(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 23 122 T2** 2004.05.27

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 782 883 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 23 122.4**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 100 204.3**
(96) Europäischer Anmeldetag: **08.01.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.07.1997**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **02.07.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.05.2004**

(51) Int Cl.[7]: **B01J 13/08**
A23P 1/04, A23L 1/22

(30) Unionspriorität:

85096	**08.01.1996**	**JP**
33231596	**12.12.1996**	**JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

(73) Patentinhaber:
Ajinomoto Co., Inc., Tokio/Tokyo, JP; Japan Capsular Products, Inc., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

(72) Erfinder:
Soeda, Takahiko, Kawasaki-ku, Kanagawa, JP; Masayuki, Nakanishi, Tokyo, JP; Inoue, Tsuguo, Kawasaki-ku, Kanagawa, JP

(54) Bezeichnung: **Essbare Mikrokapseln und diese enthaltende Lebensmittel**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft essbare Mikrokapseln, die für getrocknete Pulver und Nahrungsmittel, die diese enthalten, geeignet sind.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Essbare Mikrokapseln, die eine hydrophobe Kernsubstanz enthalten, wie fettlösliche Vitamine (z. B. Vitamin A, Vitamin D und dergleichen), Geschmacksöle sowie Fette und Öle oder Fettsäuren (z. B. Eicosapentaensäure (im Folgenden als "EPA" bezeichnet), Docosahexaensäure (im Folgenden als "DHA" bezeichnet) und ähnliche) und dergleichen, werden hinsichtlich ihrer Stabilität beim Konservieren vorwiegend in Form von getrockneten Pulvern benötigt.

[0003] Die bekannten Mikrokapseln mit einer geringen Teilchengröße von weniger als 100 μm werden durch Sprühtrocknen mit einer Sprüh-Trocken-Vorrichtung erhalten. Dieses Verfahren wurde im Allgemeinen zum Granulieren einer flüssigen Zusammensetzung zu Feinteilchen verwendet. Werden Mikrokapseln. gemäß diesem Verfahren hergestellt, wird eine Dispergierlösung hergestellt, worin eine hydrophobe Kernsubstanz, wie ein Geschmacksöl, eine Fettsäure oder dergleichen, in einer wässerigen Lösung einer Beschichtungssubstanz, wie Gummi arabicum, Dextrin oder dergleichen, emulgiert und die erhaltene Dispergierlösung in einem Hochtemperaturluftstrom sprühgetrocknet, wobei Pulverteilchen der Mikrokapseln erhalten werden. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Dispergierlösung durch Sprühtrocknen in einem Hochtemperaturluftstrom zu feinen Tröpfchen mit einer großen Gesamtoberfläche verteilt wird, wodurch ein vergrößerter Trocknungseffekt sicher gestellt wird. Dementsprechend ist das Verfahren eher zur Herstellung von Pulverteilchen mit einer Teilchengröße von weniger als 100 μm, vorzugsweise im Größenbereich von mehreren Zehn μm geeignet.

[0004] Zur Herstellung von großen Teilchen mit einer Teilchengröße nicht unter 1.000 μm wurde andererseits ein sogenanntes Düsenverfahren unter Verwendung einer Doppelausflussöffnung (mit einer Struktur, die eine innere Ausflussöffnung innerhalb einer äußeren Ausflussöffnung mit relativ großem Durchmesser vorsieht) praktisch verwendet, bei dem eine verflüssigte Substanz, welche die Kapselwand bildet, unter Druck der äußeren Ausflussöffnung zugeführt und dann daraus extrudiert wird, wobei der Durchmesser des Extrudats dem der Ausflussöffnung entspricht, ein Tropfen der Kernsubstanz, welche aus einer Düse am Auslaß der inneren Ausflussöffnung tropft, umhüllt wird, die so umhüllten Tropfen zum Abkühlen und Härten (Verfestigen) der Kapselwand in ein Ölbad getropft werden und die so hergestellten Mikrokapseln in dem Ölbad gesammelt und weiter getrocknet werden.

[0005] Neben den oben beschriebenen zwei Verfahren, die praktisch verwendet wurden, erregte die Koazervation als eine Technik, bei der essbare Mikrokapseln mit einer Teilchengröße von etwa 100 bis 400 μm, die geeignetste Größe für die Zugabe zu Nahrungsmitteln, erhalten werden, Aufmerksamkeit. Die Koazervation wird in zwei Verfahren unterteilt, d. h. komplexe Koazervation und einfache Koazervation. Die einfache Koazervation umfasst Aussalzen. Die komplexe Koazervation besteht aus einer Koazervation (Phasentrennung), die durch die elektrolytische Wirkung zwischen Polykationen und Polyanionen induziert wird, wobei eine Trennung einer polymerreichen Phase aus der Gleichgewichtslösung mit anschließender Fällung und Adsorption um die Oberfläche der Tropfen einer hydrophoben Kernsubstanz verursacht wird, wobei eine Kapselwand gebildet wird. Beispiele essbarer Kombinationen von Polykationen und Polyanionen umfassen Gelatine-Gummi arabicum, Gelatine-CMC-Na, und Gelatine-Carrageenan.

[0006] Im Folgenden wird ein Überblick über die Einkapselung durch komplexe Koazervation gegeben.

[0007] Alle folgenden Verfahren wurden unter kontinuierlichem Rühren durchgeführt.

1) Eine hydrophobe Kernsubstanz wird in einer positiv geladenen wasserlöslichen Polymerlösung mit den Eigenschaften eines schützenden Kolloids emulgiert oder dispergiert.

2) Hierzu wurde eine entgegengesetzt geladene hydrophile Kolloidlösung gegeben.

3) Die Kolloidkonzentration, der pH-Wert, die Temperatur des Systems und dergleichen wurden so kontrolliert, dass Koazervation eingeleitet wurde (Phasentrennung), wodurch sich eine kolloidreiche Phase aus dem wasserlöslichen Polymer auf der Oberfläche der hydrophoben Kernsubstanz absetzt, wobei eine Mikrokapselwand gebildet wird.

4) Durch Vernetzen wird die Kapselwand der resultierenden Mikrokapseln unlöslich gemacht und stabilisiert.

[0008] In der Stufe, bei der die Kapselwand unlöslich gemacht wird, werden Aldehyde, wie Formaldehyd, Glutaraldehyd und dergleichen, als Vernetzungsmittel zum Härten verwendet (erfindungsgemäß oft als "Mittel zur Vernetzung und zum Erreichen der Unlöslichkeit" bezeichnet), allerdings sind sie nicht für Nahrungsmittel

geeignet. Als Vernetzungsmittel zum Härten, welche für Nahrungsmittel anwendbar sind, sind Tanninsäure, Gallussäure und dergleichen bekannt, allerdings ist deren Vernetzungseffekt nicht ausreichend. Außerdem geben einige Vernetzungsmittel zum Härten, welche für Nahrungsmittel verwendbar sind, ihren Geruch oder Geschmack an die Kapselwand, welche z. B. aus Gelatine gemacht ist, ab.

[0009] Unter diesen Umständen ist die Vernetzungsbehandlung zum Härten oder Verfestigen (erfindungsgemäß oft als "Vernetzungsbehandlung zum Erreichen der Unlöslichkeit" bezeichnet) unter Verwendung von dem Enzym Transglutaminase deutlich besser als die oben beschriebene herkömmliche Vernetzungsbehandlung zum Härten oder Verfestigen, wie in JP-A-1-27471 offenbart (der hier verwendete Ausdruck "JP-A" bedeutet eine "ungeprüfte veröffentlichte Japanische Patentanmeldung"). Die Anwendung von Transglutaminase als Vernetzungsmittel zum Härten oder Verfestigen einer Kapselwand aus essbaren Mikrokapseln, welche durch Koazervation erhalten wurden, wurde bereits berichtet (siehe JP-A-5-292899).

[0010] Sprühtrocknen unter Verwendung einer Sprüh-Trocken-Vorrichtung ist eine sehr alte Technik, welche breite praktische Verwendung fand. Es wurde seit dem frühen 20. Jahrhundert beim Pulverisieren von Magermilch verwendet (Nihon Funtai Kogyo Gijyutu Kyokai (Herausgeber), Granulating Handbook).

[0011] Mit Erweiterung der Anwendung wurden die Sprüh-Trocken-Vorrichtungen schneller und automatisierter und die Technik fand eine breite Verwendung als Mittel zum feinen Granulieren einer flüssigen Substanz.

[0012] Sprühtrocknen weist die folgenden Eigenschaften auf: (1) Pulverteilchen können direkt aus einer flüssigen Substanz erhalten werden; (2) eine flüssige Substanz wird durch einen Flüssigkeitsstrahl aus einer Druckdüse oder durch die Zentrifugalkraft einer Platte, die mit Hochgeschwindigkeit rotiert, in feine Tröpfchen mit einer großen Oberfläche verteilt, wodurch die Trocknungseffizienz erhöht wird und (3) Sprühtrocknen ist zur kontinuierlichen Herstellung von Masse geeignet. Daher ist Sprühtrocknen eine sehr angemessene Technik zum feinen Granulieren einer flüssigen Substanz.

[0013] Jedoch enthalten Trockenpulverprodukte, die durch Sprühtrocknen erhalten werden, viele hohle Teilchen. Wie aus den Merkmalen des Verfahrens hervorgeht, ist es schwierig, getrocknete Pulverteilchen aus Mikrokapseln zu erhalten, worin einzelne Teilchen einer Kernsubstanz vollständig von einer durchgängigen Wand umschlossen werden, sogar wenn eine Suspension, worin die Kernsubstanz in der Lösung des Materials zum Umhüllen emulgiert ist, trocken granuliert wird. Soll außerdem die Kapselwand, welche durch Sprühtrocknen erhalten wird, schützende Eigenschaften aufweisen, sollte das Wandmaterial in einem Anteil von 70 bis 80%, bezogen auf die Mikrokapseln, verwendet werden, was bedeutet, dass die Menge der, Kernsubstanz sehr gering ist.

[0014] Bei dem Düsenverfahren, welches eine Doppelausflussöffnung verwendet (mit einer Struktur, die eine innere Ausflussöffnung innerhalb einer äußeren Ausflussöffnung mit relativ großem Durchmesser vorsieht), wird eine Mikrokapsel in solch einer Weise erhalten, dass eine Substanz, welche eine flüssige Wand bildet, wie Gelatine und dergleichen, aus der äußeren Ausflussöffnung extrudiert wird, einen Tropfen der flüssigen Kernsubstanz, welche aus der Düse der inneren Ausflussöffnung abtropft, umhüllt und die umhüllten Teilchen zum Abkühlen und Verfestigen der Substanz, welche die Wand bildet, in ein Ölbad getropft werden. Die durch dieses Verfahren mit einem anschließenden Verfahren zum Trocknen erhaltenen Mikrokapseln sind insofern zufriedenstellender als die durch Sprühtrocknen erhaltenen, da die Kernsubstanz vollständig mit einer durchgängigen Wand überzogen. ist.

[0015] Da jedoch das Düsenverfahren ein mechanisches Verfahren zum Zuführen, Extrudieren und Abtropfen einer flüssigen Kernsubstanz und einer flüssigen Kapselwandsubstanz sowie ein extrem kleinen Durchmesser der Ausflussöffnung mit einem hohen Pumpendruck benötigt, ist es sehr schwierig, Feinteilchen mit einer Teilchengröße nicht größer als 1.000 μm und einer dünnen Kapselwand zu erhalten. Die Herstellung von Masse durch das Düsenverfahren kann nur durch Erhöhung der Anzahl der Doppelausflussöffnungen und der Geschwindigkeit solcher mechanischen Arbeitsvorgänge, wie Zuführen, Extrudieren und Abtropfen, mit einer Feinkontrolle der etwaigen Größe des Tropfens, welcher aus der Ausflussöffnung kommt, erreicht werden. Dies benötigt eine teure Ausrüstung zum Erhöhen des Pumpendrucks und automatisierte Stufen, um die Menge der zuzuführenden Kernsubstanz und der Kapselwandsubstanz zu optimieren, zum Extrudieren und Abtropfen und zum anschließenden Kühlen, Trocknen, Wiedergewinnen und Entfetten sowie Integrieren einer Feinkontrolle in die automatisierten Stufen.

[0016] Die komplexe Koazervation, bei der pulvrige Teilchen aus essbaren Mikrokapseln mit einer Teilchengröße von 100 bis 400 um, deren Größe kein Unbehagen im Mund hervorrufen, erhalten werden, wurde bereits in JP-A-5-292899 beschrieben. Gemäß dem offenbarten Verfahren wird die Endstufe des Trocknens einer Mikrokapselaufschlämmung, welche durch komplexe Koazervation hergestellt wurde, durch Sprühtrocknen mit einer Sprüh-Trocken-Vorrichtung, wobei gleichzeitig Wasser entfernt und getrocknet wird, in dem Fall, in dem essbare Mikrokapseln mit einer kleinen Teilchengröße unter 100 μm erhalten werden, durchgeführt.

[0017] Ebenso wird zur Herstellung von essbaren Mikrokapseln mit einer mittleren Teilchengröße über 100 μm nach Entfernen des Wassers aus der Mikrokapselaufschlämmung durch. Filtration, wobei ein Filterkuchen erhalten wird, und Zerstäuben des Filterkuchens mit Feinteilchen aus Stärkepulver, um die primären Mikrokapselteilchen vom Verklumpen während des Trocknens abzuhalten, die Stufe des Trocknens mit Hilfe eines

Fließbettverfahrens oder durch Einblasen von warmer oder heißer Luft durchgeführt wird.
[0018] Da die Kapselwand der Mikrokapseln, welche durch komplexe Koazervation hergestellt werden, mit Wasser angereichert ist (weist einen hohen Wasseranteil auf), ist die Effizienz der Entwässerung vor der Trockenbehandlung gering. Außerdem ist die Oberfläche der Kapselwand so klebrig, dass eine große Menge an Antihaftmittel benötigt wird, aber Mikrokapseln, welche eine Tendenz zum Verklumpen aufweisen, in einem primären Teilchenzustand kaum erreicht werden, und das resultierende Produkt weist einen reduzierten Gehalt an Kernsubstanz auf.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0019] Eine erfindungsgemäße Aufgabe ist die Bereitstellung essbarer Mikrokapseln, welche (1) eine Kapselwand mit einem geringen Quellgrad (geringer Wassergehalt) aufweisen, (2) für getrocknete Pulver geeignet sind, da sie. eine vernachlässigbare niedrige Klebrigkeit und (3) eine verringerte Kapselwanddicke aufweisen, um einen hohen Gehalt an Kernsubstanz sicherzustellen.
[0020] Eine weitere erfindungsgemäße Aufgabe ist die Bereitstellung von Nahrungsmitteln, welche die essbaren Mikrokapseln enthalten.
[0021] Diese und weitere erfindungsgemäße Aufgaben werden durch eine essbare Mikrokapsel, die einen Kern und eine Kapselwand umfasst, gelöst, wobei der Kern eine essbare hydrophobe Substanz ist und die Kapselwand durch Aussalzen einer Kombination einen Proteins und eines essbaren Salzes gebildet wird und Transglutaminase als Vernetzungsmittel zum Härten (Verfestigen) der Kapselwand eingesetzt wird.
[0022] Weiterhin wurden diese und weitere erfindungsgemäße Aufgaben durch ein Nahrungsmittel gelöst, welches die oben beschriebene essbare Mikrokapsel umfasst.
[0023] Weiterhin wurden diese und weitere erfindungsgemäße Aufgaben durch ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen essbaren Mikrokapsel gelöst.

GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0024] Wie oben beschrieben, ist Aussalzen eine der einfachen Koazervationstechniken. Es ist durch die Verwendung eines Salzes, wie Natriumphosphat oder dergleichen, anstelle des Polyanions, z. B. Gummi arabicum, CMC-Natrium oder dergleichen, gekennzeichnet, wie in der komplexen Koazervation verwendet.
[0025] Da die Kapselwand der erfindungsgemäß durch Aussalzen gebildeten essbaren Mikrokapseln einen geringen Wassergehalt und einen geringen Quellgrad und daher geringe Klebrigkeit aufweisen, können die Mikrokapseln einfach getrocknet werden, wobei ein Pulver aus primären Teilchen mit einer guten Ausbeute erhalten wird.
[0026] Durch Verwendung eines neutralen oder schwach alkalischen Salzes weist das System nach der Bildung der Kapselwand etwa einen neutralen pH-Wert auf, was für die Transglutaminase als Vernetzungsmittel zum Härten (Verfestigen) der Kapselwand vorteilhaft ist. Als Ergebnis wird ein ausreichender Vernetzungseffekt erreicht, wobei eine starke Kapselwand mit verbessertem Schutz für die Kernsubstanz bereitgestellt wird. Die erfindungsgemäßen essbaren Mikrokapseln sind. sowohl durch eine verringerte Kapselwandstärke als auch durch Erhöhung des höchstmöglichen Gehalts an Kernsubstanz gekennzeichnet.
[0027] In den erfindungsgemäßen essbaren Mikrokapseln wird eine essbare hydrophobe Substanz als Kernsubstanz verwendet, die Kapselwand durch Aussalzen aus einer Kombination aus Protein mit einem essbaren Salz gebildet und Transglutaminase als Vernetzungsmittel zum Härten der Kapselwand verwendet. Beispiele des Proteins zur erfindungsgemäßen Verwendung umfassen eine Vielzahl an essbaren Proteinen, wie Gelatine, Casein, Sojabohnenprotein, Maisprotein und Collagen. Darunter ist Gelatine aufgrund der einfachen Verwendung und der höchsten Fähigkeit zur Einkapselung am besten geeignet.
[0028] Beispiele des essbaren Salzes zur erfindungsgemäßen Verwendung umfassen Natriumchlorid, Natriumacetat, Natriumnitrat, Natriumcarbonat, Natriumsulfit, Natriumlactat, Natriumcitrat, Natriumsulfat, verschiedene Natriumphosphate (z. B. Natriummetaphosphat, Natriummonohydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat und dergleichen), Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Kaliumcarbonat, Calciumchlorid, Magnesiumsulfat, Eisensulfat und Zinksulfat sowie Gemische aus zweien oder mehreren davon. Hinsichtlich der einfachen Verwendung und der Fähigkeit zur Einkapselung sind Natriumacetat, Natriumsulfit, Natriumsulfat, Natriummetaphosphat, Natriummonohydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat, Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat sowie Gemische aus zweien oder mehreren davon, bevorzugt.
[0029] Die Transglutaminase ist ein Enzym, das den Acyltransfer zwischen der γ-Carboxyamidgruppe des Glutamins in Peptidketten katalysiert. Die Transglutaminase bildet eine intramolekular oder intermolekular vernetzte Struktur ε-(γ-Glu)-Lys, wobei ein Lysinrest des Proteins als Acylrezeptor dient.
[0030] Die Transglutaminase umfasst eine Calcium-unabhängige und eine Calcium-abhängige Transglutaminase, wobei beide erfindungsgemäß verwendet werden können. Die erstere umfasst solche aus einem Mikroorganismus (siehe JP-A-64-27471) und die letztere umfasst solche aus Guineaschweineleber (siehe

JP-B-1-50382, der hier verwendete Ausdruck "JP-B" bedeutet eine "geprüfte Japanische Patentveröffentlichung"), solche aus Fisch (siehe Nobuo Seki, Nihon Suisan Gakkaishi, Vol. 56, S. 125–132 (1990)), Faktor XIII im Blut und dergleichen. Außerdem ist eine Transglutaminase, welche durch genetische Rekombination erhalten wird, ebenso verwendbar (siehe JP-A-1-300889, JP-A-5-199883 und dergleichen). Obwohl die Transglutaminase zur erfindungsgemäßen Verwendung hinsichtlich ihres. Ursprungs und des Herstellungsverfahrens nicht beschränkt ist, wird die Calcium-unabhängige, welche zum Entfalten ihrer Aktivität kein Calcium benötigt, bevorzugt.

[0031] Die essbare hydrophobe Substanz als Kernsubstanz ist nicht speziell beschränkt und umfasst pflanzliche Öle, wie Maisöl, Sojaöl, Rübsamenöl, Erdnußöl, Palmöl und dergleichen, tierische Öle, wie. Fischöl, Schweinefett, Rindertalg und dergleichen, Fettsäuren, wie α-Linolensäure, EPA, DHA und dergleichen, aromatische Öle und fettlösliche Vitamine und dergleichen. Es können ebenso essbare Wachse verwendet werden. Diese Kernsubstanzen werden in geeigneter Weise ausgewählt und können entweder alleine oder in Kombination aus zweien oder mehreren davon gemäß ihrer Verwendung verwendet werden. Falls erwünscht, kann die Kernsubstanz Kräuter, Gewürze, Emulgiermittel, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

[0032] Die Geschmacksöle umfassen Fleischgeschmack, Fisch- und Muschelgeschmack, wie der Geschmack von getrocknetem Bonito und dergleichen, Fruchtgeschmack und Gemüsegeschmack. Die fettlöslichen Vitamine umfassen Vitamin A, Vitamin D, Vitamin E, Vitamin F, Vitamin K und ähnliche Vitamine. Diese Geschmacksstoffe und Vitamine können entweder alleine oder in Kombination verwendet werden.

[0033] Die Menge der. verwendeten essbaren hydrophoben Substanz ist nicht speziell beschränkt und liegt gewöhnlich zwischen 1 und 10 g pro g eines Proteins, welches die Kapselwand bildet, wie Gelatine und dergleichen.

[0034] Die oben beschriebenen hydrophoben Kernsubstanzen können in Kombination mit wasserlöslichen Substanzen, wie Proteinen, Aminosäuren, Nucleinsäuren, Enzymen und dergleichen, verwendet werden.

[0035] Das Aussalzverfahren zur Herstellung der Mikrokapseln, welches eine der einfachen Koazervationstechniken ist, kann wie folgt durchgeführt werden.

[0036] Das Verhältnis der essbaren hydrophoben Substanz, des Proteins; des Wassers und dergleichen, welche ausgesalzt werden sollen, ist nicht beschränkt, solange es im Bereich liegt, der herkömmlich beim Aussalzen verwendet wird. Eine allgemeine Vorgehensweise beim Aussalzverfahren wird zur Erläuterung unten beschrieben, ist aber nicht darauf beschränkt.

[0037] Eine 1 bis 20 Gew.-%ige wässerige Lösung eines Proteins (z. B. Gelatine) wird hergestellt und dazu werden 1 bis 200 ml oder 1 bis 200 g, bezogen auf die vorangegangene wässerige Lösung, einer essbaren hydrophoben Substanz gegeben und dispergiert, um Tropfen mit einer Teilchengröße von etwa .100 bis 400 μm zu bilden und eine O/W-Emulsion herzustellen. Zu der O/W-Emulsion werden 10 bis 200 g, bezogen auf 100 g der Emulsion, destilliertes Wasser mit 30 bis 70°C gegeben, während die Temperatur der Emulsion auf 30 bis 70°C gehalten wurde.

[0038] Eine 0,5 bis 30 Gew.-%ige wässerige Lösung eines essbaren Salzes wird in einer Gesamtmenge von 10 bis 200 g, bezogen auf 100 g der Emulsion, zu der Emulsion getropft, um einen Überzugsfilm (Kapselwand), welcher die essbare hydrophobe Substanz umschließt, zu bilden. Das System wird langsam auf 10 bis 40°C abgekühlt, um die Kapselwand zu verdicken. Dann wird dem System eine Transglutaminase, ein Vernetzungsmittel zum Härten (Verfestigen) der Kapselwand, zugegeben. Während hinsichtlich der Reaktionsbedingungen keine Beschränkung besteht, wird die Enzymreaktion gewöhnlicherweise bei 10 bis 60°C für 10 Minuten bis 48 Stunden durchgeführt. Die Transglutaminase wird in einer Menge von 0,1 bis 100 Einheiten pro Gramm dem in dem System vorhandenen Protein (z. B. Gelatine) zugegeben.

[0039] In dem Verfahren zum Härten (Verfestigen) der. Kapselwand durch eine Transglutaminase kann Methylcellulose, Carboxymethylcellulose und dergleichen dem System zugegeben. werden, um Agglomeration oder Verbacken der Kapselteilchen zu verhindern. Ebenso können in dem Verfahren zum Einkapseln durch den Aussalzschritt andere Substanzen als die essbare hydrophobe Substanz, das Protein und ein essbares Salz zugegeben werden.

[0040] Die resultierenden essbaren Mikrokapseln werden dann entweder so wie sie sind oder mit einem Antiverbackungsgmittel (Trockungsadditiv), wie feines Cellulosepulver, Stärkepulver und dergleichen, getrocknet. Das Trocknen kann mit Hilfe jedes allgemeinen Trocknungswegs, wie Trocknen mit warmer Luft, Trocknen mit heißer Luft, Gefriertrocknen, Vakuumtrocknen, Fließbetttrocknen und dergleichen, durchgeführt werden.

[0041] Die erfindungsgemäßen essbaren Mikrokapseln können einer Vielzahl von Nahrungsmitteln, wie Suppe, Kaugummi, abgepackte Nahrungsmittel und dergleichen, zugegeben werden. Das heißt, dass das erfindungsgemäße Nahrungsmittel die essbaren Mikrokapseln, welche gegebenenfalls einen verträglichen Träger oder Verdünner enthalten, umfassen. Nahrungsmittel, welche die erfindungsgemäßen essbaren Mikrokapseln enthalten, weisen einen ausgezeichneten Geschmack und Geruch auf.

[0042] Die vorliegende Erfindung wird nun durch die Beispiele genauer beschrieben, soll aber nicht darauf beschränkt sein. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich alle Prozente auf das Gewicht.

BEISPIEL 1

[0043] Zu 40 g einer 10%-igen wässerigen Lösung aus Gelatine (hergestellt durch Nippi Co., Ltd.) wurden 60 ml (entspricht etwa 54 g) Geschmacksstoff (Orangengeschmack, hergestellt durch Takasago International Corporation) gegeben und zur Herstellung einer O/W-Emulsion mit einer dispergierten Teilchengröße von 200 µm dispergiert. Die Emulsion wurde bei 50°C gehalten und hierzu wurden bei 50°C 40 g destilliertes Wasser gegeben. 30 g einer 20%-igen wässerigen Lösung aus Natriumcarbonat wurden zu der Emulsion gegeben und 10 g davon weiterhin langsam zugetropft, wobei sich ein Gelatinefilm bildete, der die Geschmacksöltropfen durch Aussalzen umschloss.

[0044] Das System wurde schrittweise auf 30°C abgekühlt, um den Gelatinefilm zu verdicken und hierzu wurden 2 g einer Transglutaminasepräparation (ACTIVA® TG-S, hergestellt durch Ajinomoto Co., Inc.; enthält 200 Einheiten Transglutaminase, d. h. 40 Einheiten Transglutaminase pro Gramm Gelatine) gegeben, während das System auf 30°C gehalten wurde. Anschließend wurde bei dieser Temperatur für 2 Stunden und dann bei 40°C über Nacht gerührt. Das Rühren wurde gestoppt, die Mikrokapseln gesammelt und durch Filtration unter reduziertem Druck unter Verwendung eines qualitativen Filterpapiers Nr. 1 (hergestellt durch Toyo Roshi Co., Ltd.) entwässert.

[0045] 20 g kristallines, feines Gellulosepulver, welches ein Antiverbackungsmittel ist (Avicel, hergestellt durch Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), wurden leicht mit dem Filterkuchen vermischt und das Gemisch über einen Boden verteilt und bei 40°C luftgetrocknet. Das resultierende Pulver wurde durch ein 140 Mesh-Sieb gesiebt, wobei das Antiverbackungsmittel fast vollständig entfernt wurde, wobei 66 g der Einzelkernkapseln als leichtgelbes Pulver erhalten wurden. Der Geschmacksölgehalt des Mikrokapselpulvers betrug etwa 70%, was 96% des zugegebenen Geschmacksöls entsprach.

BEISPIEL 2

[0046] In 60 g einer 10%-igen wässerigen Gelatinelösung (hergestellt durch Nippi Co., Ltd.) wurden 40 g DHA-Öl (hergestellt durch Nihon Kagaku Siryo Co., Ltd.) dispergiert, wobei eine O/W-Emulsion mit einer dispergierten Teilchengröße von 400 µm hergestellt wurde. Die Emulsion wurde bei 50°C. gehalten und 70 g destilliertes Wasser zugegeben. Es wurden 60 g einer wässerigen Natriummetaphosphatlösung zu der Emulsion getropft und anschließend schrittweise auf 30°C abgekühlt, wobei sich durch Aussalzen eine dicke Gelatinewand um die Öltropfen bildete.

[0047] Das System wurde bei 30°C gehalten und hierzu 4 g einer Transglutaminasepräparation (ACTIVA® TG-B, hergestellt durch Ajinomoto Co., Inc.; enthaltend 240 Einheiten Transglutaminase, d. h. 40 Einheiten Transglutaminase pro Gramm Gelatine) gegeben. Anschließend wurde bei dieser Temperatur 24 Stunden gerührt. Die so gebildeten Mikrokapseln wurden auf einem 100 Mesh-Sieb gesammelt, mit. Wasser gewaschen und durch Filtration unter reduziertem Druck unter Verwendung des oben beschriebenen qualitativen Filterpapiers Nr. 1 entwässert. 30 g Stärkepulver wurden leicht mit dem Filterkuchen vermischt, das Gemisch über einen Boden verteilt und bei Raumtemperatur luftgetrocknet. Das erhaltene Pulver wurde zum fast vollständigen Entfernen überflüssigen Stärkepulvers durch ein 120 Mesh-Sieb gesiebt, wobei 69 g Einzelkernkapseln als weißes Pulver erhalten wurden.

BEISPIEL 3

[0048] Erfindungsgemäße Mikrokapseln (Probe 1) und Vergleichsmikrokapseln, welche durch herkömmliche komplexe Koazervation hergestellt wurden (Probe 2), wurden hinsichtlich (1) des Volumens des Koazervats, d. h. der Gelatinetropfen, und (2) des Feststoffgehalts der wässerigen Gleichgewichtslösung, welche die nicht koazervierte Gelatine-gestärkte Lösung nach Koazervation enthält.

Herstellung der Probe 2 (zum Vergleich):

10% wässerige Gelatinelösung	60 g
Destilliertes Wasser	230 g
10% wässerige Gummi arabicum-Lösung	60 g

[0049] Eine Mikrokapselsuspension wurde aus den obigen Komponenten hergestellt, wobei die Rührgeschwindigkeit, der pH-Wert und die Kühlrate kontrolliert wurden, um koazervate Tropfen mit einer Teilchengröße von etwa 100 µm zu erhalten. 4 g einer Transglutaminasepräparation ACTIVA® TG-B wurden dem System zugegeben. und bei 30°C für 24 Stunden gerührt.

Herstellung der Probe 1:

10% wässerige Gelatinelösung	60 g
Destilliertes Wasser	70 g
1% wässerige Natriumphosphatlösung	60 g

[0050] Eine Mikrokapselsuspension wurde aus den obigen Komponenten in derselben Weise wie für Probe 2 hergestellt. Dem System wurden 155 g destilliertes Wasser zugegeben, um denselben Wassergehalt wie für Probe 2 zu erhalten, und für eine zusätzliche Dauer von 3 Stunden gerührt.

Messverfahren:

[0051] Jede Probe wurde in einen 500 ml Meßzylinder gegeben und für 24 Stunden zum Absetzen des Koazervats, d. h. gelatinereiche Tropfen, stehengelassen. Das Volumen der abgesetzten Gelatineteilchen und die Feststoffgehalte der wässerigen Gleichgewichtslösung, welche die nicht-koazervatierten Gelatineverstärkte Phase enthält, wurden nach der Koazervation gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

TABELLE 1

	Probe 1 (Erfindung)	Probe 2 (Vergleich)
Volumen der Gelatineteilchen	134,0 ml	166,3 ml
Feststoffgehalt der Gleichgewichtslösung	0,406%	0,552%

[0052] Nach der Messung konnte das Koazervat der Probe 1 mit einer Teilchengröße von 100 µm einfach durch Rühren mit einem Rührer erneut dispergiert werden, wobei das Koazervat der. Probe 2 schwer durch Rühren aufgerührt werden konnte.

[0053] Ausgehend von der Tatsache, dass Probe 1 und 2 vorwiegend" denselben Feststoffgehalt in der Gleichgewichtslösung aufwiesen, ist daraus ersichtlich, dass die zugegebene Gelatine eine Standardphasentrennung aufzeigte und sich als Gel absetzte. Da die erhaltenen Gelatineteilchen der zwei Proben auf dieselbe Größe eingestellt wurden, sollten die Gelatineteilchen dasselbe Volumen aufweisen, falls. die Gelatinekonzentrationen gleich waren. Tatsächlich war das Volumen der Gelatineteilchen von Probe 1 merklich kleiner als die von Probe 2, was bedeutet, dass die Gelatineteilchen der Probe 1 eine höhere Konzentration aufwiesen.

[0054] Die einfache erneute Dispergierbarkeit der niedergeschlagenen Gelatineteilchen der Probe 1 bewies, dass die Oberfläche der Gelatineteilchen der Probe 1 weniger klebrig war.

[0055] Somit wurde bewiesen, dass die erfindungsgemäßen essbaren Mikrokapseln bezüglich der Trocknung von Pulvern gegenüber den Mikrokapseln, welche durch komplexe Koazervation gebildet werden deutlich vorteilhafter sind.

BEISPIEL 4

[0056] Essbare Mikrokapseln wurden in derselben Weise wie in Beispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 40 g DHA-Öl durch 40 g Sesamöl ersetzt wurden.

[0057] Die Sesamöl-Mikrokapseln wurden zusammen mit "Tofu", welcher mit Minze und Kräutern gekocht war (ein chinesisches Nahrungsmittel), in einen erhitzbaren Beutel gegeben und erhitzt. Nach 3. Monaten Konservierung wurde der Beutel geöffnet und es wurde festgestellt, dass das Nahrungsmittel den Geschmack von Sesam behalten hatte.

[0058] Wie oben beschrieben wurde, wiesen die erfindungsgemäßen essbaren Mikrokapseln einen geringen Wassergehalt und einen geringen Quellgrad der Kapselwand auf und klebten daher nur leicht aneinander. Die Mikrokapseln können zu einem Einzelkern-Mikrokapselpulver in guter Ausbeute getrocknet werden und daher zur Herstellung von getrocknetem Pulver aus essbaren Mikrokapseln verwendet werden. Die Dicke der Kapselwand ist kann freier gewählt werden, was eventuell eine freiere Entscheidung über die Menge der freigesetzten Kernsubstanz ermöglicht.

[0059] Während die Erfindung unter Bezug auf spezifische Beispiele genauer beschrieben wurde, wird einem Fachmann ersichtlich, dass verschiedene Änderungen und Modifikationen gemacht werden können, ohne vom Inhalt und Bereich der Erfindung abzuweichen.
[0060] Diese Anmeldung basiert auf den Anmeldungsnummern Hei 8-850 und 8-332315, welche in Japan eingereicht wurden, deren Gehalt durch Bezugnahme hier eingefügt ist.

Patentansprüche

1. Eßbare Mikrokapsel, die einen Kern und eine Kapselwand enthält, wobei der Kern eine eßbare hydrophobe Substanz ist, die Kapselwand durch Aussalzen einer Kombination eines Proteins und eines eßbaren Salzes gebildet wird und Transglutaminase als Vernetzungsmittel zum Härten der Kapselwand eingesetzt wird.

2. Eßbare Mikrokapseln nach Anspruch 1, wobei das Protein Gelatine ist.

3. Eßbare Mikrokapseln nach Anspruch 1, wobei das eßbare Salz aus der Gruppe ausgewählt ist, die Natriumacetat, Natriumsulfit, Natriumsulfat, Natriummetaphosphat, Natriummonohydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat, Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat und ein Gemisch von zwei oder mehr davon umfaßt.

4. Nahrungsmittel, das eine eßbare Mikrokapsel enthält, die einen Kern und eine Kapselwand aufweist, wobei der Kern eine eßbare hydrophobe Substanz ist, die Kapselwand durch Aussalzen einer Kombination eines Proteins und eines eßbaren Salzes gebildet wird und Transglutaminase als Vernetzungsmittel zum Härten der Kapselwand eingesetzt wird.

5. Nahrungsmittel nach Anspruch 4, wobei das Protein Gelatine ist.

6. Nahrungsmittel nach Anspruch 4, wobei das eßbare Salz aus der Gruppe ausgewählt ist, die Natriumacetat, Natriumsulfit, Natriumsulfat, Natriummetaphosphat, Natriummonohydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat, Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat und ein Gemisch von zwei oder mehr davon umfaßt.

7. Verfahren zur Herstellung einer eßbaren Mikrokapsel, welches die folgenden Stufen umfaßt:
Bilden einer Kapselwand auf einem Kern durch Aussalzen einer Kombination eines Proteins und eines eßbaren Salzes; und
Härten der Kapselwand mit einem Vernetzungsmittel,
wobei der Kern eine eßbare hydrophobe Substanz ist und das Vernetzungsmittel Transglutaminase ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Protein Gelatine ist.

9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das eßbare Salz aus der Gruppe ausgewählt ist, die Natriumacetat, Natriumsulfit, Natriumsulfat, Natriummetaphosphat, Natriummonohydrogenphosphat, Natriumdihydrogenphosphat, Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat und ein Gemisch von zwei oder mehr davon umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen