



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101080176 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200580042975. X

(22) 申请日 2005. 11. 29

(30) 优先权数据

04106763. 8 2004. 12. 21 EP

05102892. 6 2005. 04. 13 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 06. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2005/053939 2005. 11. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02006/067647 EN 2006. 06. 29

(73) 专利权人 弗门尼舍有限公司

地址 瑞士日内瓦

(72) 发明人 塞尔焦·瓦伦蒂诺蒂 吕克·阿马内

若埃勒·波雷

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

11216

代理人 刘激扬

(51) Int. Cl.

A23P 1/04 (2006. 01)

A23P 1/12 (2006. 01)

A23D 9/02 (2006. 01)

A23L 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0121154 A1, 2004. 06. 24, 说明书第 [0002]–[0050] 段.

US 5972395 A, 1999. 10. 26, 说明书第 4 栏第 46 行至第 8 栏第 51 行.

US 2004/0234673 A1, 2004. 11. 25, 说明书 [0015]–[0049] 段、权利要求 39–44.

US 4707367 A, 1987. 11. 17, 说明书第 1 栏第 22 行至第 8 栏第 8 行.

US 4232047 A, 1980. 11. 04, 说明书第 4 栏第 5–33 行.

Daeseok Han, Osk-Sook Yi, Hyun-Kyung Shin. Solubilization of Vitamin C in Fish Oil and Synergistic Effect with Vitamin E in Retarding Oxidation. JAOC S68 10. 1991, 68(10), 740–743.

Ock-Sook Yi, Daeseok Han, Hyun-Kyung Shin. Synergistic Antioxidative Effects of Tocopherol and Ascorbic Acid in Fish Oil/Lecithin/Water System. JAOC S68 11. 1991, 68(11), 881–883.

审查员 冯燕

权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

包封的多不饱和脂肪酸

(57) 摘要

本发明涉及制备含油颗粒的方法, 该油包含多不饱和脂肪酸 (PUFA), 本发明涉及由该方法得到的颗粒, 和高于 70°C 时提高 PUFA 在油中的稳定性的方法。该方法包括步骤: 在碳水化合物材料中制备富含 PUFA 的油的乳液, 将该乳液挤出到冷却液中, 得到包封了富含 PUFA 的油的颗粒形式的玻璃状材料。本发明还涉及含有本发明颗粒的食品。

1. 一种制备含油颗粒的方法,该油富含多不饱和脂肪酸 (PUFA),该方法包括步骤:
 - 向至少一种碳水化合物材料中加入水,得到含水混合物;
 - 将该含水混合物加热,得到浓缩糖浆;
 - 在浓缩糖浆中将富含 PUFA 并含有 1.5 ~ 15wt% 的卵磷脂且非强制性地含有抗氧化剂的油进行乳化,得到乳液;
 - 通过模具挤出乳液,得到挤出的乳液;
 - 通过将挤出的乳液置于冷却液中或使挤出的乳液落入冷却液中进行冷却,形成固体挤出材料;
 - 用溶剂液洗涤固体挤出材料,以及
 - 将其干燥。
2. 根据权利要求 1 的方法,还包括将固体挤出材料从冷却液中分离的步骤。
3. 根据权利要求 1 的方法,其中所述冷却液与所述溶剂液为同一液体。
4. 根据权利要求 1 的方法,其中富含 PUFA 的油包含小于 1wt% 的抗坏血酸作为所述抗氧化剂。
5. 根据权利要求 1 的方法,其中溶剂液包含从柑桔属水果得到的萜烯。
6. 根据权利要求 1 的方法,其中乳液的特征在于,在离开模具时且在被冷却液冷却之前,乳液的温度为 100 ~ 135°C。
7. 根据权利要求 1 的方法,其中富含 PUFA 的油包含选自以下物质组成的组中的 PUFA:二十碳五烯酸 (EPA),二十二碳六烯酸 (DHA),花生四烯酸 (ARA),和它们中至少两种的混合物。
8. 一种根据权利要求 1 的方法得到的含油颗粒,该油富含分散于碳水化合物材料中的 PUFA,其特征在于颗粒的残余表面油含量 $\leq$ 颗粒总重的 0.2%。
9. 根据权利要求 8 的颗粒,其特征在于基于 10% 的含油量,颗粒的密度 $\geq 1.3\text{g/cm}^3$ 。
10. 根据权利要求 8 的颗粒,其特征在于碳水化合物材料包含 30 ~ 70wt% 的分子量 > 950 的碳水化合物。
11. 根据权利要求 8 的颗粒,其特征在于碳水化合物材料包含 30 ~ 49wt% 的分子量 < 950 的碳水化合物。
12. 根据权利要求 8 的颗粒,其特征在于在颗粒的制备过程中,富含 PUFA 的油已被暴露于高于 100°C 的温度下。
13. 一种在高于 70°C 的温度下防止油中的 PUFA 氧化和 / 或提高其稳定性的方法,该方法包括步骤:在将油暴露于高于 70°C 的温度之前,在油中加入油重的 1.5 ~ 15wt% 的卵磷脂。
14. 一种食品,包含根据权利要求 8 ~ 12 中任一项的颗粒。
15. 根据权利要求 14 的食品,其特征在于它的水分活度低于 0.5。
16. 根据权利要求 14 或 15 的食品,其特征在于它是选自以下食品所组成的组中的一种:速溶汤粉,早餐谷物食品,奶粉,婴儿食品,幼儿饮料粉,巧克力饮料粉,用于涂抹的食品,谷物饮料粉,口香糖,泡腾片,谷物棒和巧克力棒。

包封的多不饱和脂肪酸

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备含油颗粒的方法,该油富含多不饱和脂肪酸 (PUFA),一种含油颗粒,该油富含分散于碳水化合物材料的 PUFA,和一种在温度高于 70℃ 时,防止油中的 PUFA 氧化和 / 或提高其稳定性的方法。本发明还涉及含有该颗粒的食品。

背景技术

[0002] 多不饱和脂肪酸 (PUFA) 对于人体健康的有益效果已经得到反复确认。在 PUFA 中,特别是长链 ω -3 脂肪酸诸如二十碳五烯酸 (EPA) 或是二十二碳六烯酸 (DHA),都显示出如保持低血清胆固醇水平,稳定不规律心跳,降低血压,改善自身免疫疾病,改善抑郁病症,以及防止结肠癌。

[0003] 已知这些和其它健康益处,将 PUFA 作为功能添加剂提供到口服摄取物,例如食物,营养补充物,饮料、丸剂中成为普遍目的。

[0004] 但是由于 PUFA 易氧化,向人的饮食品或补充物中加入 PUFA 还是有一定的问题。在氧普遍存在的情况下,含 PUFA 的油很快就会变腐臭,释放出令人生厌的气味和味道,从而即使在非氧化状态下也妨碍放心地消费。

[0005] 温度升高时,由于反应-动力学原因,PUFA 的氧化甚至会加剧,这说明了在包括热处理的食品加工或包封方法中使用 PUFA 的难度。

[0006] 解决上述问题的基本方案是向富含 PUFA 的油中加入抗氧化剂。Daeseok 等在 "Solubilisation of Vitamin C in Fish Oil and Synergistic Effect with Vitamin E in retarding Oxidation", JOACS, Vol. 68, No. 10, (1991 年 10 月) 中发现室温下复合抗氧化剂维生素 E 和维生素 C 有协同作用。因此,许多用于提供可存储和稳定的 PUFA 制品的现有技术方案,都利用了含 PUFA 油中的维生素 C 和维生素 E 的协同作用。

[0007] Ock-Sook 等在 "Synergistic Antioxidative Effects of Tocopherol and Ascorbic Acid in Fish oil/Lecithin/Water system" 中总结出需要加入至少 0.01 ~ 0.02% 的抗坏血酸,以与加入的 δ -生育酚得到显著的协同作用来稳定鱼油。但这些文献都没有公开 PUFA 在高于 80℃ 时的性能,而且它们主要是理论上的,不涉及实际和更复杂的体系,其包括为了提供中期或长期存储形式的 PUFA,在生产过程中加工 PUFA。

[0008] 配合加入抗氧化剂,富含 PUFA 的油被包封,以防止与氧接触,及提供一种易加工并且可与食物和其它可消费物质混合的材料。优选的包封体系包括喷雾干燥。

[0009] US 2003/00444490 A1 公开了一种干的稳定的油组合物,其包含 PUFA,淀粉水解物,改性淀粉,和另外的通过冷冻或喷雾干燥基于上述组分的乳液而得到的非强制性选择的组分。然而,现有技术文献中公开的该方法,由于具有高达 60% 含水量的乳液的干燥,所以看起来非常消耗能量。而且该文献并没有指出保留在得到的喷雾干燥颗粒表面上油的问题,其仍有氧化的可能。而且喷雾干燥的颗粒通常非常小而且多孔,氧可以快速扩散通过它们,与 PUFA 接触。

[0010] US 6,048,557 公开了水溶性多孔载体颗粒,其上 PUFA 被涂覆或被吸收。但多孔载

体的涂覆或吸收在颗粒表面上产生未受保护的 PUFA, 该技术中的 PUFA 暴露于氧中, 因此使得 PUFA 制品在室温下不适合存储。

[0011] US 5, 972, 395 公开了一种将不稳定材料固定在挤出的玻璃状水稳定基料中的方法。从而, 在螺杆挤出机中加工由特定量的碳水化合物、糖醇和其它组分构成的而没有添加任何水分的均匀基料。但是螺杆挤出机操作在高压下并在螺杆的剪切力下进行, 通常这对于敏感的 PUFA 是有害的。因此最好是有一种方法, 能够在富含 PUFA 的胶囊制备时避免使用高压和剪切力。此外, 该文献的实施例表明, 如果不稳定的材料不与其它组分混溶的话, 就只有少量的 (11% 和更少) 不稳定材料能够被包封。考虑到该现有技术, 最好是提供一种稳定的 PUFA 含量较高的粉末制品。

[0012] 考虑到现有技术, 需要提供一种室温下几个月的时间范围内能够保证其稳定性的 PUFA。换言之, PUFA 应该被包封成能够适用于稳定存放的产品。更具体地, 需要提供包封的 PUFA, 其中胶囊对氧产生明显的阻挡, 与现有技术的对比系统相比, 该胶囊中含有更高含量的富含欲被包封的 PUFA 的油。另一方面, 一个目的是在需要将 PUFA 暴露于高温的方法中提供一种包封 PUFA 的可能性, 防止在包封过程中发生氧化和随后产生的异味。考虑到现有技术中包封 PUFA 的多种建议, 另一目的是提供一种包封 PUFA 的不同方法, 优选更具成本效率。

[0013] 此外, 一个目的是提供一种胶囊, 该胶囊具有足够高的玻璃化转变温度 (T_g), 以保证室温下的稳定性。有利的是, 包含包封颗粒的粉末的 T_g 应高于 25°C , 甚至高于 30°C 。

[0014] 另外, 一个目的是提供一种方法, 其中在试验工厂和 / 或工业化规模生产中保留上述优点。

[0015] 此外, 本发明的一个目的是提供一种含 PUFA 的食品, 该产品在整个存储期和 / 或保存期限内都没有改变食品的感官特性。

发明内容

[0016] 不同寻常地, 本发明的发明人发现了一种在温度高于 70°C 的方法中来包封富含 PUFA 的油的方法, 如果需要的话, 甚至高于 100°C 。出乎意料的是, 由该方法包封的油在几个月的时间内保持了存放稳定性, 而没有产生恶臭或是异味。本发明的方法提供了一种有益的胶囊, 该胶囊含较高量的包封油, 而在胶囊表面上含有可忽略不计的残留油。而且, 该胶囊出人意料地提供有效的对氧的阻隔, 使得它们适用于包封易氧化材料。

[0017] 因此本发明第一个方面提供一种制备含油颗粒的方法, 该油富含多不饱和脂肪酸 (PUFA), 该方法包括如下步骤:

[0018] - 向至少一种碳水化合物材料中加入水, 得到含水混合物;

[0019] - 将该含水混合物加热, 得到浓缩糖浆;

[0020] - 将浓缩糖浆中富含 PUFA 的非强制性地含有抗氧化剂的油乳化, 得到乳液;

[0021] - 通过模具挤出乳液, 得到挤出的乳液;

[0022] - 通过将挤出的乳液置于或放入冷却液中冷却, 形成固体挤出材料;

[0023] - 用溶剂液洗涤固体挤出材料, 以及

[0024] - 将其干燥。

[0025] 第二方面, 本发明提供一种含油颗粒, 该油富含分散于碳水化合物材料中的 PUFA,

其特征在于颗粒的残留表面油含量 $\leq$ 颗粒总重的 0.2%。

[0026] 第三方面,本发明提供一种在高于 70℃ 的温度下防止油中的 PUFA 氧化和 / 或提高其稳定性的方法,该方法包括步骤:在将油暴露于高于 70℃ 的温度之前,向该油中加入至少 0.6 重量%的卵磷脂。

[0027] 另一方面,本发明提供一种含本发明颗粒的食品。

[0028] 本发明颗粒的优点在于:由于表面油的量极其有限,在长时间的存放期内,只产生较少或不产生鱼味。同时表明了与其它颗粒例如喷雾干燥颗粒或螺杆挤出的颗粒不同,本发明的胶囊对氧提供了有效的阻挡。

[0029] 说明

[0030] 在本说明书中,词语“包含”指的是“除了别的之外,包括”,并不是将其限定为“只由……构成”。

[0031] 在本发明的内容中,百分比除非另有说明外指的是干物质的重量百分比。同样地,如果比例指的是份数,那表示干物质的重量份。

[0032] 术语“富含 PUFA 的油”指的是包含至少 5wt.-% PUFA 的油。优选地,它是包含至少 10wt.-% 的 PUFA 的油、优选至少 25wt.-% PUFA 的油。例如它是一种包含 DHA 和 / 或 EPA 的油。

[0033] 现有技术已经公开了本发明的一些基本加工步骤,但没有公开它们包封富含 PUFA 的油的适应性。例如 US 4,707,367 公开了一种包封精油调味组合物的方法,包括步骤:制备含水混合物,制备乳液,将其挤出到冷的溶剂中。因此,在此明确引用该专利作为参考。

[0034] 本发明的方法包括步骤:向至少一种碳水化合物材料中加入水,得到含水混合物。另一方面,本发明的颗粒包含富含分散于碳水化合物材料中的 PUFA 的油。

[0035] 作为该方法中的碳水化合物材料和本发明的颗粒,可使用任何可通过挤出技术加工形成干燥的挤出固体的碳水化合物或碳水化合物衍生物。

[0036] 优选地,碳水化合物材料包含至少一种水溶性碳水化合物。术语“水溶性碳水化合物”指的是根据 L. Proskey 等, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 71, 1017-1023 (1988) 所述方法,碳水化合物至少 50% 是可溶的。

[0037] 适当材料的具体例子包括选自如下材料所组成的组中的材料:蔗糖,葡萄糖,乳糖,左旋糖,果糖,麦芽糖,核糖,右旋糖,异麦芽糖,山梨醇,甘露醇,木糖醇,乳糖醇,麦芽糖醇,戊糖醇,阿拉伯糖,戊糖,木糖,半乳糖,氢化淀粉水解物,麦芽糖糊精,琼脂,角叉菜聚糖,其它树胶,聚葡萄糖,环糊精,合成聚合物诸如聚乙烯醇,半合成聚合物诸如琥珀酰化淀粉,如烯基琥珀酰化淀粉,纤维素醚,和它们的衍生物及混合物。

[0038] 优选使用麦芽糖糊精或麦芽糖糊精与选自以下材料构成的组中的至少一种材料的混合物:蔗糖,葡萄糖,乳糖,左旋糖,麦芽糖,右旋糖,麦芽三糖,果糖,异麦芽糖,山梨醇,甘露糖醇,木糖醇,乳糖醇,麦芽糖醇和氢化淀粉水解物。优选,麦芽糖糊精的右旋糖当量(DE) $\leq$ 20,更优选 DE 约为 18。

[0039] 优选地,碳水化合物材料包含 30 ~ 70%,更优选 40 ~ 60% 的麦芽糖糊精。

[0040] 在本发明的一个实施方式中,碳水化合物材料包含 30 ~ 70%、更优选 40 ~ 60wt% 的分子量 > 950 的碳水化合物。

[0041] 优选地,碳水化合物材料包含 40 ~ 60%、更优选 30 ~ 49% 的蔗糖。

[0042] 本发明的一个实施方式中,本发明颗粒的碳水化合物材料,或者本发明方法使用的碳水化合物材料,包含 30 ~ 49% 的分子量 < 950 的碳水化合物。

[0043] 在此以例子的形式给出上述的碳水化合物材料,但并不限定本发明。虽然例举了不同的碳水化合物作为特定例子,但清楚的是任何包含富含 PUFA 的油的材料都适合于本发明的目的,该材料是可以被挤出的,并普遍被用在适用的挤出固体生产过程中作为基质材料,并因此被包括在本发明中。

[0044] 将水加入到碳水化合物材料中,得到含水混合物。优选地,含水混合物包含约 12 ~ 40%、更优选 18 ~ 30% 的水。考虑到碳水化合物材料一般都是吸湿性的,残余水量约 2 ~ 4%,实际上加入的水可能小于上述指示值。

[0045] 获得含水混合物的步骤可以在耐压搅拌容器中进行,向该容器中加入碳水化合物材料和水。

[0046] 本发明还包括将含水混合物加热以形成浓缩糖浆的步骤。优选含水混合物被充分加热,使得水分蒸发。例如它可以在耐压搅拌容器中被加热到 110 ~ 135℃ 的温度范围内。

[0047] 水从含水混合物中蒸发,直到得到含 3 ~ 15%、优选 4 ~ 12% 水的浓缩糖浆。

[0048] 本发明提供含富含 PUFA 的油的颗粒。而且本发明的方法包括步骤:乳化浓缩糖浆中富含 PUFA 的油,得到乳液。

[0049] 富含 PUFA 的油是市售的。这些油可以有不同来源,例如鱼或藻类。还可以用不同方法例如分子蒸馏来浓缩这些油的 PUFA 含量,通过分子蒸馏可以提高所选脂肪酸的浓度。

[0050] 根据本发明的方法或颗粒的实施方式中,富含 PUFA 的油包含选自以下物质组成的组中的 PUFA:二十碳五烯酸 (EPA),二十二碳六烯酸 (DHA),花生四烯酸 (ARA),以及它们中至少两种的混合物。

[0051] 富含 PUFA 的油可以非强制性地添加有抗氧化剂。例如,抗氧化剂添加油可以包含加入的抗坏血酸(维生素 C),生育酚(维生素 E),或者两种都有。生育酚可以是 α -, γ -, 或 δ -生育酚,或者是包含其中两种或多种的混合物,并且是市售的。

[0052] 生育酚可溶于油中,并且在含抗氧化剂的补充油的 0.05 ~ 2%、优选 0.1 ~ 0.9% 的量的范围内轻易被添加。

[0053] 抗坏血酸的添加量例如是补充油的 0.05 ~ 5%。

[0054] 抗坏血酸不容易溶解于油中,但是可以例如使用卵磷脂或磷脂酰胆碱作为表面活性剂和水通过反向胶团使其溶解于油中。见 Han 和 Shin 的 "Antioxidative effect of Ascorbic Acid solubilized in Oils via Reversed Micelles", Journal of Food Science, Vol 55, No. 1, 1990, 247-249。

[0055] 在本发明的一个实施方式中,含 PUFA 的油含有小于 1wt% 的被添加的抗坏血酸。优选地,该油包含小于 0.5% 的被添加的抗坏血酸。更优选地,该油包含小于 0.05% 的被添加的抗坏血酸。最优选地,该油不含抗坏血酸。

[0056] 出人意料的是,本发明的发明人发现即使在高温下,虽然没有添加或只加入极少量的抗坏血酸,也可以保持含 PUFA 的油的稳定性。同样地,虽然没有添加或仅仅是添加极少量的生育酚(油的 0.1 ~ 0.9wt.-%),仍可以保持含 PUFA 的油的稳定性。不希望受到理论束缚,本发明人认为:通过加入足量的卵磷脂,就不需要或者是只需加入极少量的抗氧化剂来保护富含 PUFA 的油不受氧化作用的影响。当加入足量的卵磷脂时,假设它本身可以作

为抗氧化剂和 / 或足以提高残余生育酚 (即, 天然存在于富含 PUFA 的油中的生育酚, 或以 0.1 ~ 0.9wt. % 的量添加的生育酚) 的抗氧性能。这是非常重要的优点, 也是由于卵磷脂比抗坏血酸或生育酚更容易得到, 因此更廉价。

[0057] 因此, 一方面本发明提供一种在温度高于 70℃ 时, 更优选高于 90℃, 高于 100℃, 高于 110℃, 甚至高于 120℃, 最高达 135℃ 时, 防止油中的 PUFA 氧化和 / 或用于提高其稳定性的方法, 该方法包括步骤: 将油暴露于上述给定的温度之前, 向油中加入至少富含 PUFA 油的 1.5wt% 的卵磷脂。优选加入至少 2wt% 的卵磷脂, 更优选更多, 如下面所示的范围。

[0058] 因此, 在本发明颗粒和方法的一个实施方式中, 富含 PUFA 的油还包含 1.5 ~ 15wt% 的添加的卵磷脂。优选地, 以富含 PUFA 的油的重量计, 该油包含 3 ~ 12% 添加的卵磷脂、更优选 4 ~ 10%, 该油非强制性选择地补充有抗坏血酸和 / 或生育酚。

[0059] 优选地, 在较低剪切力下, 将富含 PUFA 的油与浓缩糖浆混合, 从而将富含 PUFA 的油均匀分散于整个浓缩糖浆中。例如可以使用搅拌容器来进行该步骤。但制备乳液的其它方法也是适用的, 例如用富含 PUFA 的油制备微乳液, 并将其混合到浓缩糖浆中。

[0060] 因此, 在本发明颗粒的一个实施方式中, 制备颗粒的过程中, 富含 PUFA 的油被暴露于高于 100℃, 更优选高于 110℃, 更优选高于 120℃ 的温度下。

[0061] 挤出步骤包括使乳液通过模具的模孔, 从而形成挤出乳液的股, 之后进入冷却液中, 例如冷的溶剂浴。可以使用气体或机械压力给挤出加压。挤出压力优选在 $1.5 \sim 7 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的范围内, 优选 $1.5 \sim 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。挤出力可以由泵来提供, 例如固定速度下操作的齿轮泵, 固定的速度导致挤出速率恒定, 或者通过加压空气或气体, 例如加压氮。

[0062] 模具板的孔具有被调节成适于本发明胶囊的最终应用的直径。优选孔径为 0.3 ~ 5mm, 更优选例如 0.5 ~ 2mm。

[0063] 本发明方法的一个实施方式中, 乳液的特征在于, 在离开模具时且在被冷却液冷却之前, 乳液的温度为 100 ~ 135℃, 优选 110 ~ 130℃, 更优选 115 ~ 130℃, 最优选 120 ~ 130℃。实际上, 该温度在挤出容器内已经达到, 并表明这样的事实: 乳液内富含 PUFA 的油暴露于高于 100℃, 高达 130℃, 甚至高达 135℃ 的温度下。

[0064] 在另一步骤中, 本发明通过将其置于或放入冷却液中冷却形成固体挤出材料。优选地, 挤出步骤产生的垂直挤出股被重力导入下方放置的冷却液。冷却液优选在能够保持液体在 -200 ~ 100℃ 的容器内。该容器可以包括叶轮片, 能够搅拌冷却液, 同时将进入冷却液的挤出乳液的股破碎。在冷却液中, 股被冷淬, 破碎成较小的颗粒。

[0065] 冷却液可以是冷的有机溶剂, 例如己烷。优选地, 有机溶剂是异丙醇。或者, 冷却液还可以是液氮。或者, 冷却液可以是柠檬烯, 和 / 或含大量柠檬烯的柑桔属水果的植物提取液。冷却液优选置于搅拌容器中。而且, 冷却液可以是几种溶剂的混合物。优选地, 冷却液包含柠檬烯和异丙醇。更优选地, 冷却液包含 5 ~ 30% 的异丙醇和 95 ~ 70% 的柠檬烯。

[0066] 优选地, 冷却液在 20 ~ -200℃ 的温度范围内, 更优选 15 ~ -80℃, 最优选 5 ~ -20℃。通常, 该温度足够低, 可以从挤出乳液形成固态、玻璃状。优选温度低于冷却液的沸点。该温度优选是挤出乳液进入之前的冷却液的温度。

[0067] 冷却过程中, 颗粒形成固态挤出材料。特别是, 冷却很快发生, 以至于挤出乳液立即变成固态玻璃状。

[0068] 然后从冷却液中除去颗粒, 例如通过离心过滤或筛分。在一个实施方式中, 本发明

的方法包括将固体挤出材料从冷却液中分离的步骤。该步骤可以通过在盛装冷却液的容器内配置排出阀和在排出阀的上游放置滤网而实施。在该例子中,充分冷却之后,通过使冷却液通过排出阀排出而简单地排空容器,固体挤出材料可以从冷却液中分离出来。

[0069] 在另一步骤中,本发明对固体挤出材料进行洗涤。优选地,固体挤出材料(优选为颗粒状形状)在溶剂液中进行洗涤。优选溶剂液能够基本上除去玻璃状材料形成的颗粒表面上的表面油。

[0070] 优选地,溶剂液是来自富含柠檬烯的柑桔属水果的提取物。柠檬烯存在于柑桔属水果的果皮中。榨汁过程中,分离果皮中的油,回收有香味的有用调味剂。大部分的油是柠檬烯,然而,传统做法是将其清除掉。出人意料的是,可大量并廉价得到的柑桔属油制品的废弃物特别适合于从固体挤出材料除去表面油。在该方法中,本发明人发现了柠檬烯的一种非常有用和有益的用途。因此在本发明方法的实施方式中,溶剂液包含从柑桔属水果得到的萜烯。

[0071] 因此,已从冷却液中分离出的以上颗粒可以被传送到盛装了溶剂优选柠檬烯的容器中。优选在搅拌或搅动下进行洗涤,搅拌或搅动以一种使颗粒不会进一步破碎或破裂的方式,例如用叶轮片缓慢搅拌溶剂,不与颗粒接触的方式进行。洗涤步骤之后,通过如上所述对于冷却液的方式除去溶剂液。

[0072] 本发明方法的一个实施方式中,在同一冷却溶剂液中进行冷却步骤和洗涤步骤。本发明的发明人因而出乎意料地发现:在将挤出材料冷却形成固体玻璃状材料的步骤中,同时可以有效地除去表面油。

[0073] 更令人惊奇的是,冷却和洗涤步骤都可以在含富含上述柠檬烯的植物提取物的溶剂中进行。它的具体优点是:只使用天然冷却溶剂液,随后它不必被全部除去,从加工和规范的角度看,也是没有问题的。而且在本发明方法中使用富含柠檬烯的天然植物提取物远比使用传统溶剂更廉价。优选地,柠檬烯或含柠檬烯的溶剂温度如上述的冷却液。

[0074] 但是冷却和洗涤步骤可以在同一加工步骤中的冷却溶剂液中进行,溶剂液可以是异丙醇,液氮,己烷,其它,或者其中两种或多种的混合物。例如冷却溶剂液可以是不含柠檬烯的。

[0075] 该实施方式中,与现有技术的包封富含 PUFA 的油的方法相比,例如通过现有技术的螺杆挤出法在同一冷却溶剂液中进行冷却和洗涤步骤具有实质性优点,由于在挤出后直接使用冷却溶剂首先使得基质更浓,导致更有效的氧阻隔和因此提高了的稳定性,同时(同一步骤中)有效地除去表面油,从而防止了基于氧化的表面油的异味。

[0076] 在另一个步骤中,本发明的方法包括干燥被洗涤的固体挤出材料。可以实施该步骤以从颗粒中除去残余的溶剂。适当的干燥装置可以是多托盘型干燥器,滚筒干燥器或流化床干燥器,例如一般的停留时间分别为 1~8 小时(滚筒)或 30~60 分钟(流化床)。

[0077] 优选地,洗涤的固体挤出材料颗粒被干燥,得到在含水胶囊的 2~7wt% 范围内的含水量。

[0078] 在干燥步骤中,可以添加防结块剂。一旦颗粒被干燥,它们还可以与自由流动剂混合,随后过筛以满足尺寸规格。

[0079] 发现本发明颗粒的表面残余油的含量低,其 $\leq$ 颗粒总重的 0.2%,优选地,表面油 $\leq$ 0.1%,更优选 $\leq$ 0.08,甚至更优选 $\leq$ 0.05,最优选 $\leq$ 颗粒总重的 0.04wt%。表面上的残

余油（下称表面油）按如下步骤确定：

[0080] 1) 溶液

[0081] 制作校准曲线：估计残余表面油含量，制作在己烷中富含 PUFA 的油的包括预定含量的溶液。如果可能的话，使用与在包封体系中相同的油。如果不可能的话，使用具有相同或非常相似性能的油。

[0082] 2) 标准

[0083] 将 5.0000g 的颗粒置于 Erlenmeyer 中。

[0084] 加入 15mL 的己烷，立即搅拌 Erlenmeyer 20 分钟（不用磁性棒以避免颗粒破碎）。

[0085] 溶剂粉末混合物被过滤入 25mL 的量瓶中。

[0086] 用 2×5mL 的己烷洗涤 Erlenmeyer，用 1×2mL 的己烷洗涤过滤器，体积调整成恰好 25mL。

[0087] 3) 注射条件

[0088] 高效液相色谱仪 (HPLC) MERCK

[0089] 二极管阵列检测器 MERCK L-7450

[0090] 柱恒温器 (Column thermostst) L-5020

[0091] 自动取样机 AS-4000

[0092] 定量环 (Loop) : 20 μ l

[0093] 使用流动速率 1.0ml/min 等度洗脱的泵

[0094] 溶剂 B : 己烷 (50)

[0095] 溶剂 C : 四氢呋喃 (50)

[0096] 压力范围：

[0097] 最小 : 2bar

[0098] 最大 : 250bar

[0099] 运行 : 5 分钟

[0100] 4) 计算

[0101] 基于以上 1) 点的信息得到校准曲线。基于校准曲线可以计算出样品表面油的百分率。

[0102] 出乎意料地发现本发明的颗粒提供一种有效的对氧的阻隔，不受理论限制，这可以解释为：较高密度的无定形基质由碳水化合物材料在冷却液中冷却挤出乳剂的步骤中形成。本发明的颗粒不同于由螺杆挤出得到的那些颗粒，因为后者通常使用较高的压力，导致挤出乳液在挤出孔后立即膨胀得更大。在这些方法中，得到较低密度碳水化合物玻璃状材料的颗粒，产生较低效的对氧的阻隔。

[0103] 因此，在一个实施方式中，基于 10% 的含油量，本发明的颗粒密度 $\geq 1.3\text{g}/\text{cm}^3$ ，优选 $\geq 1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 。密度的测定是基于颗粒的干重。

[0104] 在一个实施方式中，本发明的颗粒是由本发明的方法得到的。更优选地，它是由该方法得到的。

[0105] 优选本发明颗粒的玻璃化转变温度 (T_g) 高于 20°C，更优选高于 25°C，甚至更优选高于 30°C 并且最优选高于 37°C。 T_g 是用 Perkin-Elmer DSC 7 确定的。将样品（每个约 10mg）冷却到 -20°C，保持 5 分钟。温度在以 10°C/min 的等变率升高到 120°C，接着在 -20°C

进行骤冷。保持 5 分钟后,温度以 10℃ /min 的速度等变率上升到 120℃。通过二次扫描的热流动曲线的变化来确定 T_g 。试验每种产品的复制样品。

[0106] 本发明提供一种包含本发明颗粒的食品。在实施方式中,该食品的水分活度低于 0.5。优选,食品的水分活度低于 0.45,低于 0.4,低于 0.35 或者甚至低于 0.3。最优选,水分活度低于 0.25,0.2,0.15 或者甚至低于 0.1。食品中自由水的可利用性较低,这也是以上提出水分活度参数的原因,本发明颗粒的基质在较长的时间内保持完整,从而更好地保护富含 PUFA 的油不受氧的影响。

[0107] 水分活度优选 Aqualab CX-2 装置 (Decagon Devices, Inc., Pullman, Washington, USA) 测量。根据使用手册来使用该装置。具体将与该装置连接的恒温水浴调节到 20℃。一旦启动流程,就将样品在预知温度的腔中保持恒温。在该流程的最后,检查其温度仍为 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

[0108] 在一个实施方式中,本发明的食品是选自由速溶汤粉,早餐谷物食品,奶粉,婴儿食品,幼儿饮料粉,巧克力饮料粉,用于涂抹的食品,谷物饮料粉,口香糖,泡腾片,谷物棒和巧克力棒组成的组中的一种。

[0109] 奶粉或饮料粉通常是用水、牛奶和 / 或果汁或其它含水液体将其复原后食用的产品。婴儿食品可以是例如婴儿配方食品。

[0110] 本发明的食品优选是粒状或粉状食品,本发明的颗粒通过干混可以很容易地被加入。优选颗粒的添加量为每份食物提供的 PUFA 是推荐日用量 (RDA) 的 10 ~ 100%,优选 20 ~ 80%。更优选,每份食物提供以上百分比的推荐日用量的 DHA。

[0111] 下面的例子表示本发明的具体实施方式,而不限定其一般范围。

具体实施方式

[0112] 实施例 1

[0113] 制备含鱼油的颗粒

[0114] 制备阿拉伯树胶的 20wt.-% 水溶液。在槽中将 3.166kg 的该溶液与 3.66kg 的水混合,该槽耐压高达 10bar,在其底部有带模孔的排出阀。该槽配置有机械搅拌器。

[0115] 向该溶液中加入 7.5kg 的 DE = 18 的麦芽糖糊精,9.96kg 的蔗糖和 16g 的卵磷脂 (= 全部卵磷脂的 10%)。

[0116] 将得到的碳水化合物含水混合物边搅拌边加热,直到得到含水量约 8 ~ 10% 的浓缩糖浆。这是在约 115℃ 时发生的。

[0117] 同时,将 140g 的卵磷脂溶解于 1.7kg 的富含多不饱和脂肪酸的鱼油中。所得油在搅拌下在浓缩糖浆中乳化,从而得到乳液。

[0118] 将该乳液加热到约 130℃,用氮将该槽加压到 5bar。然后打开底部排出阀,乳液通过模具排出,形成长细股,它们进入配置有叶轮片且盛装有 -4℃ 异丙醇的容器中。

[0119] 挤出乳液的股进入到搅拌的冷异丙醇时固化,随后被破碎成小棒状的玻璃状材料。

[0120] 通过排出阀,从破碎反应器中除去异丙醇。由于排出阀之前放置的细筛,小棒仍保留在容器中。

[0121] 所有玻璃状材料的一半保留在容器中,另一半被除去并干燥,进一步如下述。

[0122] 向盛有一份棒的容器中加入两份柠檬烯。再进行搅拌,使得反应器中的棒不再破碎。该流程称作洗涤流程。

[0123] 洗涤流程持续 10 分钟。此后从容器排出阀排出柠檬烯。

[0124] 用柠檬烯洗涤的小棒被放入滚筒干燥器中,加入 1wt.-% g 的防结块剂 (SiO_2)。在 80℃ 进行干燥 8 小时。

[0125] 在添加柠檬烯之前,从破碎反应器中回收的棒状物也被放入滚筒干燥器中,加入防结块剂,干燥,如上所述。

[0126] 干燥流程结束后,分析从每个滚筒干燥器中取出的 10g 棒状物样品的总含油量,以及表面油含量。发现在洗过的以及未洗过的样品中,棒状的玻璃状材料包含 10wt.-% 的鱼油。

[0127] 使用本说明书的方法评估表面油。因此保留在未洗过的棒状玻璃状材料表面上的油是玻璃状材料总重的 0.1 ~ 0.5%。用柠檬烯再次洗过的样品的表面油含量为玻璃状材料总重的 0.01 ~ 0.05%。

[0128] 实施例 2

[0129] 制备含油量为胶囊总重的 15wt% 的颗粒,该油富含 PUFA。因而,根据实施例 1 的步骤加工下表中的组分。

[0130]

组分	重量 kg
麦芽糖糊精 DE 18	7.07
蔗糖	6.53
卵磷脂	0.26
富含 PUFA 的油	2.55
阿拉伯树胶	0.59

[0131] 实施例 3

[0132] 将实施例 1 和 2 得到的颗粒在 30℃ 储藏 6 个月。通过鼻嗅来定期测试颗粒。在这六个月期间,没有觉察到鱼味或典型的腐臭味。

[0133] 实施例 4 ~ 34

[0134] 含包封鱼油的食物

[0135] 将水分活度低于 0.5 的市售食物与不同数量 (2 ~ 5g) 的实施例 1 得到的颗粒进行干混。按照标准配方和步骤制备泡腾片、压缩片,不含活性组分 (只有标准填料)。同样地,用标准工艺步骤和组分来制作谷物棒。这些颗粒的两 (2) 克相当于 DHA 推荐日摄入量的 30%。

[0136] 复原或短时间蒸煮 (如适用) 之后,用鼻嗅测试产品的鱼味 (10 ~ 30 人)。下表 1 列出了市售食品和它们所属的种类。而且,该表还列出了这些食物各自的水分活度,每份食品各自的颗粒添加量和感觉评估的总结结果。

[0137] 水分活度低于 0.5 的所有食品中,食用时没有察觉到鱼味。

[0138] 表 1 :含本发明颗粒的食品

[0139]

实施例	市售食品	产品种类	颗粒数量	备注	Aw
4	Maggi ® soup Wellness 3cér (4×20g)	速溶汤粉	每份 (20g) 食物 1g 和 2g	无鱼味,柑橘属柠檬味	0.03
5	Maggi ® soup Wellness 9veg (4×20g)	速溶汤粉	每份 (20g) 食物 1g 和 2g	没有觉察到 (无鱼味),柑橘属柠檬味	0.03
6	日本虾味面条汤 (100g)	速溶汤粉	每 100g(1 份食物)2g	清香,无鱼味 / 味道鲜美	0.03
7	即食虾味面条汤 (100g) (Migros)	速溶汤粉	每 100g(1 份食物)2g	没有觉察到 / 味道鲜美	0.03
8	Knorr ® Spaghetteria All' Arrabbiata(201g)	速溶汤粉	每 100.5g(1 份食物)2g	没有鱼味	0
9	Uncle Ben' s ® express Mediterranean rice(250g)	速溶汤粉	每 125g(1 份食物)2g	没有鱼味	0
10	Uncle Ben' s ® express Indian rice (250g)	速溶汤粉	每 125g(1 份食物)2g	没有鱼味	0
11	Maggi ® sweet&sour mix(66g)	即食酱料	每 22g(1 份食物)2g	没有鱼味	0.03
12	Maggi ® mah meeh mix (29g)	即食酱料	每 29g(1 份食物)2g	非常好,差别不大	0.03
13	Maggi ® curry mix(40g)	即食酱料	每 40g(1 份食物)2g	没有鱼味	0.03
14	Maggi ® quick lunch funghi (61)	速溶汤粉	每份食物 2g	较多的奶油味,较油滑,较强烈的蘑菇味	0.03
15	Knorr ® sauce pour pasta al funghi (37g)	即食酱料	每份食物 (2 份)2g	无鱼味,柠檬味,柑桔属	0.03

[0140]

16	Knorr® quick soup asperges (49g)	速溶汤粉	每份食物 (3×1 份) 2g	柑桔属, 较甜	0.03
17	Knorr® quick soup orge (57g)	速溶汤粉	每份食物 (3×1 份) 2g	较浓的腌肉味, 比其它更咸	0.03
18	Knorr® quick soup veg (44g)	速溶汤粉	每份食物 (3×1 份) 3g	甜味, 较弱, 较甜	0.03
19	Bossy® Swiss Muesli (1kg)	谷物	每 100g 的 muesli (冷) 2g/ 每 50g 的 muesli (冷 / 沸腾) 1g; 加入 150ml 牛奶	无鱼味	0
20	压缩片 (自制, 标准配方)		每 100g 片剂 2g	无鱼味	0
21	Quick® milk 奶粉 (300g)	婴儿食品, 粉末	每 20g 奶粉用 200ml 水 (或牛奶) 稀释, 1 份食物, 2g	无鱼味	0.03
22	Nestle® Lactoplus Honey (300g)	婴儿食品, 粉末	每 24g 每 250ml 的 45°C 牛奶, 2g	无鱼味	0.03
23	Nestle® Junior Drink Vanille Cereals (375g)	婴儿食品, 粉末	每 250ml 牛奶 2g+3 汤匙水, 1 份食物 2g	无鱼味	0.03

24	Nutella® 400g(每片面 包含 15g 的 Nutella)	涂抹食品	每 30g 的 Nutella2g	无鱼味	0.03
25	Wander® Ceralino cereal drink with ovomaltine (350g)	谷物	每 31g 稀释于 160ml 的牛奶和 80ml 的 50℃ 水中 2g	无鱼味	0.03
26	Milupa Aptamil HA2® (2×300g)	婴儿食品, 粉末	每 36.4ml 稀释于 210ml 的 60℃水中 2g	无鱼味	0.03
27	Milupa® miluvid plus semoule lactée(275g)	婴儿食品, 粉末	每 45g 稀释于 130ml 的 50℃水中 2g	无鱼味	0.03
28	Nestle® Baby Menu céréales yogo-framboise (300g)	婴儿食品, 粉末	每 60g 稀释于 150ml 的 60℃水中 2g	无鱼味	0.03
29	Nestle® Baby Menu bouillie hypoallergénique (2×300g)	婴儿食品, 粉末	每 65g 稀释于 130ml 的 60℃水中 2g	无鱼味	0.03
30	口香糖 triacitine 1%		每 150g 树胶 3g	无鱼味	< 0.1
31	泡腾片 (自制,标准配方)		每 200g 片剂 4g	无鱼味	< 0.1
32	谷物棒 (自制,标准配方)		每 250g 谷物 5g	无鱼味	0.2
33	黑巧克力棒		每 250g 的巧克力 5g	很好,无鱼味	0

34	Ovomaltine® (15 sachets à 15g)		每 250ml 的牛奶 2g	无鱼味	0.03
----	-----------------------------------	--	----------------	-----	------