

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4288068号  
(P4288068)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月3日(2009.4.3)

(51) Int.Cl.

F I

**A 2 3 L 1/22 (2006.01)**

A 2 3 L 1/22 C

**A 2 3 G 1/00 (2006.01)**

A 2 3 G 1/00

**A 2 3 G 1/30 (2006.01)**

請求項の数 13 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-550803 (P2002-550803)  
 (86) (22) 出願日 平成13年12月12日 (2001.12.12)  
 (65) 公表番号 特表2004-517618 (P2004-517618A)  
 (43) 公表日 平成16年6月17日 (2004.6.17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/014775  
 (87) 国際公開番号 W02002/049452  
 (87) 国際公開日 平成14年6月27日 (2002.6.27)  
 審査請求日 平成16年10月15日 (2004.10.15)  
 (31) 優先権主張番号 0031137.3  
 (32) 優先日 平成12年12月20日 (2000.12.20)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 590002013  
 ソシエテ・デ・プロデュイ・ネスレ・エス  
 ・アー  
 スイス シーエイチー１８００ ヴェヴェ  
 ー  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100107456  
 弁理士 池田 成人  
 (74) 代理人 100114270  
 弁理士 黒川 朋也  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100132090  
 弁理士 飯塚 敬子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレイバー濃縮物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) プロリン、オルチニン又はタンパク質加水分解物、及び

(B) ラムノース、フルクトース又はフコース、

を含むフレイバー前駆体混合物を無水乳脂肪又はリパーゼ加水分解乳脂肪である脂肪 - ベースの媒体に加えること、ならびに、そうして得られた反応混合物を 100 - 140 ℃へ 10 - 120 分間加熱することを含み、前記フレイバー前駆体混合物は前記脂肪 - ベースの媒体に、水分の添加なしに直接添加される、  
 フレイバー濃縮物の製造方法。

【請求項 2】

前記反応混合物が、少なくとも 30 分間、125 ℃で加熱される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

脂肪 - ベースの媒体を加熱し、フレイバー前駆体を加熱された脂肪 - ベースの媒体中に分散し、還流下、125 ℃で反応させる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

(A) プロリン、オルチニン又はタンパク質加水分解物、及び

(B) ラムノース、フルクトース又はフコース、

を含むフレイバー前駆体混合物を、1.5% アルカリ水溶液又は pH 5.0 - 8.0 の緩衝液又は 5 - 50% w/w の炭酸カリウム溶液中に溶解し、フレイバー前駆体溶液又は懸

10

20

濁液を生成し、当該フレーバー前駆体溶液又は懸濁液を 1 . 5 % w / w より少ない割合で、加熱された無水乳脂肪又はリパーゼ加水分解乳脂肪である脂肪 - ベースの媒体に添加し、そうして得られた反応混合物を還流下、125 で反応させる、フレーバー濃縮物の製造方法。

【請求項 5】

(A) プロリン、オルチニン又はタンパク質加水分解物、及び

(B) ラムノース、フルクトース又はフコース、

を含むフレーバー前駆体混合物を、1 . 5 % アルカリ水溶液又は pH 5 . 0 - 8 . 0 の緩衝液又は 5 - 50 % w / w の炭酸カリウム溶液中に溶解し、フレーバー前駆体溶液又は懸濁液を生成し、当該フレーバー前駆体溶液又は懸濁液を、1 . 5 から 5 . 0 % w / w の割合で、加熱された無水乳脂肪又はリパーゼ加水分解乳脂肪である脂肪 - ベースの媒体に添加し、そうして得られた反応混合物を 10 - 20 分間、100 から 125 で加熱し、還流下、125 で反応させる、フレーバー濃縮物の製造方法。

10

【請求項 6】

反応前の前記反応混合物の pH が 8 . 0 である、請求項 4 又は 5 に記載の方法。

【請求項 7】

ラムノース及びプロリンを用いる、請求項 1 - 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

ラムノース及びプロリンを 5 % w / w 緩衝液中に溶解し、加熱された脂肪 - ベースの媒体に添加し、10 - 20 分間、100 から 125 で加熱し、次いで、還流下、125 で 10 - 20 分間反応させる、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 9】

チョコレート又はアイスクリームコーティングの製造における、総チョコレート質量に基づく 0 . 01 - 5 % の量での、請求項 1 - 8 のいずれか一項に記載の製造方法により製造されたフレーバー濃縮物の使用。

【請求項 10】

フレーバー濃縮物がチョコレート中へ直接混合される、請求項 9 に記載の使用。

【請求項 11】

フレーバー濃縮物が他のフレーバーとの組み合わせで添加される、請求項 9 又は 10 に記載の使用。

30

【請求項 12】

請求項 1 - 8 のいずれかに記載の製造方法により製造されたフレーバー濃縮物を含む、改変されたフレーバー特性を有するチョコレート。

【請求項 13】

ミルクチョコレート、ダークチョコレート、ホワイトチョコレート、又はアイスクリームコーティングである、請求項 12 に記載のチョコレート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレーバー濃縮物の調整方法及びそれらのチョコレートの調製における使用に関する。本明細書中で使用されるように、チョコレートという用語は複合物及びアイスクリームコーティングと一般的に呼ばれるチョコレート物質も包含する。

40

【背景技術】

【0002】

チョコレートに関連する数多くのフレーバー属性が存在することが知られている。それらのなかには、ココア、乳製品、ロースト、甘味、苦味、フルーティー、麦芽、キャラメル及びビスケット/クッキーの属性がある。特に、キャラメル及びビスケット/クッキーは一定のチョコレート製品においては非常に望ましい属性である。

【0003】

キャラメル及びビスケットフレーバーの生成は、多くのモデル反応系において記載され

50

てきた。4-ヒドロキシ-2,5-ジメチル-3(2H)-フラノン (Firmenich社の登録商標であるFuraneolに対応する) は、キャラメルフレーバーに関連した化合物の一つである。4-ヒドロキシ-2,5-ジメチル-3(2H)-フラノンは、6-デオキシ-ヘキソース類、例えばラムノース (6-デオキシ-L-マンノース)、フコース (6-デオキシ-L-ガラクトース) 及び6-デオキシ-フルクトース等、からアミンとの反応により高いレベルで製造し得る (Wongら (1983年)、J Org Chem 48:3493-3497; Whitehead (1998年)、Food Technology Feb 52:40-46)。特に、4-ヒドロキシ-2,5-ジメチル-3(2H)-フラノンは、アミンの喪失を経るアマドリ形成によるラムノースとアミンの相互作用、脱水及び環化の後4-ヒドロキシ-2,5-ジメチル-3(2H)-フラノンを導く、ジケトンへと導く2,3-エノール化の形成から生成される。塩基性のpHでは、4-ヒドロキシ-2,5-ジメチル-3(2H)-フラノンは、ラムノース単独から生成されるものの、酸性条件下では、アミノ酸 (例えば、アルギニン) の存在下でしか生成が見られない。ラムノースとアルギニンの組み合わせは、4-ヒドロキシ-2,5-ジメチル-3(2H)-フラノンの生成を与え、これは、他の如何なる糖-アミンの組み合わせの40-50倍高い (Haleva-Toledoら (1997年)、J Agric Food Chem 45:1314-1319; (1999年) J Agric Food Chem 47:4140-4145)。最大の4-ヒドロキシ-2,5-ジメチル-3(2H)-フラノンの生成は、水性バッファー中、温度の上昇 (90 ) と共にpH8.0で見られる。より少量の4-ヒドロキシ-2,5-ジメチル-3(2H)-フラノンであれば、塩基触媒のフルクトース分解の間に生成される (Shawら (1968年)、J Agric Food Chem 16:979-982)。

#### 【 0 0 0 4 】

フレーバー前駆体としてのプロリンは還元糖との組み合わせで、水又はエタノールモデルのメイラード反応系において、大規模に研究されてきた。プロリン及びラムノースから生成される化合物群のうちには、4-ヒドロキシ-2,5-ジメチル-3(2H)-フラノン及び幾つかの2,3-ジヒドロ-(1H)-ピロリジン類がある (ShawとHo (1989年)、Thermal generation of aromas, eds. Parliament TH, McGorin RJ, Ho C-T, American Chemical Society, Washington, DC.; Shaw et al. 1990, Perfumer & Flavorist 15:60-66; Tresslら (1985年)、J Agric Food Chem 33:919-923及びJ Agric Food Chem 33:934-928)。4-ヒドロキシ-2,5-ジメチル-3(2H)-フラノンは熱的に不安定であるため、その濃度は、水性反応系のモデル中、150 より高い温度では非常に低下する。ビスケット/パン様/ローストフレーバー属性もまた、多くのモデル系において研究されてきている。プロリンはHodgeら (1972年、Cereal Sci Today 17:34-40) によって、ローストアロマのための重要なアミノ酸前駆体として記載されている。さらに、Schieberle (1990、Z Lebensm Unters Forsch 191:206-209) によって、プロリン及びオルニチンから重要な衝撃化合物である、2-アセチル-1-ピロリンが生成されることが示されている。US-A-3687692号及びUS-A-3782973においては、プロリンに基づく反応混合物が、環状ケトン類と共に加熱した際に、キャラメル特性を生じることが報告されている。US4,022,920は、プロリン及びラムノース等の6-デオキシ-アルドヘキソースから、エタノール中の還流下、乾燥後に、アマドリ転位化合物が製造されたことを開示している。乾燥させた混合物は食品マトリックス中に加えられ、その後、加熱された。

#### 【 0 0 0 5 】

US4,949,592は、ラムノースを水又はプロピレングリコール中でPhe、Ala及びLeu等のアミノ酸と混合し、未調理の食料品上にコートし、次いでマイクロ波照射に付す方法に向けられている。US5,041,296はまた、食料品と混合する前にマイクロ波照射によって処理されるフレーバー前駆体も開示している。これらの米国特許の両方において、反応物が溶解性でないため、油類は溶媒として有用でなかったことが述べられている。EP 0 398 417 B1もまた、水、エタノール、プロピレングリコール及びグリコール等の他の非脂肪系におけるラムノース及びプロリンの間の反応を開示した。

#### 【 0 0 0 6 】

US 4701335は、乳脂肪、乳タンパク質、及びラクトース、グルコース及びアラビノース等の糖の穏やかな加熱によって、バター様の濃縮物が生成することを開示した。当該バター様の濃縮物は、それぞれ少なくとも6倍及び2倍に増大した5-ヒドロキシメチル-フルフ

ルール及びマルトールのレベルを含有しており、そしてこれらはベーカリー製品において使用された。US 3,663,236においては、乳脂肪、糖、植物性脂肪、及び24-35%の水を用いた、バターフレイバーの組成物が開示されている。US 4,347,258は、粉乳を30-80%の水の存在下で乳脂肪と反応すると、安定な食品を製造することが開示した。

【0007】

チョコレートフレイバー反応において、フレイバー前駆体のレベルを上昇させるために数多くの試みがなされてきている。例えば、US-A-2,887,388及びUS-A-2,835,592は還元糖と、とうもろこし、小麦、ヘンプ、大豆、ライ麦、オーツ麦、ピーナッツ、大麦、動物性の及び魚類のタンパク質加水分解物とを反応させることによる、人工チョコレートフレイバーの製造方法を開示した。ココアフレイバーを増強するための他のアプローチは、遊離アミノ酸のプールを増加することであった。US-A-5,676,993は、アミノ酸及び還元糖の組み合わせを、例えば、カカオの実の子葉（浸す）、カカオ液、又はカカオバターなどの脂肪マトリックス中でローストすることによるココアフレイバーの増強方法を開示した。US-A-5,676,993によると、ココアフレイバーは、脂肪マトリックス中で、フェニルアラニン、ロイシン、チロシン、アルギニン、バリン、及びノ又はイソロイシン等の疎水性遊離アミノ酸及びグルコース、フルクトース、アラビノース等の還元糖又はその混合物を添加することによって増強される。

10

【0008】

本発明の目的は、キャラメル及びノ又はビスケット/クッキーフレイバーを与えるためにチョコレート中で使用するためのフレイバー濃縮物を調製することである。

20

【0009】

本発明の第一の面によると、フレイバー濃縮物の製造方法であって、プロリン、オルニチン又はタンパク質加水分解物（フレイバー前駆体A）及びラムノース、フコース又はフルクトース（フレイバー前駆体B）を含有するフレイバー前駆体の混合物を、脂肪ベースの媒体に添加し、混合物を約100 - 140 で約10 - 120分間加熱し、フレイバー混合物を生成することを含む、上記方法が提供される。

【0010】

好ましくは、反応は125 で30分間行われる。フレイバー前駆体の濃度は、約5 - 250 mM、好ましくは約50 mMである。好ましくは、脂肪ベースの媒体は無水乳脂肪、カカオバター、リパーゼ加水分解乳脂肪、カカオ液（cocoa liquor）、バター、植物油、中鎖トリグリセリド（MCT）、トリアセチン、熱帯性脂肪、及びそれらの分画である。

30

【0011】

好ましくは、フレイバー前駆体はプロリン、ラムノース及びフルクトースである。フレイバー前駆体の他の組み合わせは、フコース及びオルニチンを包含する。乳又は植物タンパク質加水分解物を用いることもでき、これらは粉乳、カゼイン、ホエー、大豆、小麦、綿、ピーナッツ、米又はえんどう豆タンパク質単離物又は濃縮物から調製することができる。

【0012】

好ましくは、フレイバー反応は以下の方法によって行い得る：

40

i) 脂肪ベースの媒体を加熱し、フレイバー前駆体（A）及び（B）を融解した脂肪ベースの媒体中に分散し、125 での還流下反応させる。これは、好ましくは攪拌下で行う。この方法において、フレイバー前駆体は脂肪ベースの媒体に、水分の添加なしに直接添加される。

【0013】

ii) フレイバー前駆体A及びBはまた、アルカリ水溶液、pH 5.0 - 8.0の緩衝液又は5 - 50%の炭酸カリウム溶液中に溶解させて、フレイバー前駆体溶液又は懸濁液を生成してもよく、当該溶液又は懸濁液は次いで、融解した脂肪中に1.5%（w/w）より低いレベルで添加し、攪拌下、125 での還流下で反応させる。好ましくは、反応前の混合物のpHは8.0である。

50

## 【0014】

i i i) フレイバー前駆体 A 及び B をアルカリ水溶液、pH 5.0 - 8.0 の緩衝液、又は 5 - 50 % の炭酸カリウム溶液に溶解させてもよい。生成したフレイバー前駆体溶液又は懸濁液を融解した脂肪ベースの媒体に 1.5 - 5 % (w/w) より低いレベルで添加し、そうして得られた反応混合物を、容器を閉鎖することなく、攪拌下、10 - 20 分間、100 から 125 で加熱して水分のほとんどを蒸発させ、そして、反応の残りの 10 - 20 分間を 125 で攪拌及び還流下行う。好ましくは、反応前の混合物の pH は 8.0 である。

## 【0015】

脂肪ベースの反応系の使用は、以下の結果を確保する：

10

i) フレイバー濃縮物のチョコレート製品への混合についての混和性。例えば、無水乳脂肪は、チョコレートと混和性であり、多くの化合物コーティング及びカカオバターはチョコレートと混和性である。しかしながら、プロピレングリコール (PG) 及びグリセロールはチョコレート及び化合物コーティングの粘性を上昇させ、菓子用途に関する最適の堆積又はコーティング及びアイスクリームコーティング用途における最適の浸漬を妨げる。

i i) 不安定な化合物の上昇した安定性。さらに、乳脂肪の加熱の間、例えば、メチルケトン、ラクトン、及び短鎖脂肪酸等のフレイバー活性化合物が存在し、又は、生成される可能性があり、反応混合物の品質をさらに向上する。しかしながら、PG、グリセロール、又は、水ベースの反応フレイバーはチョコレートへの混合に有用であることは示されていない。

20

i i i) 脂肪の溶媒としての使用は、100 を越える温度での大気圧の使用を可能にする。

i v) 脂肪 - ベースの反応の使用により、フレイバー濃縮物の独自性が得られる。

## 【0016】

好ましくは、ラムノース及びプロリンフレイバー前駆体は使用され、それは、5 % 緩衝液 (100 mM、燐酸ナトリウム pH 8.0) に溶解され、加熱された脂肪ベースの媒体、好ましくは無水乳脂肪に添加された。反応混合物を、反応器を閉じることなく、100 から 125 で、10 分間加熱し、水分のほとんどを蒸発させた。反応の残りの 20 分を脂肪ベースの媒体において、還流下、125 で行った。この方法は、最大の 4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチル - 3 (2H) - フラノン濃度を可能にした。このように、本発明は、古典的な水性系と比較して、キャラメル及びビスケットフレイバーの生成において、驚くほど積極的な結果を有する。

30

## 【0017】

プロリンは、キャラメル、及び、ビスケット/パン/ローストタイプのアロマ揮発物の前駆体であることから、プロリンをアミンフレイバー前駆体として使用した。脂肪ベースの媒体中でのプロリン及びラムノースの間の反応は、幅広いフレイバー活性化合物を製造する。キャラメル及びビスケット/パン/ローストフレイバーのそれぞれに関連する、4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチル - 3 (2H) - フラノン及び 2 - アセチル - 1 - ピロリンを記載された発明の化学的マーカーとして使用した。4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチル - 3 (2H) - フラノンは反応フレイバー製品のほとんどにおいて主要化合物であった。豊かで、バランスのとれたフレイバーは、反応で生成された化合物の混合物によって与えられていた可能性が最も高い。反応混合物中の他の化合物の例は、3 - ヒドロキシ 2 - ブタノン (アセトイン)、1 - ヒドロキシ 2 - プロパノン (アセトール)、5 - メチルフルフラール、2 - ヒドロキシ 3 - メチル 2 - シクロペンテン - 1 - オン (コリロン)、及び 4 - アセトキシ 2, 5 - ジメチル - 3 (2H) - フラノンであった。驚くべきことに、脂肪ベースの反応系において、プロリンは最高レベルの 4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチル - 3 (2H) - フラノン蓄積を与えたことが見出された。しかしながら、フレイバー濃縮物の芳香は言及した化合物のいずれにも連結されない又は限定されないことがある。

40

## 【0018】

pH 8.0 の 5 % 緩衝液は、改善されたフレイバー前駆体の溶解性、それによる高い 4

50

- ヒドロキシ - 2 , 5 - ジメチル - 3 ( 2 H ) - フラノン生成及び脂肪混合物の強いキャラメルフレーバーを促進させた。しかしながら、例えば、1 . 5 % 等への水相の削減であっても、水分蒸発を含む反応の第一段階を避けるために有益である。フレーバー前駆体に伴う、水性溶液の添加をなしに反応を行うことも可能である。特に、この方法は直接脂肪相中で特定の芳香を安定化するために好ましい。

#### 【 0 0 1 9 】

ラムノースとの全ての脂肪ベースの反応は、強力なキャラメル及びビスケット/クッキーフレーバーを与えた。より安価な糖フレーバー前駆体であるフルクトースとの反応は、実質的に低い4 - ヒドロキシ - 2 , 5 - ジメチル - 3 ( 2 H ) - フラノンの量を与えた。プロリンに対するフルクトースの割合を増加することにより4 - ヒドロキシ - 2 , 5 - ジメチル - 3 ( 2 H ) - フラノンのレベルならびにキャラメルフレーバーを上昇させることができた。5 0 m M プロリン及び1 0 0 m M フルクトースとの無水乳脂肪中での反応は、4 - ヒドロキシ - 2 , 5 - ジメチル - 3 ( 2 H ) - フラノンのレベルのさらなる上昇ならびに強力なキャラメル及びビスケット/クッキーフレーバーを与えた。従って、フルクトース及びプロリンはまた、脂肪 - ベースのフレーバー反応におけるフレーバー前駆体としても使用できる。

#### 【 0 0 2 0 】

本発明のさらなる面は、チョコレート全体の質量に基づいて0 . 0 1 - 5 質量%、好ましくは0 . 5 質量%のフレーバー濃縮物を使用する、上記のフレーバー濃縮物のチョコレート(複合物を含む)の製造における使用に向けられている。好ましくは、フレーバー濃縮物はチョコレートに直接混合される。フレーバー濃縮物は、チョコレートと混和性の成分中で直接生成されるため、チョコレート塊への混合の前に乾燥又は抽出は一切必要ない。これらのフレーバー濃縮物は、チョコレートにキャラメル及び/又はクッキー/ビスケットノートを与える。フレーバー濃縮物は単独で、又は他のフレーバーとの組み合わせで添加することができる。

#### 【 0 0 2 1 】

本発明のさらに他の面によると、上記のフレーバー濃縮物を含む、改変されたフレーバー特性を有するチョコレート製品が提供される。そのようなチョコレート製品には、例えばバーやアイスクリームコーティングで用いる、ミルク、ダーク及びホワイトチョコレート並びに複合物コーティングが包含される。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明を、以下の非限定的な例に言及しながら、さらに詳しく説明する：  
以下の方法及びレシピを実験の中で使用した。

#### 【 0 0 2 3 】

揮発物分析をガス - 質量分光測定と組み合わせたS P M E ( 固相マイクロ抽出 ) を用いて行った。フレーバー濃縮物、チョコレート及び化合物の官能検査は、6 - 9 人の訓練された味の鑑定人のパネルによって行われた。

#### 【 0 0 2 4 】

以下の実験で使用されたチョコレートは、以下の一般的な調合及び方法による、チョコレート加工によって調製された。ホワイトチョコレートは、結晶糖 ( 4 0 - 5 5 % ) 、カカオバター ( 2 0 - 2 6 % ) 、スキムミルク粉末 ( 1 6 - 2 5 % ) 、乳脂肪 ( 6 - 1 0 % ) 及び大豆レシチン ( 0 . 1 - 0 . 5 % ) を含んでいた。以下の実験で用いられたミルクチョコレートは、カカオバター ( 1 5 - 2 2 % ) 、糖 ( 4 0 - 5 5 % ) 、カカオ液 ( 1 0 - 1 8 % ) 、乳脂肪 ( 4 - 7 % ) 及びスキムミルク粉末 ( 1 0 - 1 5 % ) を含んでいた。

#### 【 0 0 2 5 】

以下の実験で使用したホワイトチョコレート菓子複合物コーティングは、結晶糖 ( 2 5 - 6 0 % ) 、菓子コーティング脂肪 ( 2 4 - 4 0 % ) 、粉乳 ( 5 - 2 5 % ) 、バニリン ( 0 . 0 1 - 0 . 1 % ) 及び大豆レシチン ( 0 . 0 1 - 0 . 5 % ) を含んでいた。ミルクチョコレート菓子複合物コーティングは結晶糖 ( 2 5 - 6 0 % ) 、菓子コーティング脂肪 ( 2 4 - 4 0 % ) 、粉乳 ( 5 - 2 5 % ) 、カカオ粉末 ( 3 - 2 0 % ) 、バニリン ( 0 . 0 1

- 0.1%) 及び大豆レシチン (0.01 - 0.5%) を含んでいた。ホワイトチョコレート複合物アイスクリームコーティングは結晶糖 (30 - 40%)、コーティング脂肪 (34 - 54%)、粉乳 (18 - 30%)、大豆レシチン (0.2 - 1.1%) 及びバニリン (0.01 - 0.06%) を含んでいた。ミルクチョコレート複合物アイスクリームコーティングは結晶糖 (25 - 40%)、コーティング脂肪 (34 - 54%)、粉乳 (4 - 19%)、カカオ粉末 (3 - 13%)、大豆レシチン (0.2 - 1.1%) 及びバニリン (0.01 - 0.06%) を含んでいた。

#### 【0026】

例 1 :

温度調節を備えた丸底三つ首攪拌反応器中でフレイバー反応を行った。無水乳脂肪 (80 g) を反応器中で溶解し、125 ℃ へ加熱した。乳脂肪の温度が 125 ℃ に到達した時に、フレイバー前駆体、ラムノース (50 mM) 及びプロリン (50 mM) を直接乳脂肪と共に添加するか、又は別々に添加した。ラムノース及びプロリンは、乳脂肪中、還流下 125 ℃ で 60 分間反応させた。反応した物質を室温まで冷まし、4 ℃ 又は室温で保存した。フレイバーをチョコレート塊中へ、0.5% の添加レベルで混合した。

#### 【0027】

複合物への混合

1 グラムの反応フレイバーを 199 グラムの完全に溶解した複合物塊に添加し、手で完全に混合し、20 グラムのバーへと生成した。冷却後、バーを取り出し、少なくとも 4 時間、室温と平衡にした。テイスティングの前に、試料を 15 ℃ で平衡にした。

#### 【0028】

ホワイト及びミルクチョコレートへの混合

1 グラムの反応フレイバーを 199 グラムの完全に融解したチョコレートの塊に添加し、手で 50 ℃ で混合し、試料を均質化した、次いで前結晶化し、5 g のバーへと成形した。冷却に続いて、バーを取り出し、少なくとも 4 時間、室温へと平衡化させた。テイスティングの前に試料を 1 - 30 日間、15 ℃ で平衡化させた。

#### 【0029】

チョコレート試料を 6 - 9 名の訓練されたパネリストによるブラインドテイスティングにより評価した。全ての試料を、一切混合していない対照チョコレート塊と比較した。脂肪 - ベースのフレイバーの混合は、チョコレート塊中のキャラメル、ビスケット及びクッキー属性の強い増強を与えた。

#### 【0030】

フレイバー濃縮物の揮発物分析を、ガスクロマトグラフィー - 質量分光測定と組み合わせた固相マイクロ抽出 (SPME) を用いて行った。4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチル - 3 (2H) - フラノン及び 2 - アセチル - 1 - ピロリンをキャラメル及びビスケットフレイバー発生の化学的マーカーとしてそれぞれ選択した (図 4)。4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチル - 3 (2H) - フラノンがクロマトグラムにおける主要なピークであった。2 - アセチル - 1 - ピロリンもまた反応混合物中に同定された。脂肪系における反応が 4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチル - 3 (2H) - フラノンの高い蓄積を容易にすることが図 1 から明らかである。さらに、フレイバー前駆体としてのプロリンは、アルギニン (図 2) と比較して、4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチル - 3 (2H) - フラノンの蓄積を容易にすることがさらに示されている。

#### 【0031】

例 2

1.5% のアルカリ水溶液 (ストック溶液: 20 ml の水中に 50% NaOH 4 滴) をラムノース及びプロリンと添加したことを除き、例 1 に従ってフレイバー反応を行った。このアプローチは、塩基性 pH での反応を容易にし、前駆体の溶解性を増加する。例 1 に記載した 0.5% の脂肪ベースフレイバーのチョコレートへの混合は、キャラメル、ビスケット及びクッキーの属性を与えた。最も強いキャラメルフレイバーは反応の 30 分後に達成された。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 2 】

## 例 3 :

ラムノース及びプロリンフレイバー前駆体を 1 0 0 m M の p H 8 . 0 の N a - 燐酸塩緩衝液に溶解させて乳脂肪が 1 0 0 に到達した時に添加したことを除き、例 1 に従って、フレイバー反応をおこなった。このアプローチは、塩基性 p H における反応を容易にし、前駆体の溶解度を上昇させた。混合物を、水分のほとんどが蒸発し、生成物温度が 1 2 5 に到達するまで反応器を閉じることなく加熱した。反応を 1 2 5 の還流下で続行した。総反応時間は、3 0 - 6 0 分であった。例 1 に記載の 0 . 5 % の脂肪ベースのフレイバーのチョコレートへの混入は、キャラメル、ビスケット及びクッキー等の属性を与えた。最も強いキャラメルフレイバーは反応の 3 0 分後に達成された。強いキャラメルフレイバーは高い 4 - ヒドロキシ - 2 , 5 - ジメチル - 3 ( 2 H ) - フラノンレベルと相関していた ( 図 1 ) 。

10

## 【 0 0 3 3 】

## 例 4

フレイバー前駆体を 5 0 m M フルクトース及び 5 0 m M プロリンとしたことを除き、例 1 に従ってフレイバー反応を行った。脂肪ベースのフレイバー 0 . 5 % のチョコレートへの混合は、キャラメル及びビスケットの属性を与えた。最も強いビスケットフレイバーは 6 0 分の反応後に達成された。無水乳脂肪中のフルクトース / プロリン反応は 2 - アセチル - 1 - ピロリンの最も高い蓄積を与えた ( 図 3 ) 。 4 - ヒドロキシ - 2 , 5 - ジメチル - 3 ( 2 H ) - フラノンのレベルはラムノースとの反応と比較すると、より低かった ( 図 2 ) 。

20

## 【 0 0 3 4 】

## 例 5

フレイバー前駆体が 1 0 0 m M フルクトース及び 5 0 m M プロリンであったことを除き、例 4 に従って、フレイバー反応を行った。0 . 5 % の脂肪 - ベースのフレイバーのチョコレートへの混合は、キャラメル、クッキー及びビスケット等の属性を与えた。キャラメル属性は、5 0 から 1 0 0 m M ヘフルクトース濃度を上げることによって増大された。

## 【 0 0 3 5 】

## 例 6 :

フレイバー前駆体が 1 % フルクトース及び 1 % カゼイン加水分解物であることを除き、例 4 に従ってフレイバー反応を行った。カゼイン加水分解物は F l a v o u r z y m e 1 0 0 0 L ( デンマークの N o v o N o r d i s k からの真菌プロテアーゼ / ペプチダーゼ混合物 ) を用いて標準的な方法により調製した。加水分解は、約 5 0 % の加水分解度を達成するために、タンパク質の 1 質量 % の酵素を用いて 5 0 で行った。5 % の脂肪 - ベースのフレイバーのチョコレート中への混合は、キャラメル属性の増加を与えた。

30

## 【 0 0 3 6 】

## 例 7

ビスケット / パン / ベークの効果の化合物の前駆体として公知のオルニチンもまた乳脂肪系において反応させた。フレイバー前駆体を 5 0 m M ラムノース及び 5 0 m M オルニチンとしたことを除き、例 2 にしたがって、フレイバー反応を行った。チョコレートへの 1 . 0 % の脂肪 - ベースのフレイバーの混合はキャラメル属性の増加を与えた。オルニチンによるフレイバー効果が得られたものの、プロリンよりもはっきりしていなかった。

40

## 【 0 0 3 7 】

## 例 8

フレイバー前駆体 5 0 m M フコース及び 5 0 m M プロリンにしたことを除き、例 1 に従って、フレイバー反応を行った。チョコレートへの 1 . 0 % の脂肪ベースのフレイバーの混合は、キャラメル及びビスケット属性の増加を与えた。

## 【 0 0 3 8 】

## 例 9

カカオバターを反応媒体として使用し得る。反応媒体をカカオバターとしたことを除き

50

、例 1 にしたがってフレイバー反応を行った。フレイバー前駆体は、50 mM ラムノース及び 50 mM プロリンであった。チョコレートへの 1.0 % の脂肪 - ベースのフレイバーの混合は、キャラメル及びビスケット属性の増大を与えた。pH 8.0、5 % 緩衝液の存在下のプロリン / ラムノースの組み合わせが高い 4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチル - 3 (2H) - フラノン濃度を得るために最適であることが証明された。これらの試料において、4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチル - 3 (2H) - フラノン濃度は高かったものの、乳脂肪中の反応フレイバーを用いて調製したチョコレートサンプルと比較して、パネリストによるキャラメル属性の知覚は低かった。従って、乳脂肪は最終的なチョコレートに混合された時、乳脂肪はフレイバーに貢献するようだった。

【0039】

10

例 10

反応媒体をカカオ液としたことを除き、例 3 にしたがってフレイバー反応を行った。フレイバー前駆体は 50 mM ラムノース及び 50 mM プロリンであった。チョコレートへの脂肪 - ベースのフレイバーの 1.0 % の混合は、キャラメル及びビスケット属性の増加を与えた。

【0040】

例 11

反応媒体をリパーゼ加水分解乳脂肪とした以外、例 5 にしたがって、フレイバー反応を行った。加水分解は、固定化リパーゼ、デンマークの Novo Nordisk Lipzyme RM IM を用いて行った。フレイバー前駆体は 50 mM のプロリン及び 100 mM のフルクトースであった。0.2 % の脂肪 - ベースのフレイバーのチョコレート中への混合により、キャラメル、ビスケット、及びチーズ様属性の増大が得られた。

20

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図 1】ラムノース / プロリン脂肪 - ベース反応フレイバー中の 4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチル - 3 (2H) - フラノンの蓄積に対する反応媒体の効果を示す図である。

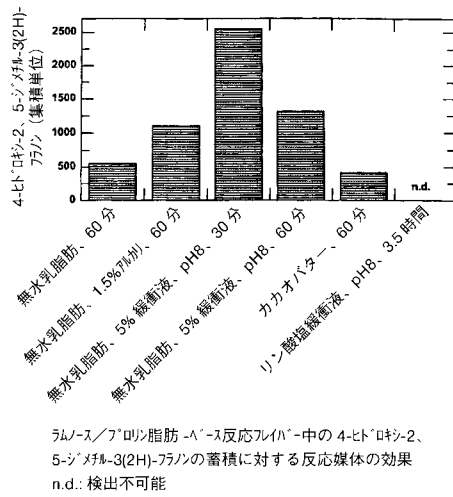
【図 2】無水乳脂肪中、60 分間 125 で生成した反応フレイバー中の 4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチル - 3 (2H) - フラノンの蓄積に対するアミノ酸及び糖フレイバー前駆体の効果を示す図である。

【図 3】無水乳脂肪中、60 分間 125 で生成した反応フレイバー中の 2 - アセチル - 1 - ピロリンの蓄積に対するアミノ酸及び糖フレイバー前駆体の効果を示す図である。

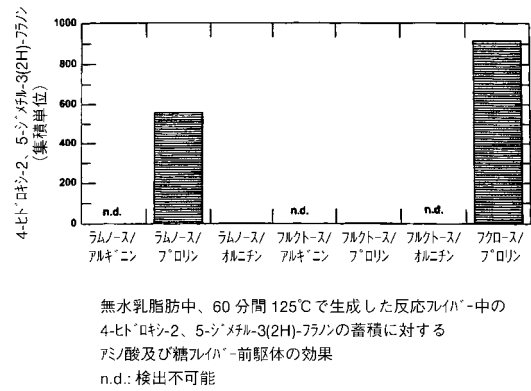
30

【図 4】水性緩衝液の添加なしに無水乳脂肪中で 125 で 30 分間反応させた 50 mM ラムノース及び 50 mM プロリンから調製されたフレイバー濃縮物のクロマトグラム。

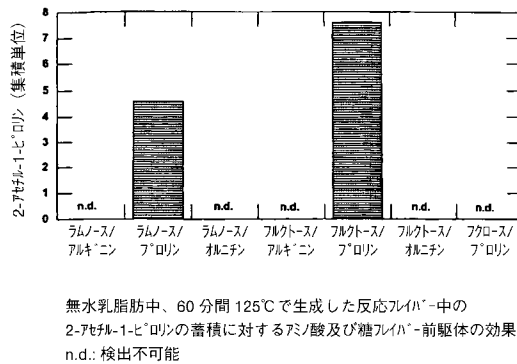
【図 1】



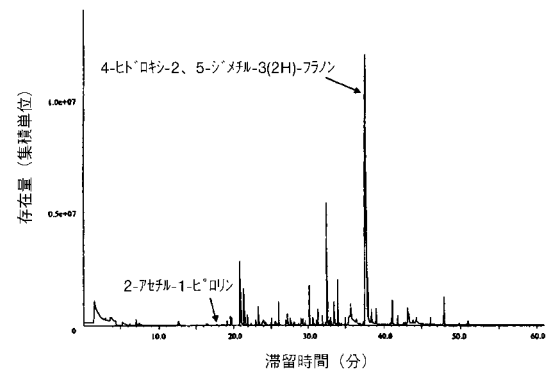
【図 2】



【図 3】



【図 4】



水性緩衝液の添加なしに無水乳脂肪中で 125°C で 30 分間反応させた 50mM ラムノース及び 50mM フーリンから調整されたフレイバ - 濃縮物のクロマトグラム。分析は固相マイクロ抽出及び GC-MS により行った。

---

 フロントページの続き

- (72)発明者 ハンセン、カール、エリク  
 スイス国 エパリンジェ、シェマン デュ プレ - ディヴェルドン、 5 イー
- (72)発明者 コクハール、スニル  
 スイス国 サヴィニー、クレ - ゾウーモアン、 シェマン デュ グラモン 2
- (72)発明者 ジェイエラ、マルセル、アレクサンドル  
 スイス国 ローザンヌ、ヴェール - シェ - レ - ブラン、 シェマン プラツ - ド  
 ム - ニソウ 10
- (72)発明者 バドウィグ、クリストファー  
 アメリカ合衆国 オハイオ、コロンバス、ペンシルヴァニア アヴェニュー 1150
- (72)発明者 スパドン、ジャン - クロード  
 スイス国 ラ トゥール - デ - ペルツ、 ルート デ サン モーリス 201

審査官 渡邊 潤也

- (56)参考文献 特公昭48-025508(JP, B1)  
 特開昭58-043755(JP, A)  
 特開平07-115902(JP, A)  
 英国特許第01223796(GB, B)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 A23L 1/22-237、1/24  
 JSTPlus(JDreamII)  
 CAplus(STN)