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

(10) **DE 696 12 011 T3** 2010.02.18

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 862 369 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 12 011.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP96/05025**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 939 055.8**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1997/019601**
(86) PCT-Anmeldetag: **12.11.1996**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **05.06.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.09.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **07.03.2001**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **30.09.2009**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.02.2010**

(51) Int Cl.[8]: ***A23D 9/00*** (2006.01)
A23D 7/00 (2006.01)
C11B 5/00 (2006.01)
C11C 1/04 (2006.01)
C11C 3/08 (2006.01)
C12P 7/64 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:
95308456 **24.11.1995** **EP**

(73) Patentinhaber:
Unilever N.V., Rotterdam, NL

(74) Vertreter:
Lederer & Keller, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, NL, PT, SE

(72) Erfinder:
CAIN, Frederick William, NL-1521 AZ Wormerveer, NL; MOORE, Stephen Raymond, Sharnbrook, Bedford MK44 1LQ, GB; McNEILL, Gerald Patrick, Sharnbrook, Bedford MK44 1LQ LQ, GB

(54) Bezeichnung: **ZUSAMMENSETZUNG AUF BASIS VON FISCHÖL**

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

[0001] Fettzusammensetzungen, basierend auf Fischölen, sind im Stand der Technik bekannt. Viele dieser Zusammensetzungen wurden aufgrund der gesundheitlichen Vorteile hergestellt und eingesetzt. Zum Beispiel beschreibt die WO 90/04012 Triglyceride, enthaltend gesättigte C_8-C_{10}-Fettsäurereste in 1,3-Position und mehrfach ungesättigte Fettsäurereste in 2-Position. Es wird ausgeführt, daß diese Triglyceride vorteilhafte Nährstoffeigenschaften aufweisen. Nach der WO 94/00044 besitzen ungehärtete Fischöle signifikante gesundheitliche Vorteile. Obige bekannte Öle weisen jedoch einen gemeinsamen wesentlichen Nachteil auf: d. h. entweder der Gesamtgehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren (wie: EPA, DHA, DPA usw.) ist ziemlich niedrig (d. h.: unterhalb insgesamt 35 Gew.-%), oder wenn der Gehalt über 35 Gew.-% liegt, ist ihre oxidative Stabilität gering, während sie ebenfalls einen hohen Eigengeschmack entfalten. Obwohl es im Stand der Technik bekannt ist, daß die Oxidationsstabilität eines mehrfach ungesättigte Fettsäuren enthaltenden Triglycerids durch Einverleiben gesättigter Fettreste in die Triglyceride erhöht werden kann, sind die Gehalte an gesättigten Fettsäuren ziemlich hoch, um eine akzeptable Stabilität zu erreichen.

[0002] Wir haben neue Triglyceride gefunden, die die Nachteile der Zusammensetzungen aus dem Stand der Technik überwinden. Diese neuen Zusammensetzungen kombinieren hohe Gehalte an mehrfach ungesättigten langkettigen Fettsäuren mit verhältnismäßig niedrigen Gehalten an gesättigten Fettsäureresten, relativ geringem Eigengeschmack und relativ hoher oxidativer Stabilität. Die oxidative Stabilität und der Eigengeschmack können beurteilt werden, indem durchschnittliche Geruchsbewertungen aus der Beurteilung einer Geschmacksexpertengruppe zusammengestellt werden. Gleichzeitig kann eine Vorliebe der Experten für erfindungsgemäße Öle, verglichen mit Vergleichsölen, festgestellt werden. Ein weiteres Verfahren ist es, die Peroxidwerte der verschiedenen Öle zu messen. Die obigen Triglyceridzusammensetzungen können als Fischölkonzentrate charakterisiert werden, umfassend Glyceride mit:

(i) mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 55 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 42 bis 52 Gew.-%, von w-3-langkettigen mehrfach ungesättigten Fettsäuren, umfassend mindestens DAH und EPA (d. h.: $C_{22:6}$ bzw. $C_{20:5}$) und bevorzugt auch DPA (d. h.: $C_{22:5}$);
(ii) weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 18 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, der gesamten gesättigten Fettsäure mit 14 bis 18 C-Atomen;
(iii) weniger als 15 Gew.-%, bevorzugt < 12 Gew.-%, von $C_{18:1}$-Fettsäure;
(iv) weniger als 12 Gew.-%, bevorzugt < 7 Gew.-%, von $C_{16:1}$-Fettsäure;
(v) wobei DHA und EPA in einem Gewichtsverhältnis von 0,5 bis 3,0, bevorzugt 0,7 bis 2,0, vorliegen.

[0003] Bevorzugte Fischölkonzentrate umfassen Triglyceride und Diglyceride in einem Gewichtsverhältnis von Tri:Di > 3, bevorzugt 3 bis 50, noch bevorzugter 10 bis 35. Diese Konzentrate sind reich an langkettigen mehrfach ungesättigten Fettsäuren, wohingegen ihre oxidative Stabilität, Eigengeschmack und Peroxidwerte gleich oder sogar besser sind, verglichen mit Vergleichszusammensetzungen. Der SAFA-Gehalt dieser Konzentrate ist niedriger als er für obige Eigenschaften zu erwarten wäre.

[0004] Obwohl obige Konzentrate an sich zu Nahrungsmittelprodukten zugegeben werden könnten, ist es häufig besser oder einfacher, eine Mischung mit anderen Triglyceriden einzusetzen. Daher bezieht sich unsere Erfindung auch auf Mischungen von Triglyceriden, umfassend:

0,3 bis 95 Gew.-%	des Konzentrats nach Anspruch 1 oder 2 und
99,7 bis 5 Gew.-%	eines komplementären Fetts mit einem Festfettindex bei 10 EC (N_{10}), der entweder mindestens 5% mehr oder mindestens 5% weniger als der N_{10} des Konzentrats nach Anspruch 1 oder 2 beträgt.

[0005] Das komplementäre Fett verleiht der Fettmischung häufig strukturierende Eigenschaften. Die Mengen an eingesetztem komplementären Fett können von 98 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 95 bis 60% variieren. Um strukturierende Charakteristika vorzusehen, wurde gefunden, daß der Festfettgehalt (NMR-Puls, nicht stabilisiert) des komplementären Fetts > 15 bei 20°C, bevorzugt > 20 sein sollte. Besonders geeignete Mischungen werden erhalten, wenn das komplementäre Fett ausgewählt ist aus Kakaobutter-Äquivalenten, Kakaobutter, Palmöl oder Fraktionen hiervon, Palmkernöl oder Fraktionen hiervon, umgeesterte Mischungen obiger Fette oder Fraktionen oder gehärtete Komponenten hiervon, oder aus flüssigem Öl, wie Sonnenblumenöl, oleinreichem Sonnenblumenöl, Fischöl, Sojabohnenöl, Rapsöl, Baumwollöl, Saffloröl und oleinreichem Saffloröl, Maisöl oder MCT-Ölen, gehärteten flüssigen Ölen oder Fraktionen hiervon oder Mischungen eines oder mehrerer der erwähnten Fette oder Öle.

[0006] Die Zusammensetzung der Mischung sollte bevorzugt derart ausgewählt werden, daß die Mischung

einen Festfettgehalt (NMR-Puls; nicht stabilisiert) von 0 bis 85, bevorzugt 10 bis 70, insbesondere bevorzugt 20 bis 60 bei 5°C, und < 30, bevorzugt < 20, insbesondere bevorzugt < 5 bei 35°C, zeigt.

[0007] Um die Sauerstoffstabilität unserer Triglyceride oder diese enthaltende Mischungen zu verbessern, bevorzugen wir es, eine wirksame Menge eines Oxidationsstabilisators, ausgewählt aus der aus natürlichen oder synthetischen Tocopherolen, BHT, BHA, TBHQ, Propylgallat, Ascorbylester von Fettsäuren, Radikalfängern, Enzymen mit Antioxidanz-Eigenschaften bestehenden Gruppe, zuzugeben.

[0008] Unsere Erfindung bezieht sich ferner auf Nahrungsmittelprodukte, umfassend eine Fettphase, wie Aufstriche, Margarine, Rahmersatz, Babynahrung, Schokolade, Konfekt, Backprodukte, Soßen, Eiscremen, Eiscreme-Überzüge, Käse, Suppen, Mayonnaise, Dressings, enterale oder parentale Produkte, worin die Fettphase ein Konzentrat oder eine Mischung nach den Ansprüchen 1 bis 8 enthält.

[0009] Ein sehr effizienter Weg, unsere neuen Triglyceride zu dosieren, ist es, aus ihnen Kapseln herzustellen. Diese Kapseln umfassen eine Füllung, eingekapselt in einer eßbaren Beschichtung, wobei die Füllung aus dem Konzentrat nach Anspruch 1 oder 2 oder der Mischung nach den Ansprüchen 3 bis 8 besteht. Auf diese Art und Weise können unsere Triglyceride auch gegessen werden, ohne den nachteiligen Eigengeschmack von auf Fischölen basierenden Triglyceriden zu bemerken.

[0010] Unsere neue Zusammensetzung kann hergestellt werden, indem die einzelnen Triglyceride vermischt werden. Jedoch ist dies kein sehr wirtschaftlicher Weg. Wir haben ein neues, viel ausgefeilteres Verfahren zu deren Herstellung gefunden, umfassend die nachfolgenden Schritte:

(i) ein raffiniertes Fischöl wird einer enzymatischen Hydrolyse oder Alkoholyse unterzogen, bevorzugt unter Verwendung von Cand. Rugosa oder Geotrichum Candidum;
(ii) das Produkt von (i) wird einer Behandlung zum Entfernen der freien Fettsäuren oder ihrer Alkylester unterzogen;
(iii) das Produkt von (ii) wird einer enzymatischen Hydrolyse, insbesondere unter Verwendung einer 1,3-selektiven Lipase oder einer Lipase mit einer Spezifität für Mono- und Diglyceride, wie Amono-G-Lipase, unterzogen;
(iv) das Produkt von (iii) wird zur Entfernung von Glycerol gewaschen und getrocknet;
(v) woraufhin das Produkt von (iv) erneut verestert wird.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens nach Schritt (i) wird die Hydrolyse bis zu einem Hydrolysegrad von 50 bis 80% durchgeführt. Die enzymatische Behandlung nach Schritt (iii) wird bevorzugt durchgeführt, bis ein Gehalt an freien Fettsäuren erhalten wird, der zumindest ausreicht, alle verbliebenen partiellen Glyceride in der Reaktionsmischung erneut zu verestern.

[0012] Schritt (v) des obigen Verfahrens kann als gerichtete oder ungerichtete enzymatische Veresterung oder als eine gerichtete oder ungerichtete chemische Veresterung unter Verwendung einer Base (insbesondere Na-Methanolat) als Katalysator durchgeführt werden. Eine gerichtete chemische Veresterung wird durchgeführt durch Entfernen der während der Umwandlung gebildeten Triglyceride, die in der Reaktionslösung unlöslich sind.

[0013] In der insbesondere bevorzugten Ausführungsform wird obiges Verfahren an einem Fischöl mit nachfolgenden Charakteristika durchgeführt:

(a) 10 bis 35 Gew.-% w-3-langkettige mehrfach ungesättigte Fettsäuren, bevorzugt DHA, EPA und DPA;
(b) 15 bis 35 Gew.-% gesättigte Fettsäuren mit 14 bis 18 C-Atomen;
(c) 10 bis 15 Gew.-% $C_{18:1}$-Fettsäure;
(d) 7 bis 15 Gew.-% $C_{16:1}$-Fettsäure;
(e) DHA:EPA-Verhältnis von 0,5 bis 1,5.

BEISPIELE

Beispiel 1:

[0014] 20 kg raffinierten Fischöls mit einer in Tabelle 1.1 gezeigten Fettsäurezusammensetzung wurden mit 200 ppm TBHQ-Antioxidanz und 10 kg 50 mM Phosphatpuffer von pH 7 gemischt. Eine Suspension von 8 g Candida rugosa-Lipase in einer kleinen Menge Puffer wurde dann zugegeben und die Mischung unter Stickstoffatmosphäre bei 25°C kräftig gerührt. Nach 26 Stunden erreichte der Gehalt an freier Fettsäure (FFA) in der Reaktionsmischung 60%. Das Öl wurde 10 Minuten auf 90°C erhitzt, und man ließ die wäßrige Phase ab-

setzen und entfernte sie. Das Öl wurde zweimal mit 10 kg entgastem/demineralisiertem Wasser gewaschen und bei 100°C unter Vakuum getrocknet. Die FFA wurden von den partiellen Glyceriden durch Molekulardestillation abgetrennt, und die Fettsäurezusammensetzung jeder Fraktion ist in Tabelle 1.1 gezeigt. Das korrespondierende Glycerid und die FFA-Zusammensetzungen sind in Tabelle 1.2 gezeigt. 7,7 kg der wie oben beschrieben erhaltenen partiellen Glyceridfraktion wurde durch Mischen bei 105°C unter Vakuum mit 4%iger Bleicherde und 0,08% Zitronensäure 30 Minuten entfärbt, gefolgt von einer Filtration. Zu diesem Öl wurden 200 ppm TBHQ-Antioxidanz und eine gleiche Menge an entgastem/demineralisiertem Wasser zugegeben, gefolgt von 3%iger immobilisierter Rhizomucor miehei-Lipase, basierend auf dem Gewicht des Öls, zugegeben. Die Hydrolyse wurde für 3,5 Stunden bei 35°C unter Rühren durchgeführt. Die Lipase wurde durch 15-minütiges Erwärmen der Reaktionsmischung auf 90°C inaktiviert, und man ließ die wäßrige Phase absetzen und entfernte diese mit inaktivierter Lipase. Das partiell hydrolysierte Öl wurde zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen und nach Entfernen der wäßrigen Phase wurde unter Vakuum bei 100°C 0,5 Stunden getrocknet. Die Zusammensetzung des resultierenden Öls ist in Tabelle 1.2 gezeigt. Nach Abkühlen auf 55°C wurden 5% immobilisierte Rhizomucor miehei-Lipase, basierend auf dem Gewicht des Öls, zugegeben und ein Vakuum von etwa 50 mbar angelegt. Nach 24 Stunden hatte der Diglyceridgehalt auf 2,9% abgenommen und die Reaktion wurde durch Entfernen der Lipase durch Filtration gestoppt. Das Öl wurde raffiniert und die Fettsäure- und Glyceridzusammensetzung des Produkts ist in Tabelle 1.1 bzw. Tabelle 1.2 angegeben.

Tabelle 1.1 Fettsäurezusammensetzungen (Gew.-%)

	C14:0	C16:0	C16:1	C16:u	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C18:4
Fischöl	6,9	18,3	7,9	5,9	3,8	13,6	1,5	0,8	2,1
Glyceridfraktion	4,1	5,9	4,5	6,4	2,5	10,1	1,1	0,6	2,9
FFA-Fraktion	8,9	26,1	10,1	6,0	4,6	16,8	2,0	1,0	1,6
Produkt	5,3	6,1	5,0	9,3	2,3	9,2	1,5	0,6	3,6

	C20:0	C20:1	C20:5	C20:u	C22:0	C22:1	C22:5	C22:6	C22:u
Fischöl	0,2	1,6	15,9	2,3	0	1,3	2,4	12,3	1,4
Glyceridfraktion	0,3	1,8	20,2	3,4	0	2,0	4,5	25,7	2,5
FFA-Fraktion	0,2	1,3	12,3	2,0	0	0,9	0,9	2,4	1,1
Produkt	0,2	1,4	21,9	2,6	0,2	1,7	3,9	21,9	1,6

Tabelle 1.2 Glycerid- und FFA-Gehalt (Gew.-%)

	Triglycerid	Diglycerid	Monoglycerid	FFA
Glyceridfraktion	72,6	24,6	1,3	1,5
Partiell hydrolysierte Glyceridfraktion	43,6	25,1	4,8	26,5
Produkt	96,8	2,9	0,1	0,1

Beispiel 2:

[0015] Ein raffiniertes Fischölkonzentrat wurde aus raffiniertem Fischöl nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Fettsäurezusammensetzung des ursprünglichen Fischöls und das Konzentrat sind in Tabelle 2.1 gezeigt. Eine 10-g-Probe von jedem wurde in zur Raumluft offene Glasflaschen gegeben. Die Flaschen wurden 1 Woche bei 50°C, 2 Wochen bei 40°C, 3 Wochen bei 20°C und 4 Wochen bei 5°C gelagert. Eine Gruppe von 6 geübten Experten bewerteten die Qualität der Proben durch Riechen des Öls bei der Zeit 0 und nach der Lagerungsdauer. Jeder Experte ordnete der Probe eine Wertung auf einer Skala von 0 bis 6

zu. Eine Bewertung von 0 entspricht keinem feststellbaren Geruch, während eine Bewertung von 6 einen extrem starken Geruch bedeutet. Die Qualität der Proben wurde bei der Zeit 0 und am Ende der Lagerungsdauer bestimmt. Der Mittelwert der Bewertungen aller Experten ist in Tabelle 2.2 gezeigt. Tabelle 2.3 zeigt die Vorlieben der einzelnen Experten für jede Probe, d. h. die Zahl der Leute, die eine Vorliebe für eine Probe gegenüber den anderen hatten, oder die fanden, daß die Proben den gleichen Geruch haben. Die Proben wurden auch auf den Peroxidwert (PW) als ein Maß für die oxidative Beeinträchtigung analysiert. Ein höherer PW zeigt einen höheren Grad an Oxidation an. Die gemessenen PWs bei der Zeit 0 und nach der Lagerungsdauer sind in Tabelle 2.4 gezeigt.

Tabelle 2.1: Fettsäurezusammensetzung des ursprünglichen Fischöls und des Konzentrats (Gew.-%)

	C14 : 0	C16 : 0	C16 : 1	C16 : u	C18 : 0	C18 : 1	C18 : 2	C18 : 3	C18 : 4	C20 : 0	C20 : 1	C20 : 4	C20 : 5	C20 : u	C22 : 0	C22 : 1	C22 : 5	C22 : 6	C22 : u
Fischöl	6,4	15,6	8,0	5,9	3,4	15,1	1,4	1,0	2,2	0,2	1,5	1,2	16,2	1,1	0,1	1,1	2,5	13,2	1,9
Konzentrat	3,9	5,5	4,8	6,1	1,9	9,8	0,9	0,5	3,0	1,3	1,3	1,9	17,4	1,6	0,3	1,2	4,5	29,4	2,8

	epa + dpa + dha	C14:0+16 :0+18:0	C18:1	C16:1	dha:epa
Fischöl	31,9	25,4	15,1	8,0	0,8
Konzentrat	51,3	11,3	9,8	4,8	1,7

Tabelle 2.2: Durchschnittliche Geruchsbewertung für Fischöl und Konzentrat bei der Zeit 0 und nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Zeitspannen

		Durchschnittliche Geruchsbewertung	
Temperatur (°C)	Lagerungsdauer (Wochen)	Fischöl	Konzentrat
	0	0,9	1
50	1	2,9	2,9
40	2	2,8	3,4
20	3	2,7	2,7
5	4	2,3	2,1

Tabelle 2.3: Vorlieben einzelner Experten für Fischöl und Konzentrat oder keine Vorliebe bei der Zeit 0 und nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Zeitspannen

		Zahl der Experten, die eine Vorliebe hatten		
Temperatur (°C)	Lagerungsdauer (Wochen)	für Fischöl	keine	für Konzentrat
	0	1	4	1
50	1	2	2	2
40	2	4	1	0
20	3	0	4	1
5	4	1	3	1

Tabelle 2.4: Peroxidwerte (PW) für Fischöl und Konzentrat bei der Zeit 0 und nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Zeitspannen

		Peroxidwert (PW)	
Temperatur (°C)	Lagerungsdauer (Wochen)	Fischöl	Konzentrat
	0	1,8	0,8
50	1	13,3	8,2
40	2	12,2	7,6
20	3	8,5	2,4
5	4	3	1,2

Beispiel 3:

[0016] Ein partielles Glyceridkonzentrat wurde aus raffiniertem Fischöl durch Behandlung mit C. rugosa-Lipase entsprechend dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Dieses partielle Glyceridmaterial wurde unter Verwendung von SP392-Lipase partiell hydrolysiert, wie ebenfalls in Beispiel 1 beschrieben. Ein Teil dieses Materials wurde dann entsprechend dem Verfahren in Beispiel 1 erneut verestert. Die Fettsäurezusammensetzung und der FFA-Gehalt des partiell hydrolysierten Materials sind in Tabelle 3.1 gezeigt. Eine 10-g-Probe von jedem wurde in zur Raumluft offene Glasflaschen gegeben. Die Flaschen wurden 1 Woche bei 50°C, 2 Wochen bei 40°C, 3 Wochen bei 20°C und 4 Wochen bei 5°C gelagert. Eine Gruppe von 6 geübten Experten bewertete die Qualität der Proben durch Riechen des Öls bei der Zeit 0 und nach der Lagerungsdauer. Jeder Experte ordnete der Probe eine Wertung auf einer Skala von 0 bis 6 zu. Eine Bewertung von 0 entspricht keinem feststellbaren Geruch, während eine Bewertung von 6 einen extrem starken Geruch bedeutet. Die Qualität der Proben wurde bei der Zeit 0 und am Ende der Lagerungsdauer bestimmt. Der Mittelwert der Bewertungen aller Experten ist in Tabelle 3.2 gezeigt. Tabelle 3.3 zeigt die Vorlieben der einzelnen Experten für jede Probe, d. h. die Zahl der Leute, die eine Vorliebe für eine Probe gegenüber den anderen hatten, oder

die fanden, daß die Proben den gleichen Geruch haben. Die Proben wurden auch auf den Peroxidwert (PW) als ein Maß für die oxidative Beeinträchtigung analysiert. Ein höherer PW zeigt einen höheren Grad an Oxidation an. Die gemessenen PWs bei der Zeit 0 und nach der Lagerungsdauer sind in Tabelle 3.4 gezeigt.

Tabelle 3.1: Fettsäurezusammensetzung und freier Fettsäuregehalt (FFA) des partiell hydrolysierten Konzentrats und des erneut veresterten Konzentrats (Gew.-%)

	C14 : 0	C16 : 0	C16 : 1	C16 : u	C18 : 0	C18 : 1	C18 : 2	C18 : 3	C18 : 4	C20 : 0	C20 : 1	C20 : 4	C20 : 5	C20 : u	C22 : 0	C2 2 : 1	C22 : 5	C22 : 6	C22 : u
hydrolysiert	3,8	5,6	4,5	6,6	1,9	9,7	1,0	0,6	3,1	1,6	1,5	1,9	17,2	1,1	0,2	1,2	4,5	30,1	2,4
erneut verestert	3,7	5,7	4,5	6,4	1,9	9,8	1,1	0,6	3,0	1,6	1,3	1,9	17,1	1,2	0,3	1,3	4,5	30,2	2,5
	epa + dpa + dha		C14:0+16 :0+18:0		C18:1		C16:1		dha:epa										
hydrolysiert		51,8		11,3		9,7		4,5		1,8									
erneut verestert		51,8		11,3		9,8		4,5		1,8									
	FFA-Gehalt																		
hydrolysiert		20,0																	
erneut verestert		3,9																	

Tabelle 3.2: Durchschnittliche Geruchsbewertung für partiell hydrolysiertes Konzentrat und erneut verestertes Konzentrat bei der Zeit 0 und nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Zeitspannen

		Durchschnittliche Geruchsbewertung	
Temperatur (°C)	Lagerungsdauer (Wochen)	hydrolysiert	erneut verestert
	0	4,4	4,5
50	1	4,7	4,9
40	2	4,7	4,8
20	3	5,8	4,9
5	4	5,0	4,6

Tabelle 3.3: Vorlieben von einzelnen Experten für partiell hydrolysiertes Konzentrat, erneut verestertes Konzentrat, oder keine Vorliebe bei der Zeit 0 und nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Zeitspannen

		Zahl der Experten, die eine Vorliebe hatten		
Temperatur (°C)	Lagerungsdauer (Wochen)	für hydrolysiertes	keines	für erneut verestertes
	0	2	3	1
50	1	1	4	1
40	2	2	3	0
20	3	0	1	5
5	4	0	1	4

Tabelle 3.4: Peroxidwerte (PW) für partiell hydrolysiertes Konzentrat und erneut verestertes Konzentrat bei der Zeit 0 und nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Zeitspannen

		Peroxidwert (PW)	
Temperatur (°C)	Lagerungsdauer (Wochen)	hydrolysiert	erneut verestert
	0	2,9	2,1
50	1	1,5	4,5
40	2	1,4	5,1
20	3	5,6	5,6
5	4	5,9	3,7

Beispiel 4:

[0017] Ein raffiniertes Fischölkonzentrat wurde aus raffiniertem Fischöl entsprechend dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Ein hochgradig gesättigtes Konzentrat wurde durch Auflösen von zwei Teilen Dynasan (vollständig gehärtetes Sojabohnenöl) in 9 Teilen des Fischölkonzentrats bei 80°C während 15 Minuten hergestellt. Das Konzentrat ohne Dynasan wurde ebenfalls 15 Minuten auf 80°C erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Konzentrat flüssig und vollständig klar, aber das hochgradig gesättigte Konzentrat bildete einen opaken Feststoff. Die Fettsäurezusammensetzung des Konzentrats und das hochgradig gesättigte Konzentrat sind in Tabelle 4.1 gezeigt. Eine 10-g-Probe von jedem wurde in zur Raumluft offene Glasflaschen gegeben. Die Flaschen wurden 1 Woche bei 50°C, 2 Wochen bei 40°C, 3 Wochen bei 20°C und 4 Wochen bei 5°C gelagert. Eine Gruppe von 6 geübten Experten bewertete die Qualität der Proben durch Riechen des Öls bei der Zeit 0 und nach der Lagerungsdauer. Jeder Experte ordnete der Probe eine Wertung auf einer Skala von 0 bis 6 zu. Eine Bewertung von 0 entspricht keinem feststellbaren Geruch, während eine Bewertung von 6 einen extrem starken Geruch bedeutet. Die Qualität der Proben wurde bei der Zeit 0 und am Ende der Lagerungsdauer bestimmt. Der Mittelwert der Bewertungen aller Experten ist in Tabelle 4.2 gezeigt. Tabelle 4.3 zeigt die Vorlieben der einzelnen Experten für jede Probe, d. h. die Zahl der Leute, die eine Vorliebe für eine Probe gegenüber den anderen hatten, oder die fanden, daß die Proben den gleichen Geruch haben. Die Proben wurden auch auf den Peroxidwert (PW) als ein Maß für die oxidative Beeinträchtigung analysiert. Ein höherer PW zeigt einen höheren Grad an Oxidation an. Die gemessenen PWs bei der Zeit 0 und nach der Lagerungsdauer sind in Tabelle 4.4 gezeigt.

Tabelle 4.1: Fettsäurezusammensetzung des Konzentrats und des hochgradig gesättigten Konzentrats (Gew.-%)

	C14 : 0	C16 : 0	C16 : 1	C16 : u	C18 : 0	C18 : 1	C18 : 2	C18 : 3	C18 : 4	C20 : 0	C20 : 1	C20 : 4	C20 : 5	C20 : u	C22 : 0	C22 : 1	C22 : 5	C22 : 6	C22 : u
Konzentrat	3,9	5,5	4,8	6,1	1,9	9,8	0,9	0,5	3,0	1,3	1,3	1,9	17,4	1,6	0,3	1,2	4,5	29,4	1,9
Hohe Sättigung	3,4	4,7	4,4	4,6	21,4	8,1	0,8	0,4	2,4	0,2	1,2	1,7	14,0	0,6	0,0	1,3	3,5	23,3	2,0

	epa + dpa + dha	C14:0+16:0+18:0	C18:1	C16:1	dha:epa								
Konzentrat	51,3	11,3	9,8	4,8	1,7								
Hohe Sättigung	40,8	29,5	8,1	4,4	1,7								

DE 696 12 011 T3 2010.02.18

Tabelle 4.2: Durchschnittliche Geruchsbewertung für Konzentrat und hochgradig gesättigtes Konzentrat bei der Zeit 0 und nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Zeitspannen

		Durchschnittliche Geruchsbewertung	
Temperatur (°C)	Lagerungsdauer (Wochen)	Konzentrat	Hochgradig gesättigtes Konzentrat
	0	1,6	1,6
50	1	2,9	2,5
40	2	2,9	2,9
20	3	2,7	2,9
5	4	2,3	2,3

Tabelle 4.3: Vorlieben von einzelnen Experten für ein Konzentrat und ein hochgradig gesättigtes Konzentrat bei der Zeit 0 und nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Zeitspannen

		Zahl der Experten, die eine Vorliebe hatten		
Temperatur (°C)	Lagerungsdauer (Wochen)	für Konzentrat	keines	für hochgradig gesättigtes Konzentrat
	0	1	2	3
50	1	1	1	4
40	2	1	3	1
20	3	1	4	0
5	4	1	3	1

Tabelle 4.4: Peroxidwerte (PW) für Konzentrat und hochgradig gesättigtes Konzentrat bei der Zeit 0 und nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Zeitspannen

		Peroxidwert (PW)	
Temperatur (°C)	Lagerungsdauer (Wochen)	Konzentrat	hochgradig gesättigtes Konzentrat
	0	1,1	1,2
50	1	8,6	3,9
40	2	9,9	4,3
20	3	3	3,2
5	4	1,5	1,9

Patentansprüche

1. Fischölkonzentrat, umfassend Glyceride mit:
(i) mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 55 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 42 bis 52 Gew.-%, von w-3-langkettigen mehrfach ungesättigten Fettsäuren, umfassend mindestens DHA und EPA (d. h.: $C_{22:6}$ bzw. $C_{20:5}$) und bevorzugt auch DPA (d. h.: $C_{22:5}$);
(ii) weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 18 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, der gesamten gesättigten Fettsäure mit 14 bis 18 C-Atomen;
(iii) weniger als 15 Gew.-%, bevorzugt < 12 Gew.-%, von $C_{18:1}$-Fettsäure;
(iv) weniger als 12 Gew.-%, bevorzugt < 7 Gew.-% von $C_{16:1}$-Fettsäure;
(v) wobei DHA und EPA in einem Gewichtsverhältnis von 0,5 bis 3,0, bevorzugt 0,7 bis 2,0, vorliegen;
(vi) und worin das Gewichtsverhältnis Triglyceride zu Diglyceride 3 bis 50 ist.

2. Fischölkonzentrat nach Anspruch 1, worin das Konzentrat Triglyceride und Diglyceride in einem Gewichtsverhältnis von 10 bis 35 umfaßt.

3. Mischungen von Triglyceriden, umfassend:

0,3 bis 95 Gew.-%	des Konzentrats nach Anspruch 1 oder 2 und
99,7 bis 5 Gew.-%	eines komplementären Fetts mit einem Festfettindex bei 10 EC (N_{10}), der entweder mindestens 5% mehr oder mindestens 5% weniger als der N_{10} des Konzentrats nach Anspruch 1 oder 2 beträgt.

4. Mischungen von Triglyceriden nach Anspruch 3, umfassend 2 bis 80 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-%, des Konzentrats nach Anspruch 1 oder 2, und 98 bis 20 Gew.-%, insbesondere 95 bis 60 Gew.-%, des komplementären Fetts.

5. Mischungen nach den Ansprüchen 3 bis 4, worin das komplementäre Fett einen Festfettgehalt (NMR-Puls; nicht stabilisiert) bei 20°C von mehr als 15, bevorzugt mehr als 20 aufweist.

6. Mischungen nach den Ansprüchen 3 bis 5, worin das komplementäre Fett ausgewählt ist aus Kakaobutter-Äquivalenten, Kakaobutter, Palmöl oder Fraktionen hiervon, Palmkernöl oder Fraktionen hiervon, umgeesterten Mischungen obiger Fette oder Fraktionen oder gehärteter Komponenten hiervon, oder von flüssigem Öl, wie Sonnenblumenöl, oleinreichem Sonnenblumenöl, Fischöl, Sojabohnenöl, Rapsöl, Baumwollöl, Saffloröl, oleinreichem Safflorөl, Maisöl oder MCT-Ölen, gehärteten flüssigen Ölen oder Fraktionen hiervon, oder Mischungen eines oder mehrerer der erwähnten Fette oder Öle.

7. Mischungen nach den Ansprüchen 3 bis 6, worin die Mischung einen Festfettgehalt (NMR-Puls; nicht stabilisiert) bei 5°C von 0 bis 85, bevorzugt 10 bis 70, insbesondere bevorzugt 20 bis 60, und bei 35°C < 30, bevorzugt < 20, insbesondere bevorzugt < 5, zeigt.

8. Triglyceridzusammensetzungen oder diese enthaltende Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 7, worin die Zusammensetzungen oder Mischungen eine wirksame Menge eines Oxidationsstabilisators enthalten, ausgewählt aus der aus natürlichen oder synthetischen Tocopherolen, Propylgallat, TBHQ, BHT, BHA, Radi-

kalfängern, Enzymen mit Antioxidanz-Eigenschaften und Ascorbylestern von Fettsäuren bestehenden Gruppe.

9. Nahrungsmittelprodukte, umfassend eine Fettphase, wie Aufstriche, Margarine, Rahmersatz, Babynahrung, Schokolade, Konfekt, Backprodukte, Soßen, Eiscremen, Eiscreme-Überzüge, Käse, Suppen, Mayonnaise, Dressings, enterale oder parenterale Produkte, worin die Fettphase ein Konzentrat oder eine Mischung nach den Ansprüchen 1 bis 8 enthält.

10. Kapseln, umfassend eine Füllung, eingekapselt in eine essbare Beschichtung, worin die Füllung aus dem Konzentrat nach dem Anspruch 1 oder 2 oder aus den Mischungen nach den Ansprüchen 3 bis 8 besteht.

11. Verfahren zur Herstellung eines Fischölkonzentrats mit der Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 oder 2, worin
(i) ein raffiniertes Fischöl einer enzymatischen Hydrolyse oder Alkoholyse, bevorzugt unter Verwendung von Cand. Rugosa oder Geotrichum Candidum, unterzogen wird;
(ii) das Produkt von (i) einer Behandlung zum Entfernen der freien Fettsäuren oder ihrer Alkylester unterzogen wird;
(iii) das Produkt von (ii) einer enzymatischen Hydrolyse, insbesondere unter Verwendung einer 1,3-selektiven Lipase oder einer Lipase mit einer Spezifität für Mono- und Diglyceride, unterzogen wird;
(iv) das Produkt von (iii) zur Entfernung von Glycerol gewaschen und getrocknet wird;
(v) woraufhin das Produkt von (iv) erneut verestert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, worin die Hydrolyse nach Schritt (i) bis zu einem Hydrolysegrad von 50 bis 80% durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11, worin die enzymatische Hydrolyse nach Schritt (iii) bis zu einem Gehalt an freien Fettsäuren durchgeführt wird, der zumindest ausreicht, alle verbliebenen partiellen Glyceride in der Reaktionsmischung erneut zu verestern.

14. Verfahren nach Anspruch 11, worin Schritt (v) als eine gerichtete oder ungerichtete enzymatische Veresterung durchgeführt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 11, worin Schritt (v) als eine gerichtete oder ungerichtete chemische Veresterung durchgeführt wird.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 11 bis 15, worin in Schritt (i) von Anspruch 11 ein Fischöl eingesetzt wird, mit:
(a) 10 bis 35 Gew.-% w-3-langkettiger mehrfach ungesättigte Fettsäuren, bevorzugt DHA, EPA und DPA;
(b) 15 bis 35 Gew.-% gesättigte Fettsäuren mit 14 bis 18 C-Atomen;
(c) 10 bis 15 Gew.-% $C_{18:1}$-Fettsäure;
(d) 7 bis 15 Gew.-% $C_{16:1}$-Fettsäure;
(e) einem DHA:EPA-Verhältnis von 0,5 bis 1,5.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen