(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) 205 815

Int.Cl.³ 3(51) A 23 G 1/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP A 23 G/ 2400 275 (22) 20.05.82 (44) 11.01.84

(71) ADW DER DDR, BERLIN, DD
(72) SPECHT, MANFRED, DIPL.-CHEM.; RUTTLOFF, HEINZ, PROF. DR. DIPL.-LEBENSMITTELCHEM.; VETTERS, MARION; FRECH, INGEBORG; DD;
(73) siehe (72)
(74) ADW DER DDR ZI F. ERNAEHRUNG PATENTBUERO 1505 BERGHOLZ-REHBR. A.-SCHEUNERT-ALLEE 114

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KAKAO- UND SCHOKOLADENAROMASTOFFEN

(57) Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Kakao-Schokoladenaromastoffen. Erreicht wird dieses Ziel durch die thermische Reaktion pulverisierter enzymatischer Proteinhydrolysate mit Glucose, Hartfett und Wasser. Bei der aromabildenden Reaktion ist ein Wasserzustand $<30\%$ erforderlich, um kakaoähnliche Aromanoten zu erhalten. Außerdem verhindert der Wasserzusatz ein unerwünschtes Ansteigen der Reaktionstemperatur über 119°C. Die erhaltenen Kakaoaromastoffe lassen sich mit Saccharose, Mager- oder Vollmilch und gegebenenfalls mit weiteren geschmacksgebenden Stoffen, wie Coffein und Vanillin, zu einem kakaoähnlichen Milchtrunk verarbeiten.

240027 5

Erfinder: Manfred Specht
Prof. Dr. Heinz Ruttloff
Marion Vetters
Ingeborg Frech

Verfahren zur Herstellung von Kakao- und Schokoladenaromastoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kakao- und Schokoladenaromastoffen unter Verwendung von enzymatischen Proteinhydrolysaten, Kohlenhydraten und Hartfetten auf der Basis einer thermischen Reaktion. Die Kakao- und Schokoladenaromastoffe sind sowohl zur Kakaopulversubstitution in Kakao- und Schokoladenerzeugnissen als auch zur Aromatisierung von Süß- und Dauerbackwaren, Konfekt, Instanterzeugnissen, Milchmixgetränken und Süßspeisen bestimmt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind zahlreiche Verfahren bekannt, Röstaromen aus Aromavorläufern, d. h. aus Aminosäuren und reduzierenden Zuckern in einer thermischen Reaktion, die unter der Bezeichnung "Maillard-Reaktion" bekannt ist, herzustellen, was z. B. in den Patentschriften GB-PS 1 058 624, GB-PS 1 127 093, US-PS 1 767 138, US-PS 3 394 016, US-PS 3 642 497, US-PS 3 645 754, SU-PS 291 395, DE-AS 1 692 679, DD-PS 146 002 dargelegt ist. Diese simulierten Röstaromen vermitteln

16.AUG.1982*029250

jedoch einen bratenfleischähnlichen Geschmackseindruck.

Andererseits ist bekannt, daß nicht nur das Bratenfleischaroma, sondern auch so charakteristische Aromen wie das Kaffeearoma, das Brotaroma und das Kakaoaroma zum überwiegenden Teil auch bei der thermischen Umsetzung von Aminosäuren und reduzierenden Zuckern gebildet werden. Die Ursachen für die Spezifität der einzelnen Maillard-Aromen sind vor allem in unterschiedlichen quantitativen Verhältnissen der Aromavorläufer untereinander und in der sortentypischen Anwesenheit von Oligopeptiden, die ebenfalls als Aromavorläufer wirken, zu suchen. Außerdem resultieren die unterschiedlichen sensorischen Eindrücke der genannten Maillard-Aromen aus einem sortenspezifischen Gehalt an Begleitstoffen, Geschmacksstoffen, biogen gebildeten Aromastoffen und aus den unterschiedlichen Herstellungsbedingungen. Deshalb sind zahlreiche Versuche unternommen worden, auch diese Bedingungen derart zu simulieren, daß kakaoähnliche Geschmacksrichtungen entstehen.

In der DE-OS 2 504 710 wird versucht, einen Kakaoaromastoff durch Röstung von Sonnenblumenkernen, in der DE-OS 2 843 322 durch Röstung von Molkenfeststoffen, in der Patentschrift DD-PS 141 106 durch Röstung eßbarer Hefen, in der DE-OS 2 924 487 durch Röstung entfetteter Weizenkeime und in der Patentschrift US-PS 4 119 740 durch Röstung von Erdnußcreme herzustellen. Diese Verfahren sind jedoch mit dem erheblichen Nachteil behaftet, daß die erhaltenen Produkte zwar in der Farbe, jedoch nicht im Aroma auch nur annähernd einen Kakaoaroma-Eindruck vermitteln. Darüber hinaus sind die erhaltenen Produkte schlecht fett- oder wasserlöslich und auch schlecht suspendierbar und deshalb schwer zu verarbeiten.

In der DE-AS 2 144 074 wird versucht, ein simuliertes Kakaoaroma durch Erhitzen von Aminosäuren, vorzugsweise Valin, mit cyclischen Ketonen, vorzugsweise 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-2(H)-furan-3-on, in Propylenglycol auf 205 °C herzustellen.

16.AUG.1982*029250

Dieses Verfahren ist jedoch durch den Einsatz der genannten Rohstoffe teuer und unökonomisch, außerdem begrenzt das verwendete Propylenglycol die Einsatzmöglichkeiten.

In der US-PS 2 835 592 wird ein Verfahren zur Herstellung eines "Kakao-Basisfaktors" beschrieben, indem enzymatische Proteinhydrolysate verschiedener Provenienz mit Pentosen auf 90 bis 130 °C, mit Hexosen auf 120 bis 130 °C und mit Di-, Oligo- und Polysacchariden auf 140 bis 170 °C in Abwesenheit von Wasser erhitzt werden.

In der US-PS 2 887 384 werden die in der soeben genannten US-PS 2 835 592 aufgeführten allgemeinen Verfahrensbedingungen für Eieralbumin-Hydrolysat, in der US-PS 2 887 385 für Hanfprotein-Hydrolysat, in der US-PS 2 887 386 für Haferprotein-Hydrolysat, in der US-PS 2 887 387 für Fischprotein-Hydrolysat, in der US-PS 2 887 388 für Weizengluten-Hydrolysat und in der US-PS 2 835 592 für Casein-Hydrolysat näher erläutert und spezifiziert. Diese Verfahren sind jedoch mit dem Nachteil behaftet, daß die Produkte ein Off-Flavour besitzen, überröstet erscheinen und teilweise bitter schmecken.

Ziel der Erfindung

Da alle bisher bekanntgewordenen Verfahren zur Herstellung von Kakaoaromastoffen zu Produkten führen, die entweder mit sensorischen oder ökonomischen Nachteilen behaftet sind, besteht das Ziel der Erfindung darin, ein Verfahren zu entwickeln, das diese Nachteile vermeidet. Die herstellbaren Produkte sollen hinsichtlich Aroma, Konsistenz, Lagerfähigkeit und Dosierbarkeit den bisherigen Kakaoaromastoffen und Kakaostreckungsmitteln überlegen sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Verfahrensbedingungen aufzuzeigen, die es gestatten, die gewünschten kakaoaromaähnlichen Kakao- und Schokoladenaromastoffe aus

leicht zugänglichen Ausgangsstoffen, herzustellen.
Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Kakao- und Schokoladenaromastoffen auf der Basis der Maillard-Reaktion werden enzymatische Proteinhydrolysate, vorzugsweise von Gelatine und Weizengluten, mit 10 bis 50 %, vorzugsweise 40 %, Glucose, mit 1 bis 50 % Hartfett, vorzugsweise 10 bis 20 %, und mit 1 bis 30 % Wasser, vorzugsweise 20 %, jeweils bezogen auf die eingesetzte Proteinhydrolysatmenge, versetzt und bei einer Temperatur von 100 bis 119 °C, vorzugsweise 110 °C, in einer Zeit von 20 bis 60 min, vorzugsweise in 40 min, zur Umsetzung gebracht.

Erfindungsgemäß werden demzufolge Proteinhydrolysate, die vorzugsweise auf der Basis von Gelatine und Weizengluten mit Hilfe von Proteasen, vorzugsweise mit Hilfe von Thermitase, Pankreatin oder alkalischer Protease, hergestellt werden, als Rohstoff genutzt.

Da ein hoher Proteinhydrolysegrad bzw. ein hoher Gehalt an reaktiven Aminogruppen die Aromabildung bei der Maillard-Reaktion positiv beeinflußt sind solche Hydrolysebedingungen einzuhalten, bei denen ein hoher Hydrolysegrad erreicht wird. Zweckmäßig ist der Einsatz einer 10 %igen Proteinlösung, hergestellt durch Lösen bzw. Suspendieren von Gelatine bzw. Weizengluten in Wasser, und Einwirkung der Protease bei den pH- und Temperaturoptima der eingesetzten Protease. Sehr wirkungsvoll ist das Einhalten von pH-Stat-Bedingungen für höchstens 2 Stunden der Hydrolysezeit. Danach wird ohne weitere pH-Regulierung enzymatisch hydrolysiert, so daß der pH-Wert auf 6,5 bis 7,0 absinkt. Diese pH-Absenkung bewirkt einen besseren Geschmack der jeweiligen Hydrolysate.

Bei der Verwendung von Gelatine konnten nur unter den genannten Bedingungen die nachstehend aufgeführten Hydrolysegrade erreicht werden (siehe Tab. 1).

Tab. 1 Wirkung ausgewählter Proteasen auf den Hydrolysegrad von Gelatine

Enzyme	Enzymaktivität TE/g Gelatine	pH-Wert	Hydrolysegrad %
Thermitase	20	7,5	21,8
Thermitase	37	7,5	36,4
Thermitase	54	7,5	37,3
Pankreatin	50	8,0	24,8
alkalische Protease	50	8,0	28,4

Nach einer Hydrolysedauer von 4 bis 24 Stunden, vorzugsweise von 6 Stunden, wird das Enzym durch eine Hitzebehandlung inaktiviert.

Vor dem Einsatz der Proteinhydrolysate in das erfindungsgemäße Verfahren unterwirft man diese einer Aktivkohlebehandlung; dadurch wird ihr Geschmack verbessert. Da ein zu hoher Aktivkohlezusatz zu einer unerwünschten Aminosäureabsorption und sensorischen Nachteilen führt, ist der Aktivkohlezusatz auf etwa 20 bis 40 %, bezogen auf die angewendete Proteinmenge, zu begrenzen. Das farblose Proteinhydrolysat wird durch gebräuchliche Trocknungsverfahren, z. B. durch Rotationsverdampfer und Trocknung im Vakuumtrockenschrank, in Trockenform überführt und pulverisiert.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, wie bereits dargelegt, die Einhaltung bestimmter Wasser- und Fettgehalte bei der thermischen Reaktion. Obwohl die eigentlichen Reaktionspartner dabei Aminosäuren und Zucker sind, wird die sensorische Qualität des Endproduktes besonders von den Einflußgrößen Wassergehalt, Fettgehalt, Glucosegehalt und dem Temperaturregime bestimmt.

1 C AUS 1999 * 019995

Der Wasserzusatz von 1 bis 30 %, vorzugsweise 20 %, bezogen auf die eingesetzte Proteinhydrolysatmenge, bewirkt, daß die Temperatur des Gemisches 115 °C nicht übersteigt. Höhere Wassergehalte als 30 % führen zur Bildung von bratenfleischähnlichen Geschmacksrichtungen. Der Zusatz von 1 bis 50 % Hartfett, vorzugsweise 10 bis 20 %, bezogen auf die eingesetzte Proteinhydrolysatmenge, verbessert die technische Durchführbarkeit des Verfahrens entscheidend.

Das bei den Temperaturen der Maillard-Reaktion flüssige Hartfett führt zu einer wesentlichen Herabsetzung der Viskosität des Reaktionsproduktes. Die Höhe des Fettzusatzes wird darüber hinaus auch durch das geplante Anwendungsgebiet des Reaktionsproduktes bestimmt. Zur Substitution von Kakaopulver werden die Reaktionsprodukte vorzugsweise mit einem Fettgehalt von 10 %, bezogen auf die verwendete Proteinhydrolysatmenge, und zur Substitution von Kakao in Schokoladenmassen werden sie vorzugsweise mit einem Fettanteil von 15 bis 40 %, bezogen auf die verwendete Proteinhydrolysatmenge, hergestellt. Von erheblicher Bedeutung ist die Verwendung eines kakaobutterähnlichen oder eines geschmacksneutralen Hartfetts.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Produkte sind zur Aromatisierung von Nahrungsmitten geeignet. In sensorischen Prüfungen wurde nachgewiesen, daß in kakaohaltigen Milchgetränken und in Milchschokoladen bis zu 20 % des üblicherweise eingesetzten Kakaopulvers durch die erfindungsgemäß hergestellten Kakao- und Schokoladenaromastoffe substituiert werden können, wobei die Qualität der Getränke erhalten bleibt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

40 g pulverisiertes Gelatinehydrolysat mit einem Hydrolysegrad von 36 % werden mit 16 g Glucosemonohydrat, 4 g Choclin-Hartfett und 8 g Wasser in einem 250 ml Dreihalskolben

16 AUG 1982 * 028255

der mit Rühreinrichtung, Rückflußkühlung und Thermometer ausgerüstet ist, überführt. Die Temperatur im Reaktionsgut wird für 40 min auf 110 °C gehalten. Das noch heiße Produkt wird in eine Form aus Aluminiumfolie überführt und erkalten gelassen. Das Produkt besitzt eine tiefbraune Farbe und erinnert in Konsistenz und Geschmack an bittere Schokolade. Diese Produkt eignet sich in vorteilhafter Weise zur Herstellung eines Milchtrunkes.

Von einer rekonstituierten Milch, hergestellt aus 15 g Babysan-Trockenvollmilch, 4,2 g Puderzucker und 100 ml Wasser werden 98 ml abgenommen und mit 2 g eines erfindungsgemäß hergestellten Kakaoaromastoffes versetzt. Außerdem werden dem Milchtrunk 0,04 g Coffein und 1 g Vanillinzucker zugesetzt.

Der Milchtrunk zeichnet sich durch einen vollmundigen Geschmack aus. Farbe und Aroma erinnern intensiv an einen Kakaotrunk.

Beispiel 2

40 g Gelatinehydrolysat mit einem Hydrolysegrad von 36 % werden mit 16 g Glucosemonohydrat, 8 g Choclin-Hartfett und 8 g Wasser in die in Beispiel 1 beschriebene Apparatur überführt und für 40 min auf 110 °C erhitzt.

Nach dem Erkalten besitzt das Produkt eine tiefbraune Farbe. Infolge des höheren Fettgehaltes erinnert dieses Produkt in Konsistenz und Geschmack an bittere Schokolade. 4 g dieses Produktes werden mit 96 g handelsüblicher "weißer Milchmasse", die aus einem conchierten Gemisch aus Milchpulver, Hartfett und Puderzucker besteht, mit 1 g Vanillinzucker, 40 mg Coffein und mit 20 mg Tannin vermischt. Dieses Produkt besitzt einen angenehm vollmundigen Geschmack. Es vermittelt sowohl hinsichtlich Farbe als auch Geschmack den Eindruck einer Milchschokolade.

Beispiel 3

400 g Gelatine werden in 4 l Wasser gelöst und auf pH 7,5 eingestellt. Bei einer Temperatur von 55 °C werden 14800 TE Thermitase zugesetzt. Die Thermitasemenge wird auf 4 Portionen verteilt und in Ein-Stunden-Abständen zugesetzt. Unter Verwendung einer pH-Stat-Einrichtung wird der pH-Wert mit Hilfe von 1 N Natronlauge konstant gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden bei einer Temperatur von 55 °C wird die pH-Stat-Einrichtung entfernt. Die Hydrolyse wird bei einer Temperatur von 55 °C noch weitere 4 Stunden fortgesetzt. Danch ist der pH-Wert auf ca. 6,8 abgesunken. Durch Erhitzen auf 100 °C wird das Enzym inaktiviert. Gleichzeitig werden 80 g Aktivkohle zugesetzt und 1 Stunde gerührt. Die Aktivkohle wird abfiltriert und das Hydrolysat im Rotationsverdampfer und Vakuumtrockenschrank zur Trockene gebracht und pulverisiert.

Das Hydrolysat besitzt eine fast weiße Farbe und einen angenehmen, neutralen Geschmack.

16.AUG.1982*029255

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kakao- und Schokoladenaromastoffen, dadurch gekennzeichnet, daß enzymatische Proteinhydrolysate vorzugsweise von Gelatine und Weizengluten mit 10 bis 50 % Glucose, vorzugsweise 40 %, mit 1 bis 50 % Hartfett, vorzugsweise 10 bis 20 %, und mit 1 bis 30 %, vorzugsweise 20 %, Wasser, jeweils bezogen auf die eingesetzte Proteinhydrolysatmenge, versetzt werden und bei einer Temperatur von 100 bis 119 °C, vorzugsweise 110 °C, in einer Zeit von 20 bis 60 min, vorzugsweise in 40 min, zur Umsetzung gebracht werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Proteinhydrolysat mit einem Hydrolysegrad von 25 bis 50 %, vorzugsweise von 35 bis 40 %, eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kakao- und Schokoladenaromastoff Trägerstoffe, vorzugsweise Zucker, Stärke, Mager- oder Vollmilch und/oder deren Pulver oder Stärkehydrolyseprodukte zugefügt werden.

16 AUG 1982 *19 0 9 5 7