



# PATENTSCHRIFT 146002

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	146 002	(44)	21.01.81	Int. Cl. <sup>3</sup>	3(51) A 23 L 1/227
(21)	WP A 23 L / 215 761	(22)	25.09.79		

- 
- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD
- (72) Specht, Manfred, Dipl.-Chem., DD
- (73) siehe (72)
- (74) AdW der DDR, Zentralinstitut für Ernährung, Büro für Schutzrechte und Neuererwesen, 1505 Bergholz-Rehbrücke, Arthur-Scheunert-Allee 114-116
- 

(54) Verfahren zur Herstellung von Fleischaromakonzentraten

---

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Fleischaromakonzentraten unter Verwendung von Proteinhydrolysaten, Kohlenhydraten, bestimmten schwefelhaltigen Verbindungen und organischen Säuren durch thermische Reaktion. Die Fleischaromakonzentrate sind zur Aromatisierung von Nahrungsmitteln bestimmt. Das Ziel der Erfindung besteht darin, den für die Reaktion erforderlichen Cystein-Einsatz zu vermindern, ohne geschmackliche Nachteile in Kauf nehmen zu müssen. Aufgabe der Erfindung ist daher das Aufzeigen spezieller Verfahrensbedingungen, die dieses Ziel zu erreichen gestatten. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es wesentlich, daß die thermische Reaktion der Ausgangskomponenten mit einer kathodischen Reduktion gekoppelt wird. Der Feststoffgehalt der Reaktionsmischung beträgt 20 bis 80%, vorzugsweise 50%, die Spannung liegt zwischen 2 bis 220 V, vorzugsweise bei 140 V und die Elektrizitätsmenge beträgt 72 bis 7200 Coulomb, vorzugsweise 720 Coulomb, bezogen auf eine bestimmte Menge Reaktionsmischung.

-1- 215761

Erfinder: Dipl.-Chem. Manfred Specht

### Verfahren zur Herstellung von Fleischaromakonzentraten

#### Anwendung der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fleischaromakonzentraten unter Verwendung von Proteinhydrolysaten, Kohlenhydraten, bestimmten schwefelhaltigen Verbindungen und organischen Säuren durch thermische Reaktion. Die Fleischaromakonzentrate sind zur Aromatisierung von Nahrungsmitteln, insbesondere zur Aromatisierung von pflanzlichen Proteinstrukturaten, zur Herstellung von Bratensoßen und Suppen bestimmt.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind zahlreiche Verfahren bekannt, simulierte Fleischaromakonzentrate durch eine Maillard-Reaktion unter Verwendung von Aminosäuremischungen, insbesondere Eiweißhydrolysaten, Monosacchariden und Cystein herzustellen, z.B. aus den Patentschriften GB - PS 1 058 624, 1 127 093, US - PS 1 767 138. Obwohl es mit Hilfe dieser Verfahren möglich ist, geschmacklich befriedigende Produkte herzustellen, sind alle Verfahren, bei denen Cystein die einzige Schwefelquelle ist, mit dem Nachteil behaftet, infolge des hohen Preises für Cystein teuer und dadurch unökono-

misch zu sein.

Deshalb sind zahlreiche Versuche unternommen worden, Cystein, z.B. durch Cystin, vollständig oder teilweise durch billigere Schwefelverbindungen ohne geschmackliche Nachteile zu ersetzen. Dabei wird versucht, die auftretenden sensorischen Qualitätseinbußen durch Zugabe von Hilfsstoffen zu kaschieren oder zu beseitigen. In den Patentschriften DE - AS 1 692 679, US - PS 3 394 016, SU - PS 291 395 werden neben anorganischen und organischen Schwefelverbindungen organische Säuren, wie Citronensäure, Milchsäure, Weinsäure, Propionsäure, Essigsäure, Adipinsäure oder Fumarsäure eingesetzt.

In der Patentschrift US - PS 3 642 497 wird das Cystein durch anorganische Schwefelverbindungen ausgetauscht, wobei das Verhältnis von Schwefelverbindungen zu Pentosen optimiert worden ist, um einen befriedigenden Bratenfleischgeschmack zu erzielen. In der Patentschrift US- PS 3 645 754 wird versucht, ein Bratenfleischaroma zu produzieren unter Verwendung optimierter Gewichtsverhältnisse der organischen Schwefelverbindungen, der anorganischen Schwefelverbindungen und der Kohlenhydratkomponenten. In der DE - AS 1 517 052 wird vorgeschlagen, neben anorganischen und organischen Schwefelverbindungen verschiedene Ketoverbindungen, wie Brenztraubensäure oder Dihydroaceton zu verwenden. In den DE - AS 1 792 563 und DE - AS 1 692 810 wird Cystein ersetzt durch anorganische und organische Schwefelverbindungen, gleichzeitig werden Furanone, Lactone und Stickstoffverbindungen wie Ammoniak, Guanidine, Amine, Harnstoff zur Geschmacksverbesserung zugesetzt.

In der DE - AS 2 149 682 dient Methionin als Schwefelquelle, wobei organische Säuren als Geschmackskorrigentien eingesetzt werden. Der Einsatz von verschiedenen Schwefelverbindungen, die leicht Schwefelwasserstoff freisetzen, wird in der DE - AS 2 014 477 neben bestimmten

Pentosen und Hexosen empfohlen.

In Auswertung des Standes der Technik ist festzustellen, daß als Cystein-Ersatzstoffe praktisch alle organischen und anorganischen Schwefelverbindungen mit negativ-polarem Schwefel zur Fleischaromakonzentrat-Herstellung vorgeschlagen worden sind. Jedoch sind alle Verfahren, bei denen die Schwefelquelle nicht Cystein ist, mit dem entscheidenden Nachteil behaftet, daß die sensorische Qualität der Fleischaromakonzentrate unbefriedigend ist.

In der Patentschrift US-PS 3 595 678 wird vorgeschlagen, die Reproduzierbarkeit der Fleischaromakonzentrat-Herstellung dadurch zu verbessern, daß die Maillard-Reaktion durch eine Druckhydrierung bei einem Wasserstoffdruck von 5 - 15 MPA ( 50 - 150 Kp/cm<sup>2</sup>) unter Verwendung eines Raney-Nickel-Katalysators gesteuert wird. Dieses Verfahren ist jedoch mit dem Nachteil behaftet, teuer und unökonomisch zu sein, weil besondere Druckautoklaven und Katalysator-Nickel erforderlich sind.

#### Ziel der Erfindung

Da Cystein einerseits die am besten zur Fleischaromakonzentrat-Herstellung geeignete Schwefelverbindung ist, andererseits aber teuer und schlecht verfügbar ist, besteht das Ziel der Erfindung darin, den notwendigen Cystein-Einsatz zu vermindern, ohne geschmackliche Nachteile in Kauf nehmen zu müssen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, spezielle Verfahrensbedingungen aufzuzeigen, die bei Einsatz der erforderlichen Ausgangsstoffe den Cystein-Einsatz zu vermindern gestatten. Erfindungsgemäß werden Fleischaromakonzentrate

hergestellt, indem Proteinhydrolysate, Kohlenhydrate, vorzugsweise Glucose, Cystein und in weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsformen organische Säuren, vorzugsweise Milchsäure, sowie schwefelwasserstoffabspaltende Stoffe, vorzugsweise Natriumsulfid, gemischt werden, wobei auf einen Feststoffgehalt von 20 - 80 %, vorzugsweise 50 %, mit Wasser eingestellt wird und die thermische Reaktion mit einer kathodischen Reduktion gekoppelt wird.

Für die kathodische Reduktion werden durch die beschriebene Reaktionsmischung, die auf ein Gewicht von 100 - 1000 g, vorzugsweise 100 - 500 g, gebracht wird, bei einer Spannung von 2 - 220 V, vorzugsweise 140 V, eine Elektrizitätsmenge von 72 - 7200 Coulomb, vorzugsweise 720 Coulomb, entsprechend einer Elektrizitätsmenge von 0,01 - 1 Ampere in 2 Stunden, vorzugsweise 0,1 Ampere in 2 Stunden, geleitet. Entsprechend der genannten Elektrizitätsmengen werden dabei 9 - 940 cm<sup>3</sup> Wasserstoff elektrolytisch freigesetzt.

Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens läßt sich der Cystein-Einsatz gegenüber einer Verfahrensweise ohne kathodische Reduktion um 30 % vermindern, ohne daß geschmackliche Nachteile auftreten. Die Verminderung des Cystein-Einsatzes wird beim erfindungsgemäßen Verfahren, wie sich weiter zeigte, wirksam unterstützt durch den komplexen Einsatz einer Mischung aus organischen Säuren, vorzugsweise von der Art der Milchsäure und schwefelwasserstoffabspaltenden Stoffen, vorzugsweise Natriumsulfid. Es wurde in umfangreichen Untersuchungen gefunden, daß eine Mischung der beiden Komponenten im Gewichtsverhältnis Milchsäure/Natriumsulfid-Pentahydrat von 4 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1 : 1, unter den Bedingungen der kathodischen Reduktion bis zu 40 % des Cysteins ersetzen kann und daß keine sensorischen Nachteile in Kauf genommen werden müssen.

Der Erfindung liegt die an sich bekannte Erkenntnis zugrunde, daß Cystein zu den reaktionsfähigsten Aminosäuren gehört.

Cystein wird in wäßriger Lösung, insbesondere bei Temperaturen um 100 °C an der Luft zu Cystin oxydiert.

In umfangreichen eigenen Versuchen wurde festgestellt, daß Cystin als Schwefelquelle zur Erzeugung fleischartiger Aromaten ungeeignet ist. Es wurde weiter gefunden, daß der Teil des Cysteins, der zu Cystin oxydiert worden ist, an der fleischaromabildenden Reaktion unbeteiligt bleibt und auch nicht unter den Bedingungen der Maillard-Reaktion nachträglich zu Cystein reduziert werden kann. Eigene Untersuchungen führten zu der Feststellung, daß die oxydationsbedingten Cysteinverluste abhängig sind vom Sauerstoffzutritt und meßbar sind über das Redox-Potential. Erfindungsgemäß werden die oxydationsbedingten Cysteinverluste durch die Schaffung von reduzierenden Bedingungen während der Maillard-Reaktion, vorzugsweise durch eine kathodische Reduktion bzw. durch naszierenden Wasserstoff vermieden. Die Bedeutung des Einflusses von naszierendem Wasserstoff auf die Erhaltung des Cysteins für die fleischaromabildende Reaktion war nicht vorauszusehen.

Ein für das erfindungsgemäße Verfahren günstiges Gewichtsverhältnis der Komponenten Cystein-Hydrochlorid zu Aminosäuren liegt zwischen 1 : 70 bis 1 : 110, vorzugsweise im Bereich 1 : 90. Das Gewichtsverhältnis der Komponenten Cystein-Hydrochlorid zu Natriumsulfid-Pentahydrat zu Milchsäure zu Aminosäuren wird auf Werte von 1 : 1 : 1 : 120 bis 1 : 4 : 5 : 120, vorzugsweise auf 1 : 3 : 3 : 120, eingestellt.

Bei gleichem Cystein-Einsatz zeichnen sich die erfindungsgemäß hergestellten Fleischaromakonzentrate gegenüber denen, die ohne kathodische Reduktion hergestellt sind, durch einen angenehm bratenfleischartigen Geschmack, eine geringere Brenzligkeit und durch eine hellere Farbe, siehe dazu die folgende Tabelle, aus.

Die in der Tabelle angeführten Bezugswerte haben die folgende Bedeutung:

Zu 1)

30 g Aminosäuren hergestellt aus Caseinhydrolysat, werden bei pH 6 und einem Feststoffgehalt von 50 Gewicht-% 2 Stunden bei 100 °C entsprechend den angegebenen Bedingungen am Rückfluß unter Rühren erhitzt.

Zu 2)

Die Extinktion wird bei 440 nm in einer 1 %igen Lösung und in 1 cm Schichtdicke gemessen.

Zu 3)

Das Redoxpotential wird in 50 Gewicht-%iger Lösung, bei pH 6 mit Hilfe einer Platinelektrode gegen eine Silber/Silberchlorid-Elektrode bestimmt.

Zu 4)

Das Cystein-Hydrochlorid/Aminosäure-Verhältnis ist 1 : 100.

Zu 5)

Das Cystein-Hydrochlorid/Natriumsulfid/Milchsäure/Aminosäure-Verhältnis ist 1 / 3 / 3 / 120.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch die nächstehenden Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Beispiel 1

30 g Aminosäuren, entsprechend 160 g Caseinhydrolysat mit einem Feststoffgehalt von 50 Gewicht-%, hergestellt durch salzsaure Hydrolyse von Casein und nachfolgende Neutralisation bis pH 6,0, werden versetzt mit

0,3 g Cystein-Hydrochlorid und  
7,0 g Glucose-Monohydrat.

Die Mischung wird in einem heizbaren Kathodenraum gegeben, der mit dem Anodenraum über ein Diaphragma und über eine 10 %ige Kochsalzlösung enthaltende Strombrücke verbunden ist. Zwischen Platinkathode und Kohleanode wird eine Spannung von 140 V angelegt, so daß ein Stromfluß > 100 m A resultiert. Danach wird das Gemisch unter Rühren 2 Stunden bei 100 °C erhitzt.

Das Produkt besitzt einen kräftigen bratenfleischartigen Geschmack. Es schmeckt nicht brenzlig.

Beispiel 2

30 g Aminosäuren, entsprechend Beispiel 1, werden versetzt mit

0,25 g Cystein-Hydrochlorid,  
1,00 g Natriumsulfid-Pentahydrat,  
1,50 g Milchsäure und  
7,00 g Glucose-Monohydrat

und entsprechend Beispiel 1 behandelt. Das Produkt besitzt einen bratenfleischartigen, leicht brenzligen Geschmack.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fleischaromakonzentraten aus Proteinhydrolysaten, Cystein und Glucose durch thermische Reaktion, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Reaktion des Ausgangsgemisches mit einer kathodischen Reduktion bei 2 bis 220 V, vorzugsweise 140 V, Spannung und mit einer Elektrizitätsmenge von 72 bis 7200 Coulomb, vorzugsweise 720 Coulomb, pro 100 g. Reaktionsmischung mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 80 %, vorzugsweise 50 %, verbunden ist.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gewichtsverhältnis der Komponenten Cystein-Hydrochlorid zu Aminosäuren von 1 : 70 bis 1 : 110, vorzugsweise von 1 : 90, eingestellt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gewichtsverhältnis der Komponenten Cystein-Hydrochlorid zu Natriumsulfid-Pentahydrat zu Milchsäure zu Aminosäuren von 1 : 1 : 1 : 120 bis 1 : 4 : 5 : 120, vorzugsweise 1 : 3 : 3 : 120, eingestellt wird.

Hierzu 1 Seiten Tabellen

Farbwert und Redoxpotential von Fleischaromakonzentraten in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen

Reaktionsbedingungen 1)	Farbwert 2)	Redoxpotential 3)
Schwefelquelle: Cystein 4)	0,43	-30 mV
Spannung: 0 V		
Elektrizitätsmenge: 0 C		
Schwefelquelle: Cystein 4)	0,21	-90 mV
Spannung: 140 V		
Elektrizitätsmenge: 730 C		
Schwefelquelle: Cystein und Natriumsulfid 5)	0,60	-20 mV
Spannung: 0 V		
Elektrizitätsmenge: 0 C		
Schwefelquelle: Cystein und Natriumsulfid 5)	0,51	-100 mV
Spannung: 140 V		
Elektrizitätsmenge: 720 C		