

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03819631. X

[51] Int. Cl.

B01J 13/10 (2006.01)

A23P 1/04 (2006.01)

A61K 8/11 (2006.01)

A61K 8/64 (2006.01)

A61K 8/97 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1330409C

[22] 申请日 2003.8.12 [21] 申请号 03819631. X

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 19 [33] US [31] 10/224,441

[86] 国际申请 PCT/IB2003/003612 2003. 8. 12

[87] 国际公布 WO2004/016345 英 2004. 2. 26

[85] 进入国家阶段日期 2005. 2. 18

[73] 专利权人 弗门尼舍有限公司

地址 瑞士日内瓦

[72] 发明人 阿南达拉曼·苏布拉马尼亚姆

安妮·赖利

[56] 参考文献

US 3803045 A 1974. 4. 9

US 3965033 A 1976. 6. 22

审查员 郭彦华

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于制备调味或香味微胶囊的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过凝聚法制备微胶囊的方法，其中，蛋白质交联是通过一种富含取代或未取代酚类化合物的植物类提取物而实现的。

1.一种用于制备含疏水核心物质的微胶囊的方法,所述方法包括以下步骤:

a)在至少一种高分子量蛋白质的一种溶液中,乳化或分散一种疏水液体、一种悬浮在疏水液体中的固体或一种固体,其中所述蛋白质的分子量通常在 40000-100000 之间;

b)使步骤 a)中得到的乳液或分散液进行水稀释和/或 pH 调节以实现凝聚;

c)冷却在步骤 b)中形成的团聚体以提供微胶囊的壁的形成;

d)在 15-30℃ 之间的温度添加一种硬化剂到所述团聚体中以交联形成的壁; 和

e)搅拌所述混合物,持续至少 48 小时,以完成所述交联反应;

其特征在于用于步骤 d)的硬化剂含有包括取代的或未取代的酚类化合物的至少一种植物类提取物。

2.如权利要求 1 所述方法,其特征在于所述硬化剂以干态计为所述蛋白质重量的 0.5-2.8 wt%。

3.如权利要求 1 所述方法,其特征在于所述硬化剂含有至少一种植物类提取物,选自植物提取物、草本提取物和木本提取物。

4.如权利要求 3 所述方法,其特征在于所述硬化剂含有浓缩的茶提取物。

5.如权利要求 3 所述方法,其特征在于所述硬化剂含有木醋酸。

6.如权利要求 1 所述方法,其特征在于所述疏水核心物质是一种香味或调味成分或组合物。

7.如权利要求 1 所述方法,其特征在于所述蛋白质溶液还含有

一种能与所述蛋白质反应形成复合团聚体的阴离子聚合物。

8.如权利要求 7 所述方法,其特征在于所述阴离子聚合物是选自阿拉伯树胶、藻酸钠、琼脂、角叉菜胶、羧甲基纤维素、聚丙烯酸钠或多磷酸。

9.如权利要求 1 所述方法,其特征在于所述蛋白质由明胶组成。

10.如权利要求 1 所述方法制得的微胶囊。

11.含有高分子量蛋白质的胶凝壁的微胶囊,它至少部分地包裹疏水核心物质,其中,所述蛋白质的分子量通常在 40000-100000 之间,所述胶凝壁是通过一种含有包括取代或未取代酚类化合物的至少一种植物类提取物的硬化剂而进行交联的。

12.如权利要求 11 所述微胶囊,其特征在于所述蛋白质是明胶或白蛋白,所述植物类提取物是选自植物提取物、草本提取物和木本提取物。

13.一种使蛋白质在水中不溶的方法,它包括向蛋白质基团聚体中添加包括取代或未取代酚类化合物的至少一种植物类提取物以形成一种混合物,其中,所述提取物以足以硬化至少一部分所述团聚体蛋白质使之不溶的含量存在。

14.一种用于赋予、改善或改变香味或调味组合物的器官感觉特性的方法,该方法包括将权利要求 10 所述微胶囊添加到所述香味或调味组合物中的步骤。

15.一种香味组合物或一种香味制品,含有权利要求 10 所述微胶囊。

16.如权利要求 15 所述香味制品,呈家用清洁剂、预湿揩布或个人护肤品形式。

17.一种调味组合物或一种调味产品,含有权利要求 10 所述微

胶囊。

18.如权利要求 17 所述调味产品，呈烘烤产品、烟草、油炸或罐头形式。

用于制备调味或香味微胶囊的方法

技术领域

本发明涉及香味和调味行业。它特别涉及一种制备用于包封疏水调味或香味成分或组合物的微胶囊的凝聚方法，所述方法其特征在于使用一种含丰富酚类化合物的植物类提取物的新型有利的硬化剂。

背景技术

包封是食品、调味和香味行业经常使用的术语。用于包封所采用的方法，可包括脱水技术如喷雾干燥法或滚筒干燥法、喷雾冷凝法、挤出法、机械涂敷法或凝聚法。

凝聚法，也称作水相分离，是一种众所周知的用于包封疏水液体的技术。凝聚方法可允许提供含油的微观胶囊，包封物质是一种胶凝亲水胶体，它对油是不可渗透的，并均匀且致密地沉积在作为核心的该油周围。包封胶体物质是一种蛋白质，它可与另一种具有相反电荷的胶体进行配合。

凝聚方法主要包括含水蛋白质溶液，它可通过改变物理化学环境(稀释和/或调节 pH)进行操作，根据该蛋白质的分子量、其等电点和与溶剂的相容性，以实现不同程度的该蛋白质从所述溶液的相分离。

凝聚方法可以是“简单的”或“复合的”。前一名称在当进行相分离时使用单一蛋白质来形成胶囊壁时采用。后一术语是指使用第二相反电荷非蛋白质聚合物以进行相分离。复合凝聚方法广

泛地用于商业方法中，并且在文献中已有大量描述。特别地，US2800457 和 US2800458 详细地描述了复合凝聚法。

一般地，凝聚方法包括四个基本步骤，分别是乳化、凝聚、壁形成和壁硬化。因此，油滴在至少一种胶体物质的溶液中的分散，要进行稀释或 pH 调节，以形成含油滴胶囊(凝聚作用)。胶体进一步胶凝(壁形成)，最后硬化且不溶于水，达到一定程度，在该处所述胶囊是高度耐热和耐湿气的。更具体地说，所述硬化步骤在于交联存在于所述乳化油滴上的胶体涂层。蛋白质的交联(是为了改变其水可溶性而进行的)，对于采用蛋白质的包封是非常关键的，传统地是通过使用醛类如甲醛或戊二醛实现的。但是，后一种化合物存在着有毒的缺点，它们不能用于生产将要结合到食品之中的微胶囊。特别地，戊二醛(它主要公开用于凝聚方法中)，是一种难以处理的有害化学品，而且，它在美国之外不允许使用。

现有技术中业已经提出了醛使用的替代品。例如，CA1322133 公开了采用一种 irroid 化合物交联明胶。另一方面，J. Soper 等在 US6325951 和 US6039901 中，建议一种通过复合凝聚方法的蛋白质包封的油微粒的酶促交联。更具体地说，这些专利描述了一种用于制备油微粒复合团聚体的方法，每个被包封在蛋白质壳内，后者通过胶凝所述蛋白质壳和接着在转谷氨酰胺酶(transglutaminase)帮助下的酶促交联而被稳定，从而获得热稳定的微粒。但是，这种酶促方法从方法角度来说说是昂贵的，难以控制，需要非常控制的条件以获得一致的结果。

因此，发明一种已知硬化剂的替代品，仍存在着真正的需要，特别是对于食品和调味行业。

现在，本发明通过提供一种凝聚方法，为上述提及的问题提供了一种新的解决方案，所述凝聚方法可以是简单方法，也可以

是复合方法，它使用一种植物类提取物(其特性是有丰富的酚类化合物)作为硬化剂，即作为能够使所述蛋白质壁不溶的试剂。这种新型交联剂出人意料地被证实是非常有效的且易于处理。而且，从法律角度来说，它有利地不受任何限制。

酚类化合物已经在 US3965033 和 US3803045 中公开，用于凝聚方法中。但是，在这些文献中公开的方法中，这类化合物是在所述硬化步骤之前的阶段加入的，交联是采用传统硬化剂如甲醛、乙醛或戊二醛而进行的。

因此，迄今为此，现有技术没有文献公开这样一类凝聚方法，其中，一种含酚类化合物的植物类提取物用来硬化蛋白质壁。本发明所述方法，因而提供了一种新型有效的改善凝聚方法交联步骤问题的解决方案，促进微胶囊的制备，特别地，它可有利地用于食品和调味行业。

发明内容

为此，本发明提供一种用于制备含疏水核心物质的微胶囊的方法，所述方法包括以下步骤：a)在至少一种高分子量蛋白质的一种溶液中，乳化或分散一种疏水液体、一种悬浮在疏水液体中的固体或一种固体，其中所述蛋白质的分子量通常在 40000-100000 之间；b)使步骤 a)中得到的乳液或分散液进行水稀释和/或 pH 调节以实现凝聚；c)冷却在步骤 b)中形成的团聚体以提供微胶囊的壁的形成；d)在 15-30℃ 之间的温度添加一种硬化剂到所述团聚体中以交联形成的壁；和 e)搅拌所述混合物，持续至少 48 小时，以完成所述交联反应；其特征在于用于步骤 d)的硬化剂含有包括取代的或未取代的酚类化合物的至少一种植物类提取物。

在本发明的上述方法中，所述硬化剂以干态计为所述蛋白质

重量的 0.5-2.8 wt%。所述硬化剂含有至少一种植物类提取物，选自植物提取物、草本提取物和木本提取物。所述硬化剂优选含有浓缩的茶提取物，或含有木醋酸。所述疏水核心物质是一种香味或调味成分或组合物。

在本发明的上述方法中，所述蛋白质溶液还含有一种能与所述蛋白质反应形成复合团聚体的阴离子聚合物。所述阴离子聚合物是选自阿拉伯树胶、藻酸钠、琼脂、角叉菜胶、羧甲基纤维素、聚丙烯酸钠或多磷酸。所述蛋白质由明胶组成。

本发明还提供根据上述方法制得的微胶囊。

本发明还提供一种含有高分子量蛋白质的胶凝壁的微胶囊，它至少部分地包裹疏水核心物质，其中，所述蛋白质的分子量通常在 40000-100000 之间，所述胶凝壁是通过一种含有包括取代或未取代酚类化合物的至少一种植物类提取物的硬化剂而进行交联的。

在本发明的上述微胶囊中，所述蛋白质是明胶或白蛋白，所述植物类提取物是选自植物提取物、草本提取物和木本提取物。

本发明还提供一种使蛋白质在水中不溶的方法，它包括向蛋白质基团聚体中添加包括取代或未取代酚类化合物的至少一种植物类提取物以形成一种混合物，其中，所述提取物足以硬化至少一部分所述团聚体蛋白质使之不溶的含量存在。

本发明还提供一种用于赋予、改善或改变香味或调味组合物的器官感觉特性的方法，该方法包括将所述微胶囊添加到所述香味或调味组合物中的步骤。

本发明还提供一种香味组合物或一种香味制品，含有所述微胶囊。根据本发明所述的香味制品，呈家用清洁剂、预湿揩布或个人护肤品形式。

本发明还提供一种调味组合物或一种调味产品，含有所述微

胶囊。根据本发明所述的调味产品，呈烘烤产品、烟草、油炸或罐头形式。

至于“高分子量蛋白质”，在此处是表示分子量通常在40000-100000之间的蛋白质。

术语“核心物质”包括疏水液体物质，它们通常通过凝聚而被包封，以及固体或悬浮在疏水液体中的固体。

用于本发明方法中的植物提取物构成一种新型的试剂，它是使一种包封的疏水核心物质通过凝聚制得的蛋白质壁不溶的试剂。蛋白质的交联对于蛋白质包封核心的性能是关键性的，特别是对于其热稳定性。如果蛋白质壁不是交联的，则输送系统就不能按照想要的方法进行。现在，本发明所用的且由至少一种植物类提取物组成的新型硬化剂，其特征在于它含有取代或未取代的酚类化合物，出人意料地被证实能够有效地交联在胶凝后形成的蛋白质壁。由此处所述方法提供的输送系统，已经证实，与采用戊二醛交联的传统系统相比，具有非常令人感兴趣的包封于其中核心物质的缓慢释放。而且，微胶囊的交联壁具有良好的热稳定性。另一方面，由本发明提供的新型硬化剂具有处理无害、低成本的优点，并且，在所述方法中它不需要苛刻的控制条件。本发明的其它优点将在下述说明书以及实施例中进一步体现出来。

至于“植物类(plant)提取物”，它在此处是表示一种植物(botanical)提取物，一种草本提取物或者一种木本提取物。植物类提取物的非限制性实例，包括例如橡树皮提取物、橄榄水或腰果壳液。茶提取物是另一种适用于本发明目的的植物提取物。所有这些提取物都含有一定数量的取代或未取代的酚类化合物，也就是酚类、它们的同系物、或取代的酚类如香草醛、醌类或多酚。

在本发明一个特定实施方式中，将使用一种熏液也称作木醋

酸，作为适用于壁蛋白质交联的植物类提取物。这种物质最初是从木材优选是桦木中提取得到的。它由 S. Arctander 在 Flavor and Fragrance Chemicals, Montclair, New Jersey, 1969, ref. No 2780 中公开，用作一种调味成分，可用于肉类、鱼类和其它腌制产品的调味中，和较少程度地用作调味组合物，用于在烟草加香中模拟焦糖、奶油糖果、郎姆酒、香草等。木醋酸提取物还要提及的是用作如肉类和鱼类产品中的“熏烟”调味。这种提取物含有的化合物如愈创木酚、4-甲基愈创木酚、4-乙基愈创木酚、4-丙基愈创木酚、香草醛、4-(2-propio)香草酮、4-(1-propio)香草酮、香草乙酮、丁香酚、E-异丁香酚、Z-异丁香酚、丁香醇(syringol)、4-甲基丁香醇、4-乙基丁香醇、4-丙基丁香醇、丁香醛、4-(2-propio)-丁香酮、4-(1-propio)-丁香酮、4-(2-丙烯基)丁香醇、E-4(1-丙烯基)丁香醇、Z-4(1-丙烯基)丁香醇和乙酰丁香醇。

在本发明的特定实施方式中，即其中在凝聚过程中使用“熏烟”调味作为硬化剂，所包封的疏水核心的器官感觉特性，特别是调味油的调味，有利地不会发生变化。换句话说，除了参考教科书如 S. Arctander 所提到的木醋酸具有其自身调味性质之外，已经证实，熏烟调味(smoke flavor)在与所述成分交联的最终输送系统中不能被觉察到。这种优点是非常出人意料的，因为熏液已知是非常强烈且难于掩盖的。

在本发明的另一种特定实施方式中，用于蛋白质交联的植物类提取物可与丹宁酸一起使用。

在本发明所述方法中，所述硬化剂的用量，以干重计，为所用蛋白质重量的 0.5-2.8 wt%。

本发明所述方法，首先是乳化或分散一种疏水液体、一种悬浮在疏水液体中的固体或一种固体到一种蛋白质溶液中。

如前所述，简单和复合凝聚方法都可在本发明框架内进行。前一种方法包括添加一种非溶剂或另一种能与蛋白质竞争溶解性的化学品，从而得到一种蛋白质丰富的团聚体相。另一方面，复合凝聚方法采用添加第二相反电荷聚合物溶液以中和蛋白质分子电荷，从而得到一种具有中性聚合物-聚合物复合的团聚体。所述混合物可通过形成一种蛋白质水溶液、乳化其中的核心物质、和将所述乳液与一种阴离子聚合物的水溶液混合而制得，或者，这两种溶液可被制得和混合，所述核心物质在其中进行乳化。任意能够与所述蛋白质进行反应形成复合团聚体的阴离子聚合物，都可采用。特别地，阿拉伯树胶、藻酸钠、琼脂、角叉菜胶、羧甲基纤维素、聚丙烯酸钠或多磷酸是适合用于本发明目的的阴离子聚合物。两种技术都是已知的且在现有技术中已有大量描述，例如，John C. Soper 在“Utilization of Coacervated Flavors”，Proceedings of Flavor Symposium; American Society, Chap. 10, 1995 中所述。

蛋白质是本发明所述方法中的重要成分，这是由于在被硬化之前，它为了形成包裹油滴的壁将进行胶凝。用于包封的蛋白质使用是有限且可变的，主要归因于它们的胶凝和溶解性质。这些性质可通过改变温度、pH、添加第二聚合电解质溶液、第二溶剂或均匀的离子化盐溶液而得到控制。

蛋白质分子量通常是在 40000-100000 范围。在本发明特定实施方式中，该方法中所用蛋白质是选自明胶和白蛋白。

优选地，是使用明胶。对于可以使用的明胶没有特别限制，但优选是使用具有良好物化和化学性质的明胶，如良好的成膜能力、两性电解质性质、电荷量的 pH 可控性、和在临界温度从溶液变化为凝胶的偶发性。特别要指出的是，任意能够满足用于生产

微胶囊规定的明胶，都可采用。更优选地，是使用具有 3.5-10 等电点和 225-325 勃鲁姆强度(bloom strength)的明胶。

在本发明的一种实施方式中，被包封的核心物质是一种香味或调味成分或一种香味或调味组合物。此处所用术语“香味和调味成分或组合物”，被认为限定各种天然和合成来源的调味和香味物质。它们包括单一化合物或混合物。本发明方法特别地为呈液体形式疏水挥发的或不稳定的成分提供了输送系统。这类成分的特定实例可在现有文献中找到，例如，在 Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, 1975, CRC Press; M.B. Jacobs 的 Synthetic Food Adjuncts, 1947(由 Van Nostrand 所编); 或 S. Arctander 的 Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, N.J. (USA)。这些物质对于香味化、调味和/或芳香化消费品领域的技术人员来说是已知的，即赋予传统香味化或调味的消费品一种气味和/或调味或味道，或改进消费品的气味和/或味道。

天然提取物也可被包封到本发明系统之中；这些包括例如柠檬、橙子、酸橙、柚子或橘皮油的柑橘提取物、或咖啡、茶、薄荷、可可、香草或草药和香料的香精油，等等。

疏水成分或组合物的含量，为所用蛋白质重量的 35-90 wt%。

本发明方法还适合用于包封其它不是香味化或调味化成分的核心物质。例如，它可用来制备用于药物或化妆品成分的输送系统。

在本发明方法的第二步骤中，步骤 a)中获得的乳液或分散液，进行稀释和/或 pH 调节，以实现凝聚。最先的这两个步骤必须要在高于所用胶体物质胶凝点的温度进行。

所形成的团聚体接着冷却到处于或低于该蛋白质胶凝点的温度，以实现微胶囊的壁形成。经常地，所述温度是在 5-15℃ 之间，根据明胶源而定。冷却速率通常在 0.25°/min - 1°/min 之间。接着

在 15-30℃ 温度和优选 3.5-7 的 pH 值条件下，加入构成所述硬化剂的植物类提取物，最后，进行温和的搅拌，持续至少 48 小时。植物类提取物从而与蛋白质壁进行反应，并使之不溶于水。

其它的方法特征将在下述实施例中作详细说明。此处所述凝聚方法的变化，也包括在本发明的框架之内。因此，本发明所述方法基本步骤的描述，不应理解为限制本发明，因为本领域技术人员清楚地知道实施所述方法的替代或特定方法，它们不会改变本发明的特征，只要使用以上所述的硬化剂。例如，一种喷雾干燥团聚体的选择步骤，可以用来获得干燥的自由流动粉末。

可由以上所述方法获得的输送系统，也是本发明的一个特征。蛋白质交联以改变水溶性在采用蛋白质的包封中是关键的。本发明制得的产品，由于所述新型交联剂，与如下述对比例所述采用戊二醛进行交联的传统团聚体相比，具有有利的释放特性。

本发明所述方法制得的微胶囊，可用于调味和香味领域的许多应用之中。特别地，它们可用于烘烤应用、烟草、油炸和罐头(热处理)的调味。另一方面，在香味领域，它们用于各种不同消费品如家用清洁剂、预湿的揩布和个人护理产品。因此，含有本发明所述微胶囊以及其它香味或调味辅助成分的香味或调味组合物，也是本发明的实施方式。

最后，本发明的另一种实施方式涉及一种用于使蛋白质在水中不溶的方法，是通过向蛋白质基团聚体中添加含取代或未取代酚类化合物的一种植物类提取物实现的。

附图说明

图 1 表示未包封的橙油和采用 0.14% 水合戊二醛溶液 50% 浓度进行交联的橙油团聚体的蒸汽蒸馏速率。

图 2 表示采用 0.28%熏液(Charsol[®] Supreme; 源自: Red Arrow Company LLC, Wisconsin, USA)交联的团聚体的蒸汽蒸馏速率。

具体实施方式

在下述实施例中，将对本发明作更详细的描述，其中，温度是以摄氏度表示，缩写词具有本领域通常的意思。

实例 1

制备一种橙皮油输送系统

按照下述配方，通过凝聚作用，对冷压橙皮油进行包封：

<u>成分</u>	<u>克</u>	<u>%干燥</u>
275 勃鲁姆 A 型明胶(8.25%溶液)	109	20.70
阿拉伯树胶(3.85%溶液)	156	29.63
橙皮油	60	11.40
软化水	200	37.99
熏液 ¹⁾	1.47	<u>0.28</u>
总量		100.00

1) 使用两种样品：a) Charsol[®] Supreme (水基, 15-23 mg/ml 熏烟成分); b) Charoil[®] Hickory (豆油基, 7.3-8.1 mg/ml 熏烟化合物); 源自：Red Arrow Company LLC, Wisconsin, USA

制备方法：

明胶溶液和阿拉伯树胶各自在 60℃ 水浴中加热。一旦完全溶解，就将溶液冷却到 50℃，并使用磁力搅拌在搅拌作用下使之混合。添加橙皮油，并继续搅拌约 1 分钟。加水稀释(45℃)，并继续搅拌。在连续搅拌下使烧瓶中的内含物冷却到 15℃。在整个冷却

阶段，通过显微镜对凝聚过程和颗粒涂层进行监测。最后，当没有自由凝聚蛋白质可观察到时，添加熏液，所述混合物保持搅拌48小时(最少)。

样品在 40℃ 保存 24 小时，接着在显微镜下进行检测。通过加热到 90℃ 持续 15 分钟，并在显微镜下进行检测对这些样品进行壁完整测试。

采用配方中 Charsol[®] Supreme (水基) 0.7%和 0.14%，制备其它样品。对这些样品作类似的测试。

测试结果总结在表 1 之中。

表 1: 团聚体在 40℃ 保存 24 小时并在 90℃ 加热 15 分钟

熏液类型	含量[%]	观察结果	
		90℃ -15 min	40℃ -24 h
Charsol [®] Supreme	0.28	完整壁-离散颗粒	完整壁-离散颗粒
Charsol [®] Supreme	0.14	完整壁-壁熔化	完整壁-壁熔化
Charsol [®] Supreme	0.07	完整壁-离散颗粒	完整壁-离散颗粒
Charoil [®] Hichory	0.28	完整壁-离散颗粒	完整壁-离散颗粒

实例 2

按照实例 1 制得的输送系统的蒸汽蒸馏-比较熏液和戊二醛

对实例 1 制得的含 0.28% Charsol[®] Supreme 的样品进行蒸汽蒸馏，以检验交联程度和释放速率。对于采用 0.14%含水戊二醛(溶液浓度为 50%)交联的团聚体进行同样的实验。

每个样品的蒸汽蒸馏速率如图 1 和图 2 所示。可以确认，采用 0.28%含水熏液(Charsol[®] Supreme)交联的团聚体的释放速率有利地仅为采用 0.14%含水戊二醛交联的样品的 1/3，由其各自的回归曲线斜率可以清楚地看出。

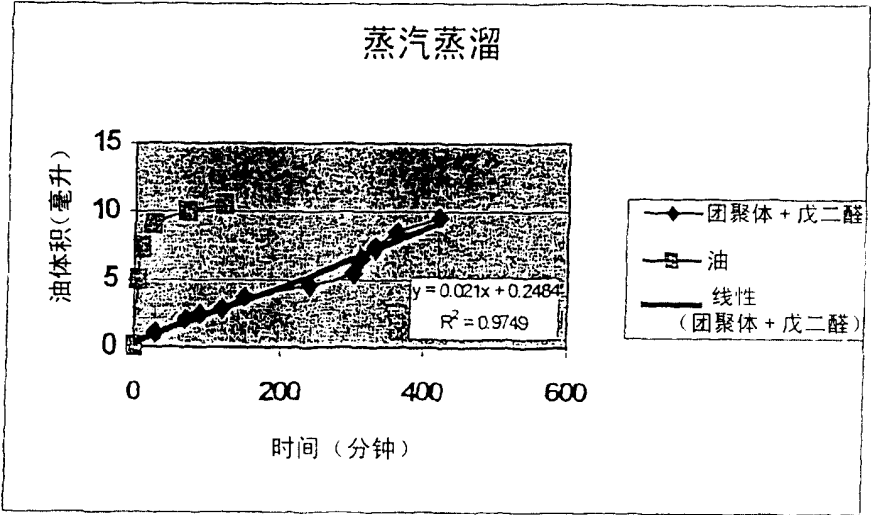


图 1

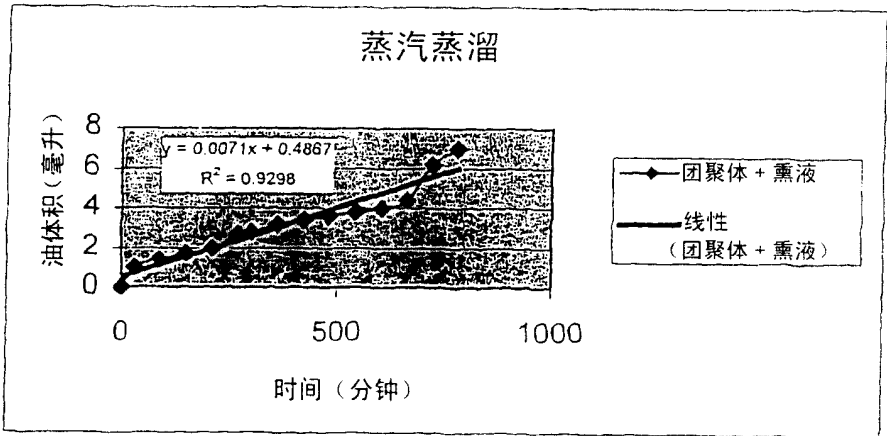


图 2