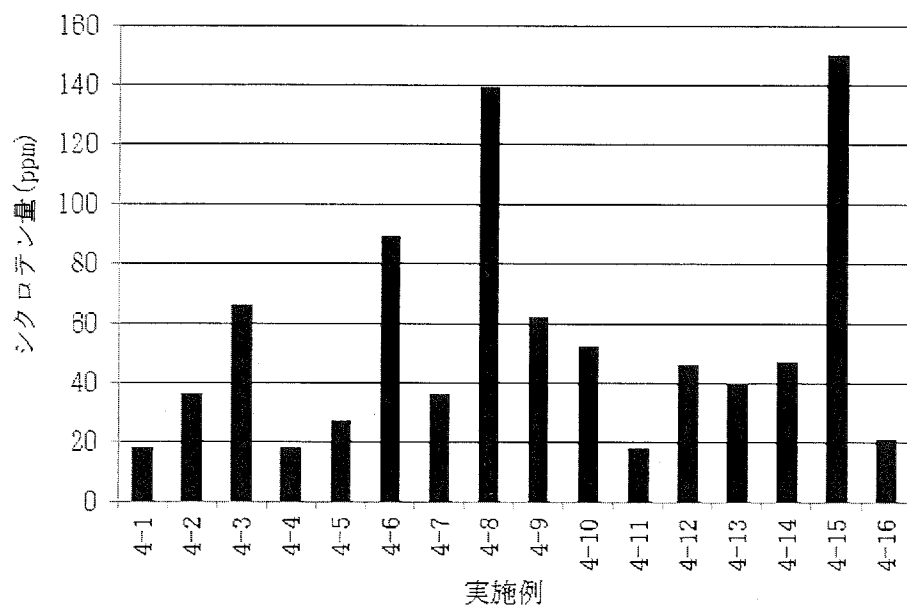
[図1]



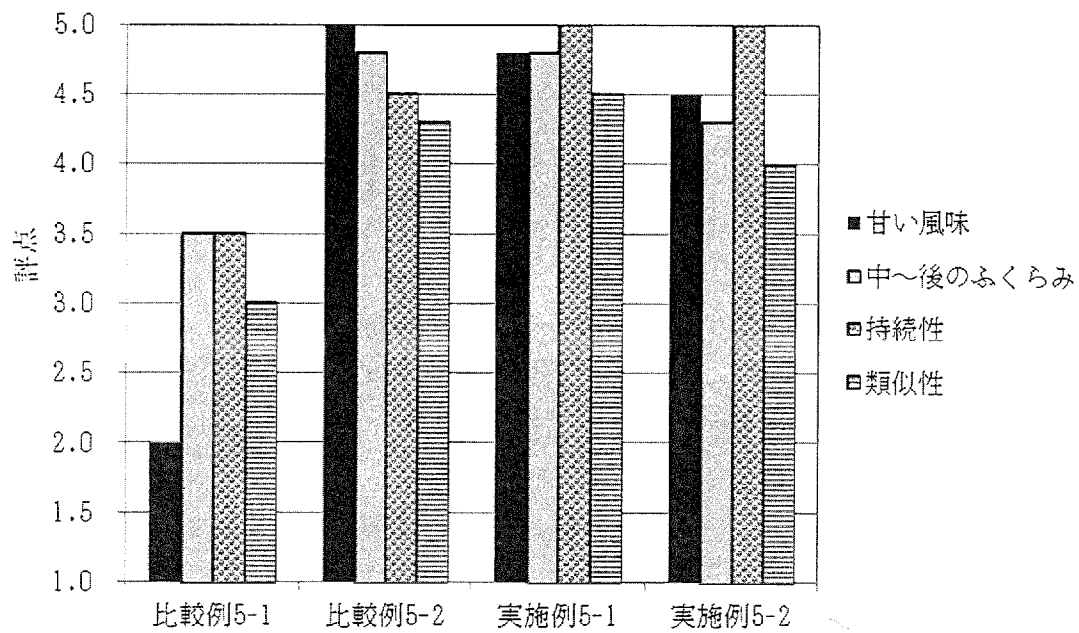
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A23L1/22(2006.01)i, A23L1/226(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A23L1/22, A23L1/226

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	Kenji ITO et al., Formation of Pyrazines in Aqueous Maltose/Glucose/Fructose-Glutamine Model Systems upon Heating at below 100°C, Food science and technology research, 2004, Vol.10 No.2, pages 199 to 204	1-3, 5-7, 11 7-10 4
X Y	Masaki NINOMIYA et al., Formation of Reducing Substances in the Maillard Reaction between D-Glucose and γ-Aminobutyric Acid, Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 1992, Vol.56 No.5, pp806-807	1-6, 11 7-10
X Y A	WO 2011/125666 A1 (Lion Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; paragraph [0063] (Family: none)	8-10 8-10 1-7, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 April, 2014 (22.04.14)

Date of mailing of the international search report
28 April, 2014 (28.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058630

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Akio KOBAYASHI, Kikue KUBOTA, "Cooking and aroma by heating", Chori Kagaku, 1989, vol.22, no.3, pages 156 to 163	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A23L1/22(2006.01)i, A23L1/226(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A23L1/22, A23L1/226

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	Kenji ITO et al., Formation of Pyrazines in Aqueous Maltose/Glucose/Fructose-Glutamine Model Systems upon Heating at below 100° C, Food science and technology research, 2004, Vol.10 No. 2, 199-204 頁	1-3, 5-7, 11 7-10 4
X Y	Masaki NINOMIYA et al., Formation of Reducing Substances in the Maillard Reaction between D-Glucose and γ -Aminobutyric Acid, Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 1992, Vol.56 No. 5, pp806-807	1-6, 11 7-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.04.2014

国際調査報告の発送日

28.04.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大久保 智之

電話番号 03-3581-1101 内線 3448

4 B

3 4 4 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2011/125666 A1 (ライオン株式会社) 2011.10.13, 請求の範囲、 【0063】 (ファミリーなし)	8-10
Y		8-10
A		1-7, 11
A	小林 彰夫, 久保田紀久枝, 調理と加熱香気, 調理科学, 1989, Vol.22 No. 3, pp156-163	1-11