



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4344/82

(51) Int.Cl.⁵ A 23 L 1/0522

(22) Indleveringsdag: 30 sep 1982

(41) Alm. tilgængelig: 02 apr 1983

(44) Fremlagt: 22 apr 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 01 okt 1981 US 307550 01 okt 1981 US 307551

(71) Ansøger: *CPC International Inc.; PO Box 8000; International Plaza; Englewood Cliffs; New Jersey 07632, US

(72) Opfinder: Wayne E. *Dudacek; US, Henry F. *Zobel; US, David A. *Kochan; US

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af i varmt vand dispergerbare stivelse/overfladeaktivt middel-produkter

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 0020096
DE off.g.skrift nr. 2305864

(57) Sammendrag:

4344-82

Et i varmt vand dispergerbart stivelse/overfladeaktivt middel-produkt fremstilles ved, at en blanding af granuleret stivelse og mindst ca. 0,25%, beregnet på stivelsens vægt, af et overfladeaktivt middel indeholdende en fedtsyredel underkastes varme/fugtighedsbehandling. Varme/fugtigheds-behandlingen udføres ved et fugtighedsindhold på fra omkring 10 til omkring 40% af totalvægten ved en temperatur på fra omkring 50 til omkring 120 °C.

Syrestabile fødevarerfortykkelsesmidler fremstilles ved blanding af stivelse/overfladeaktivt middel-produktet med en eller flere naturgummier i en mængde på fra omkring 0,5 til omkring 10% af totalvægten.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af i varmt vand dispergerbare stivelse/overfladeaktivt middelprodukter, herunder syrestabile og fryse/optøningsstabile fødevarefortykkelsesmidler.

5

Opfindelsens baggrund

Stivelser har udbredt anvendelse i fødevarer som fortykkelser- eller konsistensmidler. De er enestående blandt carbonhydrater ved at forekomme som adskilte granuler. Inden for vore dages fødevareforarbejdning og oplagring må granulær stivelses egenskaber imidlertid modificeres til at kunne modstå visse varme-, syre- og fryse/optønings-betingelser.

15

Når granulær stivelse opvarmes i overskud af vand til over gelatineringstemperaturen, undergår den hydratisering og gelatinerer under dannelsen af en viskøs solubilisert pasta. I praksis kræver stivelsegranuler dispersion i koldt vand før kogning ved anvendelsestidspunktet.

20

For nylig er der blevet udviklet forgelatinerede stivelsesprodukter, som giver rekonstituerede pastaer, når de blandes med varmt eller koldt vand. Stivelseproducenterne gelatinerer den granulerede stivelse og dehydratiserer derpå den gelatinerede stivelse ved sådan teknik som valsetørring eller sprøjtetørring og lignende. Uheldigvis dispergeres det tørrede forgelatinerede stivelseprodukt ikke let i varmt vand, og der dannes agglomererede masser, som giver klumpede pastaer med uensartede pastaviskositeter.

25

30

Der er blevet gjort forsøg på at overvinde dispergerbarhedsproblemet ved inkludering af overfladeaktive midler i tørret forgelatineret stivelse, og der blev opnået noget forbedrede dispergerbarheder som eksemplificeret i US patentskrifterne nr. 3 537 893, 3 582 350, 3 443 990 og

35

4 260 642. Virkningen af overfladeaktive midler på stivelsespastaer er også beskrevet af E.M. Osman i Starch: Chemistry & Technology, Vol. II, Chapter VII, side 189-191; Whistler & Pascal Eds., Academic Press, N.Y. (1967).

5

Fritstrømmende, agglomererede, varme/fugtighedsbehandlede stivelseprodukter er blevet udviklet og anvendt i fødevarer, som vist i GB patentskrift nr. 1 479 515, US patentskrifterne nr. 3 391 003, 3 578 497 og 4 013 799, og
10 DE patentskrifterne nr. 619 984, 629 798, 725 967 og 739 632.

Betegnelsen "varme/fugtigheds-behandlet stivelse" er velkendt inden for faget og anvendes almindeligvis til at
15 betegne en stivelse, som er blevet underkastet en varmebehandling under kontrollerede fugtighedsbetingelser, nemlig sådanne betingelser, at stivelsen hverken undergår gelatinering (dvs. ikke udviser væsentligt tab af dobbeltbrydning) eller dextrinering som omtalt af Louis Sair
20 i Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol., IV, side 283-285, R.J. Whistler, Ed., Academic Press, N.Y. (1964) og af E.M Osman i Starch: Chemistry & Technology, Vol. II, Chap. VII, side 179-181, Whistler & Pascal, Eds., Academic Press New York (1967). Hvis varme/fugtigheds-be
25 handlede stivelser anvendes i varmtvandsdispergerbare fødevarer, resulterer dispergering af blandingen i kogende vand ikke desto mindre i dannelse af klumper og agglomererede eller overtrukne masser ved overfladegelatinering, hvorved der dannes en overtræksbarriere på stivelsen, som
30 forhindrer yderligere hydratisering.

Der er derfor ønske om et i varmt eller kogende vand dispergerbart stivelseprodukt, som vedblivende giver en ensartet pasta uden klumper eller agglomererede masser. Et i
35 varmt eller kogende vand dispergerbart stivelsefortykkelsesmiddel er særligt ønskeligt til fødevarerprodukter fremstillet i hjemmet, således at forbrugeren ikke

er nødt til at følge de omstændelige kogningsprocedurer, som ofte er forbundet med de tilgængelige stivelseholdige saucer og dyppelser. Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes et forbedret kompleks af stivelse og overfladeaktivt middel, der vedblivende giver fuldstændig dispergerbarhed i varmt eller kogende vand.

Kombinationen af stivelse og gummier eller stivelse, gummier og emulgeringsmidler er almindeligt kendt (se US patentskrifterne nr. 3 917 875, 4 081 566, 4 081 576, 4 105 461, 4 119 564, 4 120 986, 4 140 808 og 4 192 900). Gummierne anvendes som fortykkelsesmidler eller stabilisatorer i disse sammensætninger. Ikke desto mindre foretrækkes det til fødevarerensammensætninger at anvende så meget stivelse som muligt i disse produkter på grund af gummiers høje pris. Arten og anvendelsen af gummier er nærmere beskrevet i Industrial Gums: Polysaccharides and their Derivatives, Roy L. Whistler Ed., Academic Press. New York (1959).

Der er til brug i dåsefødevarerprodukter er der blevet udviklet stivelsederivater, som kræver forsinket gelatinering og modstandsevne over for varme, såsom i legerede grøntsager, og til brug i sure fødevarer-systemer, såsom tærtefyld, salatdressing og lignende. På grund af de strenge syre- og/eller varmebetingelser, de ville komme ud for, blev stivelseprodukterne tværbundet og kemisk derivatiseret til dannelsen af stivelseestere og stivelseethere, som var modstandsdygtige over for disse betingelser som angivet i US patentskrifterne nr. 3 238 193, 3 376 287, 3 422 088, 3 699 095, 3 555 009, 3 553 195, 3 751 410, 3 804 828 og 3 832 342. Disse produkter er dyre og kræver vanskelige fremstillingsprocedurer.

DE-A- 2 305 864 angiver en fremgangsmåde til fremstilling af et modificeret stivelseprodukt, hvorved en hvilken som helst stivelse kombineres med en polær forbindelse og et

lipofilt stof. Denne fremgangsmåde anvendes til at fikse-
re aroma, smagsgivende eller farvende materiale til sti-
velse.

- 5 EP-A1- 20096 angiver en xanthangummi-modificeret stivelse
fremstillet ud fra en blanding af xanthangummi og
prægelatineret stivelse.

10 Det er meget ønskeligt at få et stivelsebaseret produkt,
som er egnet til brug som fødevarefortykkelsesmiddel i
dåsefødevareprodukter og sure fødevaresystemer, og som er
både syrestabilt og varmestabilt. Det er også ønskeligt,
hvis stivelseproduktet samtidigt har fryse/optøningssta-
15 bilitet. Det ville være mest ønskeligt, hvis det stivel-
sebaserede fødevareprodukt med disse egenskaber kunne
fremstilles ved en simpel procedure, som ikke kræver dyr
og omstændelig kemisk derivatisering af stivelse. Ifølge
opfindelsen tilvejebringes et stivelse/overfladeaktivt
20 middel/gummi-produkt, som har disse ønskede egenskaber,
ved en simpel fysisk-kemisk proces.

Sammenfatning af opfindelsen

25 Fremgangsmåde ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at
en stivelsekomponent omfattende granulær tapiocastivelse
kombineres med mindst ca. 0,25 %, beregnet på stivelsens
vægt, af et overfladeaktivt middel indeholdende en fedt-
syredel og tilstrækkeligt vand til at give et fugtig-
hedsindhold på 10-40 % af totalvægten til dannelse af en
30 halvfugtig blanding af granulær stivelse og overfla-
deaktivt middel, og denne blanding varmebehandles ved en
temperatur på 50-120 °C til dannelse af et varme/fug-
tigheds-behandlet stivelse/overfladeaktivt middel-pro-
dukt. Til fremstilling af et syrestabilt produkt præpare-
35 res denne blanding af stivelse og overfladeaktivt middel
derpå yderligere ved blanding af stivelse/overfladeaktivt
middel-komplekset med 0,5-10 % beregnet på totalvægten,

af en eller flere gummier valgt blandt xanthan, guar, johannesbrød, alginat, carrageenan, ghatti og karaya til opnåelse af det nævnte syrestabile stivelsebaserede fødevarefortykkelsesprodukt.

5

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås et varme/fugtighedsbehandlet stivelse/overfladeaktivt middel-produkt, som har en dispergerbarhed i varmt vand på fra omkring 60 til omkring 100 % og højere relativ pastadannelsestemperatur end den granulære stivelse, hvorfra den er afledt.

10

Desuden kan det i varmt vand dispergerbare varme/fugtighedsbehandlede stivelse/overfladeaktivt middel-kompleks, fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, dispergeres direkte i varmt eller kogende vand og koges til dannelse af en pasta eller sauce.

15

Detailbeskrivelse

20

I overensstemmelse med opfindelsen underkastes en blanding af granulær tapiocastivelse og et overfladeaktivt middel en varme/fugtighedsbehandling, hvorved der dannes et i det væsentlige granulært kompleks af stivelse og overfladeaktivt middel. Dette stivelse/overfladeaktivt middel-kompleks blandes derpå med en gummi til dannelse af et stivelsebaseret produkt med udmærket viskositetsstabilitet i sure systemer til fødevarer.

25

Varme/fugtighedsbehandlingen gennemføres ved at underkaste en blanding af stivelse og overfladeaktivt middel en varmebehandling under kontrollerede fugtighedsbetingelser, således at stivelsen ikke undergår væsentlig gelatinering eller tab af dobbeltbrydning og ikke dextrineres. Den varme/fugtighedsbehandlede blanding tørres eventuelt derefter.

30
35

- Det stivelsebaserede fødevarefortykkelsesprodukt, som fremstilles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, omfatter et kompleks af stivelse og overfladeaktivt middel i blanding med en gummi, og det har en forøget gelatinerings-
5 ringstemperatur, forbedret pastastabilitet under forskydning og en reduceret tendens til retrogradering selv i et surt system. Når stivelsen er tapiocastivelse, har produktet også udmærket fryse/optønings-stabilitet. Dette produkt er beregnet til brug i sådanne fødevareprodukter
10 som saucer, dyppelser, suppeblandinger, melprodukter og forskellige stivelseholdige fødevareblandinger, som dispergeres i varmt eller kogende vand og koges til præparering af fødestoffet til indtagelse.
- 15 Det har nu vist sig, at det varme/fugtighedsbehandlede kompleks af stivelse og overfladeaktivt middel har forbedret dispergerbarhed i varmt vand sammenlignet med varme/fugtighedsbehandlet stivelse. Endvidere er det dispergerbare stivelseprodukt, som fremstilles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, yderligere ejendommeligt ved at
20 have en forøget gelatineringsstemperatur, forbedret pasta-stabilitet under forskydning og en reduceret tendens til retrogradering.
- 25 Retrogradering er det fænomen, hvorved gelatineret stivelsemolekyler progressivt reassocieres, indtil der dannes et fint mikrokrySTALLINSK bundfald. Retrograderingsprocessen kan fremskyndes ved afkøling af en varm stivelsepasta. Retrograderingsprocessen finder sted selv i den
30 faste tilstand, f.eks. når kage eller brød bliver gammelt. Retrogradering bestemmes ved måling af Brookfield-viskositeten af pastaen umiddelbart efter pastadannelsen og derpå bestemme viskositeten ved stuetemperatur igen efter 3 og 24 timer. Jo mindre viskositetsændring under
35 intervallerne på 3 timer og 24 timer, jo mindre er retrograderingsgraden.

Ifølge opfindelsen må granulær stivelse først blandes med et overfladeaktivt middel, såsom et fødevareemulgeringsmiddel. Emulgeringsmidlet kan være et glycerid, fortrinsvis et mono- eller diglycerid af en fedtsyre. Eksempler
5 på mest foretrukne overfladeaktive midler til opfindelsens formål er glycerolmonostearat og natriumstea-royllactylat. Andre egnede emulgeringsmidler indeholdende en fedtsyredel er acceptable ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, såsom palmitin- eller stearinfedtsyrer, D-
10 glucose-3-stearat, methyl- α -D-glucosid-6-stearat, saccharosemonostearat, sorbitantetrastearat, stearyl-2-lactylat og alkalimetalsalte deraf, natriumstea-roylfumarat og lignende. Eksempler på stivelser, der er egnede ifølge opfindelsen er majs-, tapioca-, hvede-, kartoffel-, ris-,
15 sago-, kornsorghum- og voksmajsstivelse. Til en tykkere pasta foretrækkes tapioca- eller kartoffelstivelse.

Ved kombineringen af det overfladeaktive middel med den granulære stivelse, blandes det overfladeaktive middel
20 direkte med stivelsen ved hjælp af egnede midler, såsom en blander eller dejblander. Fortrinsvis dispergeres det overfladeaktive middel i det vand, der anvendes til at indstille fugtighedsniveauet, og sprøjtes på den granulære stivelse under blanding for at sikre ensartethed.
25 For yderligere at sikre et ensartet fugtighedsniveau kan blandingen af stivelse, overfladeaktivt middel og vand ækvilibreres før varmebehandlingen.

Fugtighedsindholdet af den ækvilibrerede blanding af stivelse, overfladeaktivt middel og vand kan variere fra 10
30 til 40 % af stivelsens vægt. Blandingens indhold af overfladeaktivt middel er mindst 0,25 %, kan være 0,25-5 % af stivelsens vægt, og er fortrinsvis 0,25-1 % af stivelsens vægt med henblik på forbedret dispergerbarhed i varmt vand. Indholdet af overfladeaktivt middel må være mindst
35 0,50 % af stivelsens vægt, hvis man ønsker at opnå 100 % dispergerbarhed i varmt vand.

Den ækvilibrerede blanding af stivelse, overfladeaktivt middel og vand må derpå varmebehandles ved enhver af flere fremgangsmåder, som giver ensartet varmeoverførsel uden at skabe varmepletter i blandingen. Fortrinsvis finder varmebehandlingen sted i en lukket beholder, således at fugtighed kan holdes ved et konstant niveau til en kontrolleret kontinuerlig produktion af det varme/fugtigheds-behandlede stivelse/overfladeaktive middel-produkt ved en temperatur på 50-120 °C. Ved temperaturer over ca. 120 °C begynder uønskede nedbrydnings- og dextrineringsreaktioner at ødelægge stivelsens fortykkende evne. Fortrinsvis er temperaturen under varmebehandlingen 60-90 °C i 3-16 timer.

Anvendelsen af betingelser, som f.eks. 35 % fugtighed og 90 °C i 16 timer, resulterer i en reduceret pastaviskositet hos slutproduktet, selv om produktdispergerbarheden gør produktet acceptabelt til anvendelser, hvor mindre viskose stivelseprodukter er acceptable. Variationer i fugtighed, temperatur og tid inden for de her angivne områder kan foretages af fagfolk afhængigt af de ønskede egenskaber hos slutproduktet.

Efter varme/fugtigheds-behandlingen af blandingen af stivelse, overfladeaktivt middel og vand, kan produktet tørres ved konventionelle metoder til et fugtighedsindhold på 5-15 % af totalvægten under anvendelse af betingelser, som minimerer yderligere varmebehandling. Forskellige tørringsprocedurer kan anvendes, såsom tørring ved stuetemperatur, tørring i ovn med tvunget luftskifte, mikrobølgetørring eller frysetørring. Formålet med tørring er at opnå det endelige tørrede produkt til brug, som fortrinsvis har et rumækvilibreret tørstofindhold på omkring 90 %.

Som et eventuelt trin kan det tørrede stivelse/overfladeaktivt middel-produkt formales ved hjælp af egnede

midler til dannelse af en ønsket partikelstørrelse. En partikelstørrelse på mindre end ca. 250 μm foretrækkes af hensyn til ensartetheden af det tørrede stivelse/overfladeaktivt middel-produkt.

5

Selv om det tørrede varme/fugtighedsbehandlede stivelse/overfladeaktivt middel-produkt let dispergeres i varmt eller kogende vand og giver en pasta efter kogning, sker dets dispergering i koldt vand uden gelatinering, da produktet stadig er i hovedsagen granulært. Stivelse/overfladeaktivt middel-produktets gelatineringstemperatur er højere end såvel nativ granulær stivelse eller varme/fugtighedsbehandlet stivelse uden overfladeaktivt middel. F.eks. fandtes den relative pastadannelsestemperatur for nativ tapiocastivelse at være omkring 68 °C. Varme/fugtighedsbehandling af den samme tapiocastivelse ved 27,5 % fugtighed ved 90 °C i 7 timer resulterede i en relativ pastadannelsestemperatur på omkring 68 °C. Varme/fugtighedsbehandling af den samme tapiocastivelse i nærvær af 0,5 vægt-% monoglycerid ved 27,5 % fugtighed ved 90 °C i 7 timer resulterede i en relativ pastadannelsestemperatur på 80-85 °C.

Dispergerbarheden i varmt vand bestemmes ved varmtvands-dispergerbarhedsprøvningen, hvorved 5,00 g (tørvægtbasis) af det tørrede varme/fugtighedsbehandlede stivelse/overfladeaktivt middel-produkt anbringes i et isoleret, højt og smalt 200 ml bægerglas, og der tilsættes 100 ml kogende destilleret vand. Efter blanding i 15 sekunder får prøven lov at stå i et minut. Eventuelle agglomererede partikler fjernes derpå ved vaskning på en 840 μm sigte. Det agglomererede materiale tørres i 4 timer ved 120 °C og 13,3 kPa. Varmtvandsdispergerbarhed udtrykkes som procent af ikke-agglomereret materiale, der passerer igennem sigten. Således betyder en varmtvandsdispergerbarhed på 100 %, at alt materialet passerede igennem sigten, og angiver derfor udmærket dispergerbarhed. De foretrukne pro-

35

dukter ifølge opfindelsen har en varmtvandsdispergerbarhed på mere end ca. 60 % og mest fortrinsvis en varmtvandsdispergerbarhed på eller nær ved 100 %.

5 De tørrede varme/fugtighedsbehandlede stivelse/overfladeaktivt middel-produkter ifølge opfindelsen blev også karakteriseret ved bestemmelse af deres viskositetsprofil under anvendelse af et Visco/Amylo/Graph Viscosimeter (fremstillet af C.W. Brabender Instruments Inc.,
10 Hackensack, N.J.). Ved denne procedure dispergeres 35 g (tørvægt) stivelse i 500 ml koldt vand med ukontrolleret opvarmning til 50 °C og opvarmes med en konstant hastighed på 1,5 °C pr. minut mellem 50 og 95 °C. Den relative pastadannelsestemperatur er den temperatur, hvorved man
15 først når halvdelen af maximumviskositeten, som optegnet på kurven. Efter at være nået til 95 °C holdes pastaen i 30 minutter og afkøles derpå fra 95-50 °C med 1,5 °C pr. minut. Pastaen holdes ved 50 °C i 30 minutter. Viskositeten optegnes i Brabender-enheder under anvendelse af
20 700 cmg patronen. Den endelige Brabender-pasta blev målt for Brookfield-viskositet umiddelbart efter fuldførelsen af de 30 minutters holdeperiode og målt igen efter henholdsvis 3 timer og 24 timer ved 25 °C med et LVF Model Brookfield Vicometer (fremstillet af Brookfield
25 Engineering Labs Inc., Stoughton, Mass.) under anvendelse af en spindel nr. 4 ved 6 omdr./min. Resultaterne af disse prøvninger bekræfter den forøgede gelatineringstemperatur, forbedrede pastaviskositetsstabilitet under forskydning og reducerede tendens til retrogradering for det
30 varme/fugtighedsbehandlede stivelse/overfladeaktivt middel-produkt ifølge opfindelsen.

Det antages, at tilstedeværelsen af det overfladeaktive middel under varme/fugtighedsbehandlingen muliggør en
35 kompleksdannelse i den delvis opkvældede stivelsematrix med ligekædede dele af stivelsemolekylerne. Det resulterende enestående produkt har bedre dispergerbarhed i

varmt vand end det hidtil har kunnet opnås for varme/fugtighedsbehandlet stivelse alene eller for en blanding af overfladeaktivt middel og varme/fugtighedsbehandlet stivelse. Det antages yderligere, at dannelsen af det varme/fugtighedsbehandlede stivelse/overfladeaktivt middel-kompleks ifølge opfindelsen skyldes det begrænsede fugtighedsmiljø, hvorved de tilstedeværende kontrollerede mængder af vand tillader kompleksdannelse under betingelser, hvorved stivelsen forbliver i ugelatineret tilstand.

Efter varme/fugtigheds-behandlingen blandes komplekset af stivelse og overfladeaktivt middel med en gummi til dannelsen af et syrestabilt fødevarefortykkelsesmiddel. Det anvendte indhold af gummi er fra omkring 0,5 til omkring 10 % af totalvægten. Fortrinsvis skal indholdet af gummi være over ca. 1 % af totalvægten for at opnå acceptabel fryse/optøningsstabilitet. Fortrinsvis tørres stivelse/overfladeaktivt middel-komplekset til et fugtighedsniveau på fra omkring 5 til omkring 15 % af totalvægten før blanding med gummien, selv om dette ikke er kritisk. Stivelse/overfladeaktivt-komplekset eller blandingen af stivelse/overfladeaktivt middel-kompleks og gummi tørres derpå ved konventionelle metoder under betingelser, som holder yderligere fysisk-kemisk ændring af komplekset ved varmebehandlingen på et minimum. Forskellige tørringsprocedurer kan anvendes, såsom tørring ved stuetemperatur, ovntørring med tvungen luftgennemgang, mikrobølgetørring eller frysetørring. Det tørrede stivelseholdige fortykkelsesprodukt ifølge opfindelsen har fortrinsvis et rum-ækvilibreret tørstofindhold på omkring 90 %.

Til opfindelsens formål blandes gummier, såsom xanthan, guar, johannesbrød, alginat, carrageenan, ghatti, karaya og kombinationer deraf med stivelse/overfladeaktivt middel-komplekset under anvendelse af f.eks. en dejblander.

Viskositetsegenskaberne bestemmes med et Visco/Amylo/Graph Viscosimeter (C.W. Brabender Instruments Inc., Hackensack, N.J.) under anvendelse af et høj-sukker-syre-system. Ved denne procedure dispergeres 27,0 g (tørvægt) stivelse i 450 g koldt vand indeholdende 100,0 g (tørvægt) saccharose med pH-værdien indstillet til 3,3 ved tilsætning af tilstrækkelig 10 % citronsyreopløsning og derpå opvarmes til 70 °C ved ukontrolleret opvarmning. Der opvarmes derpå med en konstant hastighed på 1,5 °C pr. minut fra 70 til 95 °C. Efter at være nået til 95 °C holdes pastaen i 15 minutter og afkøles derpå med 1,5 °C pr. minut til 25 °C. Pastaen holdes derpå ved 25 °C i 15 minutter. Viskositeten optegnes i Brabender-enheder under anvendelse af 700 cmg patronen. Den endelige Brabender-pasta ved 25 °C måles for Brookfield-viskositet efter fuldførelse af de 15 minutters holdetid med et RVT Model Brookfield Viscometer (Brookfield Engineering Labs. Inc., Stoughton, Mass.) Type VSP under anvendelse af en spindel nr. 4 eller 5 ved 20 omdr./min.

En forøgelse i viskositeten under holdetiden ved 95 °C viser, at produktet har udmærket syrestabilitet. Ingen ændring til et svagt fald i viskositet under holdeperioden ved 95 °C viser et acceptabelt syrestabilt produkt. Sænket viskositet i løbet af holdeperioden ved 95 °C viser syre-ustabilitet. Det foretrukne syrestabile produkt har en forøget viskositet under holdeperioden ved 95 °C og en høj slutviskositet ved 25 °C. Fortrinsvis opnås en forøgelse i viskositet på fra omkring 20 til omkring 400 Brabender-enheder under holdeperioden ved 95 °C for blandingerne af stivelse/overfladeaktivt middel-kompleks og gummi fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Pastakonsistensen blev bestemt med et Bostwick Consistometer (Central Scientific Co., Chicago, III.) under anvendelse af de procedurer, der er beskrevet af

Davis et al., i Food Tech. 9, 13-17 (1955). Ved denne prøvning er målet for konsistensen den afstand i cm, over hvilken en mængde udmålt materiale vil flyde på 30 sekunder i en hævet 5 cm bred rende. Derfor er værdierne omvendt proportionale med pastaernes konsistens. En konsistens på mindre end ca. 10 cm/30 s anses for god ved denne prøvning. Konsistenser på 5,0-10,0 cm/30 s blev opnået for blandingerne af majs- eller tapiocastivelse/overfladeaktivt middel-kompleks og gummi fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Fryse/optøningsstabilitet bestemmes ved at anbringe 30 ml af den endelige pasta fra Brabender-viskosimeteret i flere 50 ml centrifugeglas. Glassene anbringes i fryseren ved -30 °C. Hver dag udtages disse glas af fryseren, bringes til stuetemperatur og sættes derpå tilbage i fryseren til genfrysning. Dette udgør en fryse/optøningscyklus. Efter optøning centrifugeres prøven ved 2500 omdr./min i 30 minutter, og volumenet i ml af eventuelt udskilt væske optegnes. Prøver med 25 vol.-% eller mere væskeudskillelse i en bestemt cyklus antages at have uacceptabel stabilitet. Til opfindelsens formål blev optegnet antallet af cykler opnået uden at der forekom 25 % udskillelse. Fortrinsvis er mindst 4 fryse/optønings-cykler ønskelige, og fryse/optønings-stabilitet på over 6 cykler anses for udmærket. Komplekser af tapiocastivelse og overfladeaktivt middel og gummiblandinger med fryse/optønings-cykler på over 8 med konsistenser på mindre end 8,5 cm/30 s og slutviskositeter på over 0,8 Pas ved 25 °C blev fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Opfindelsen belyses nærmere ved de følgende eksempler.

EKSEMPEL 1A. Befugtning af stivelsen

5 To stivelseprøver med et fugtighedsindhold på 9,6 % blev sprøjtet med den nødvendige mængde vand til at forøge fugtighedsindholdet til 20 % og 35 %, medens de blev blandet til opnåelse af et ensartet fugtighedsindhold. Disse stivelse/vand-prøver blev anvendt som kontroller.

10

Befugtede stivelseprøver med overfladeaktivt middel blev fremstillet ved tilsætning af glycerolmonostearat til vand ved 70 °C og blanding til opnåelse af en dispersion, som derpå blev afkølet. Derefter blev vand/glycerolmonostearat-dispersionen sprøjtet på stivelsen under blanding til opnåelse af ensartethed. Det anvendte glycerolmonostearat blev indstillet til opnåelse af et monoglyceridinindhold på 1,0 % af stivelsens vægt.

15

20 B. Varmebehandling

120,0 g stivelse/overfladeaktivt middel/vand-blanding blev anbragt i en lukket liter-krukke. Krukken blev anbragt i et vandbad med konstant temperatur og roteret ende-over-ende under varmebehandlingen i det ønskede tidsrum. Efter varmebehandlingen blev krukken afkølet til stuetemperatur før åbning.

25

C. Produktudvinding

30

Stivelse/overfladeaktivt middel-produktet blev udtaget fra krukken og tørret ved 40 °C i en ovn med tvungen luftgennemgang til omkring 10 % fugtighedsindhold.

35

D. Varmtvandsdispergerbarhed

Dispergerbarheden i varmt vand blev bestemt som tidligere beskrevet under anvendelse af varmtvandsdispergerbarhedsprøvningen med de følgende resultater:

5

10

15

20

25

30

35

35	30	25	20	15	10	5	<u>Varmebehandlingsbetingelser</u>			<u>Dispergerbarhed i varmt vand, %</u>	
							<u>Monoglyce- ridindhold %</u>	<u>Fugtigheds- indhold %</u>	<u>Temp., °C</u>		
							0	20	60	3	28 a)
							0	35	60	16	40 b)
							0	20	90	16	59 b)
							0	35	90	3	54 b)
							1	20	60	16	38 a)
							1	35	60	3	100 b)
							1	20	90	3	98 a)
							1	35	90	16	100 b)
							1	35	90	16	100 b)
							1	35	90	16	100 b)

a) Dispergerbarhed målt på uformalet produkt.

b) Produkt formalet til en partikelstørrelse på under 250 μ m før dispergerbarhedsprøvning.

Disse resultater viser, at varme/fugtigheds-behandlingen af stivelse/overfladeaktivt middel-blandinger med 35 % fugtighedsindhold, holdt i 3-16 timer ved 60-90 °C, havde langt bedre varmtvandsdispergerbarhed sammenlignet med varme/fugtighedsbehandlede produkter uden overfladeaktivt middel. I fravær af overfladeaktivt middel overskred den maximale varmtvandsdispergerbarhed aldrig 60 %, medens der blev opnået 98-100 % dispergerbarhed for en statistisk signifikant prøve (dvs. 5 ud af 6) af produkter fremstillet ved varme/fugtigheds-behandling af stivelse/overfladeaktivt middel-blandinger.

EKSEMPEL 2

Virkningen af overfladeaktivt middel på varmtvandsdispergerbarheden påvises som følger:

Varme/fugtigheds-behandling af tapiocastivelse blev gennemført ved 27 % fugtighed ved 75 °C i 7 timer og 0,5 vægt-% monoglycerid, beregnet på stivelsen, under anvendelse af den procedure, som er skitseret i eksempel 1, og varmtvandsdispergerbarheden blev bestemt som tidligere beskrevet med de følgende resultater.

35

5 Dette sammenligningseksempel viser, at varme/fugtigheds-
behandling af en blanding af stivelse og overfladeaktivt
middel giver bedre dispergerbarhed i varmt vand, og at
det, at det overfladeaktive middel er til stede under
varme/fugtigheds-behandlingen, giver meget højere disper-
gerbarhed i varmt vand end simpel tilsætning af overfla-
deaktivt middel efter varme/fugtighedsbehandling af sti-
velse, hvilket yderligere belyser de uventede resultater,
som opnås ifølge opfindelsen.

10 EKSEMPEL 3

15 Virkningen af indholdet af overfladeaktivt middel, fugt-
tighedsindholdet, varmebehandlingstemperaturen og varme-
behandlingstiden blev bestemt på en række varme/fugtig-
hed-behandlede produkter fremstillet ifølge den proce-
dure, som er angivet i eksempel 1. Dispergerbarheden i
varmt vand og Brookfield-viskositeten blev bestemt som
tidligere beskrevet med de følgende resultater:

	Varme/fugtigheds-behand- lingsbetingelser				Brookfield-viskositet - Pa.s x 10 ⁵				5
	Overflade- aktivt mid- del vægt pct.	H ₂ O vægt pct.	Temp. °C	Tid h	Tid 0 h	Tid 3 h	Tid 24 h	Disperger- barhed i varmt vand %	
35	0	20,0	60	16	105	220	370	30	
	0	20,0	75	3	120	250	500	34	
	0	20,0	90	7	130	280	450	56	
	0,50	20,0	60	3	142	194	160	34	
	1,0	19,4	60	16	140	295	310	38	
	1,0	19,8	75	7	175	170	180	88	
	1,0	19,4	90	3	170	210	460	98	
	1,0	19,8	90	16	145	200	250	100	
	0	26,9	75	7	155	369	897	50	
	0	27,5	90	7	160	351	513	58	
	0,25	27,4	90	7	146	370	520	95	
	0,50	27,3	75	7	165	230	337	99	
	0,50	27,2	90	7	156	245	327	100	
	0	35,2	60	3	150	290	750	33	
	0	34,6	90	16	160	548	1000	40	
	0	34,6	90	3	210	1000	1000	54	
	0,25	34,7	90	7	115	260	375	86	
	0,50	35,2	75	3	160	216	335	99	
	1,0	34,9	60	3	150	158	178	100	
	1,0	34,8	60	16	150	180	200	100	
	1,0	34,8	90	3	130	148	175	100	
	1,0	34,8	90	16	95	108	128	100	

Resultaterne af disse forsøg viser igen, at varme/fugtigheds-behandlingen af stivelse uden overfladeaktivt middel frembringer en maximal dispergerbarhed på mindre end ca. 60 vægt-%. Ved lave fugtighedsindhold på omkring 20 % af totalvægten kræves højere temperaturer og længere tider til at frembringe produkter med forbedret varmtvandsdispergerbarhed ved varme/fugtigheds-behandling af blandingen af stivelse og overfladeaktivt middel. Ved lavere indhold af overfladeaktivt middel på omkring 0,25 % af stivelsens vægt kræves ligeledes højere temperaturer og længere tider til at opnå ønskelige produkter.

Ved over 0,5 vægt-% overfladeaktivt middel frembringer varme/fugtigheds-behandling af blandingen af stivelse og overfladeaktivt middel et statistisk signifikant antal fuldstændigt dispergerbare produkter med den foretrukne varmtvandsdispergerbarhed på eller nær ved 100 %.

EKSEMPEL 4

De varme/fugtigheds-behandlede tørrede stivelseprodukter fra eksempel 3 blev bragt i pastaform ved anvendelse af Brabender-viskosimeteret ved de procedurer, som tidligere er omtalt, med følgende resultater:

Varmer/fugtigheds-behandlingsbetingelser				Brabender-viskositet (35 g tørvegt/500 ml) Brabender-enheder			
Overfladeaktivt middel vægt pct.	H ₂ O vægt pct.	Temp. °C	Tid h	Relativ* pastaandelnes temp., °C	Maksimum viskositet	Begyndelsesviskositet ved 95 °C	Viskositet efter afkøling til 50 °C
0	19,6	60	3	64	1400	660	370
0	20,0	60	16	65	1300	760	370
0	20,0	75	3	66	1160	850	450
0	20,0	90	7	68	800	770	500
0,50	20,0	60	3	68	820	800	580
1,0	19,4	60	16	90	900	820	780
1,0	19,8	75	7	95	910	450	820
1,0	19,4	90	3	95+	1030	130	930
1,0	19,8	90	16	95+	830	70	650
0	26,9	75	7	70	933	920	560
0	27,5	90	7	71	680	650	483
0,25	27,4	90	7	74	530	400	380
0,50	27,3	75	7	95+	930	220	760
0,50	27,2	90	7	95+	787	140	747
0	35,2	60	3	66	1100	830	470
0	34,6	90	16	67	1040	900	510
0	34,6	90	3	71	1030	820	550
0,25	34,7	90	7	74	530	400	380
0,5	35,2	75	3	95+	820	100	750
1,0	34,9	60	3	95+	880	60	810
1,0	34,8	60	16	95+	820	40	800
1,0	34,8	90	3	95+	760	40	690
1,0	34,8	90	16	95+	583	33	540

*Temperatur, ved hvilken halvdelen af den maksimale viskositet udvikles under opvarmning fra 50 til 95 °C;

95+ angiver, at viskositeten udvikles under holdeperioden ved 95 °C.

Disse resultater viser, at varme/fugtigheds-behandlingen hæver gelatineringstemperaturen, og at varme/fugtigheds-behandling af blandingen af stivelse og overfladeaktivt middel frembringer et produkt med en meget højere relativ
5 pastadannelsestemperatur. Endvidere viser en sammenligning af disse data med data fra eksempel 3, at produkterne ifølge opfindelsen med 100 % varmtvandsdispergerbarhed kræver en holdeperiode ved 95 °C, før der sker en mærkbar viskositetsudvikling, hvilket yderligere viser de ene-
10 stående egenskaber af det tørrede, varme/fugtighedsbehandlede stivelse/overfladeaktivt middel-produkt, som gør det velegnet til dispergering direkte i varmt eller kogende vand og til andre fødevareanvendelser, som kræver et stivelseprodukt med forsinkede gelatineringsegenskaber.
15

EKSEMPEL 5

A. Befugtning af stivelsen

20

Tapiocastivelse med et fugtighedsindhold på 9,6 % blev sprøjtet med den nødvendige mængde vand til at forøge fugtighedsindholdet til 25 % af totalvægten, medens det blev blandet til opnåelse af ensartet fugtighedsindhold.
25 Disse stivelse/vand-prøver blev anvendt som kontroller.

30

Befugtede stivelseprøver med overfladeaktivt middel fremstillet ved sprøjtning af en vandig dispersion af natriumstearoyllactylat på stivelsen under blanding til opnåelse af ensartethed. Den anvendte mængde natriumstearoyllactylat blev indstillet til opnåelse af et indhold af monoglycerid på 5 % beregnet på stivelsens vægt.

B. Varmebehandling

35

125 g på tør vægtbasis af blandingen af stivelse og vand eller blandingen af stivelse, overfladeaktivt middel og

vand blev anbragt i en lukket halv liters krukke. Krukken blev anbragt i en ovn med en konstant temperatur på 90 °C og rystet med hånden for hver 15 minutter under varmebehandlingen i den ønskede tid. Efter varmebehandlingen blev krukken afkølet til stuetemperatur før åbning.

C. Tørring

Den varme/fugtigheds-behandlede stivelse eller stivelse/overfladeaktivt middel-produktet blev udtaget af krukken og tørret ved 40 °C i en ovn med tvungen luftgennemstrømning til omkring 10 % fugtighedsindhold og derpå formalet i en Waring-blander i omkring 30 sekunder før blanding med gummien.

D. Blanding

95 g af den tørrede, varme/fugtighedsbehandlede stivelse eller stivelse/overfladeaktivt middel-komplekset blev blandet med 5,0 g af en eller flere naturgummier, og viskositetsstabiliteten blev bestemt under anvendelse af syre-sukker-systemet, og fryse/optøningsstabiliteter blev bestemt for tapiocastivelse med de følgende resultater:

Prøve	Viskositetsstabilitet		Endelig pas- taviskositet, Pa.S ved 25 °C	Fryse-op- tønings- cykler *	Pastakonsis- tens cm/30 s
	0 min	15 min			
Stivelse	320	210	2,5	6	18,0
Stivelse/overfl.akt. mid- del-komplex	190	370	6,4	2	8,5
Stivelse/overfl.akt. mid- del-komplex + 5,0 % xan- thangummi	266	560	7,9	10	6,0
Stivelse/overfl.akt. mid- del-komplex + 5,0 % jo- hanesbrødgummi	150	640	11,5	4	7,0
Stivelse/overfl.akt. mid- del-komplex + 5,0 % guar- gummi	550	800	13,0	8	7,0
Stivelse/overfl.akt. mid- del + 2,5 % xanthangummi + 2,5 % johannesbrødgummi	600	570	12,0	8	5,0
Stivelse/overfl.akt. mid- del-komplex + 2,5 % xan- thangummi + 2,5 % guargum- mi	450	810	10,6	10	6,0

* Maximale antal cykler under 25 % væske separation

Disse resultater viser, at alle blandinger af tapiocastivelse/overfladeaktivt middel-kompleks og gummi har bedre fryse/optønings-stabiliteter på mindst 4 cykler, høje viskositeter, forbedret syreviskositetsstabilitet ved 95 °C og forbedret konsistens på 5,0-7,0 cm/30 s. Til sammenligning havde ubehandlet tapiocastivelse god fryse/optønings-stabilitet, men ringe viskositetsstabilitet ved 95 °C og lav endelig pastaviskositet. Kontrolstivelse/overfladeaktivt middel-komplekset havde lidt højere viskositet end den behandlede stivelse, men havde den laveste fryse/optønings-stabilitet. Høje fryse/optønings-stabiliteter på over 6 cykler blev uventet opnået for blandingerne af stivelse/overfladeaktivt middel-kompleks og gummi uden tab af viskositet i syre-sukker-systemet, hvilket påviser de uventede træk ifølge opfindelsen.

EKSEMPEL 6 (Sammenligningseksempel)

De i eksempel 5 angivne procedurer blev fulgt, undtagen at der anvendtes majs- og kartoffelstivelse til sammenligning med tapiocastivelsen med de følgende resultater:

25

30

35

Majsstivelse

Prøve	Viskositetsstabilitet Brab.enh. ved 95 °C		Endelig pas- taviskositet PaS ved 25 °C	Fryse-op- tønings- cykler *	Pastakonsis- tens cm/30 s
	0 min	15 min			
Stivelse	340	300	4,3	2	10,0
Stivelse/overfl.akt.middel-komplex	190	200	6,2	2	6,5
Stivelse/overfl.akt.middel-komplex + 5,0 % xanthangummi	620	600	9,3	2	5,0
Stivelse/overfl.akt.middel-komplex + 2,5 % guar gummi + 2,5 % xanthan- gummi	240	500	9,3	2	5,5

* Maximale antal cykler under 25 % væskeseperation

Kartoffelstivelse

Prøve	Viskositetsstabilitet Brab.enh. ved 95 °C		Endelig pas- taviskositet, PaS ved 25 °C	Fryse-op- tønings- cykler *	Pastakonsis- tens cm/30 s
	0 min	15 min			
Stivelse	660	380	4,1	6	14,0
Stivelse/overfl.akt.middel-komplex	100	140	0,3	2	24+
Stivelse/overfl.akt.middel-komplex + 5,0 % guar gummi	120	220	6,0	2	10,0
Stivelse/overfl.akt.middel-komplex + 2,5 % guar gummi + 2,5 % xanthan- gummi	100	210	4,2	2	11,0

* Maximale antal cykler under 25 % væskeseperation

Disse sammenligningsresultater viser, at en blanding af gummi med enten et majsstivelse/overfladeaktivt middel-kompleks eller et kartoffelstivelse/overfladeaktivt middel-kompleks tydeligt ikke gav acceptabel fryse/optønings-stabilitet, hvilket yderligere påviser overlegenheden af blandingen af gummi og tapiocastivelse/overfladeaktivt middel-kompleks i eksempel 5. Disse resultater viser også, at der kan fremstilles et udmærket syrestabilt fødevarefortykkelsesmiddel udfra stivelser, såsom majs- eller kartoffelstivelse, som vil have værdi i fødevaresystemer, hvor der kræves fryse/optønings-stabilitet.

EKSEMPEL 7

Ved et sammenligningsforøg til yderligere påvisning af, at varme/fugtigheds-behandling af et tapiocastivelse/overfladeaktivt middel-kompleks giver bedre resultater fremstilledes en varme/fugtighedsbehandlet stivelse som i eksempel 5 til en stivelse/vand-prøve, hvori der ikke var noget overfladeaktivt middel til stede under varme/fugtighedsbehandlingen. Til denne varme/fugtighedsbehandlede stivelse sættes overfladeaktivt middel og gummi, og viskositetsegenskaberne blev bestemt under anvendelse af Visco/Amylo/Graph Viscometeret, og resultaterne blev sammenlignet med varme/fugtighedsbehandlet stivelse/overfladeaktivt middel-kompleks med følgende resultater:

30

35

Johannesbrødgummi

Prøve	Viskositetsstabilitet Brab.enh. ved 95 °C		Endelig pas- taviskositet, Pa.S ved 25 °C	Pastakonsis- tens cm/30 s
	0 min	15 min		
Stivelse	420	280	3,8	15,5
Stivelse + overfl.akt.middel	360	280	3,8	12,0
Stivelse + overfl.akt.middel + 5,0 % johannesbrødgummi	240	270	5,3	11,0
Stivelse/overfl.akt. middel- komplex	190	370	6,4	8,5
Stivelse/overfl.akt. middel- komplex + 5,0 % johannesbrød- gummi	150	640	11,5	7,0

Xanthangummi/guargummi

Prøve	Viskositetsstabilitet Brab.enh. ved 95 °C		Endelig pas- taviskositet, Pa.S ved 25 °C	Pastakonsis- tens cm/30 s
	0 min	15 min		
Stivelse	420	280	3,8	15,5
Stivelse + overfl.akt.middel	360	280	3,8	12,0
Stivelse + overfl.akt.middel + 2,5 % xanthangummi + 2,5 % guargummi	630	660	6,9	10,0
Stivelse/overfl.akt. middel- komplex	190	370	6,4	8,5
Stivelse/overfl.akt. middel- komplex + 2,5 % xanthangummi + 2,5 % guargummi	450	810	10,6	6,0

Disse resultater viser, at varme/fugtighedsbehandlingen af en blanding af stivelse og overfladeaktivt middel resulterer i et varme/fugtighedsbehandlet stivelse/overfladeaktivt middel-kompleks med bedre viskositetsstabilitet, når den bringes i pastaform i et surt system, og forbedret pastakonsistens, der ikke opnås ved varmebehandling i fravær af et overfladeaktivt middel.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et i varmt vand
5 dispergerbart stivelse/overfladeaktivt middel-produkt,
k e n d e t e g n e t ved, at

(a) en stivelsekomponent omfattende granulær tapiocasti-
velse kombineres med mindst 0,25 %, beregnet på stivel-
10 sens vægt, af et overfladeaktivt middel indeholdende en
fedtsyredel og tilstrækkeligt vand til at give et fug-
tighedsindhold på 10-40 % af totalvægten til dannelse af
en halvfugtig blanding af granulær stivelse og over-
fladeaktivt middel,

15 (b) denne blanding varmebehandles ved en temperatur på
50-120 °C til dannelse af et varme/fugtigheds-behandlet
stivelse/overfladeaktivt middel-produkt, og

20 (c) det varme/fugtighedsbehandlede stivelse/overflade-
aktivt middel-produkt blandes med 0,5-10 %, beregnet på
totalvægten, af en eller flere gummier valgt blandt xan-
than, guar, johannesbrød, alginat, carrageenan, ghatti og
karaya til dannelse af et syrestabilt stivelseprodukt.

25 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at varmebehandlingstemperaturen er 60-90 °C.

30 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g-
n e t ved, at varmebehandlingstiden er 3-16 timer.

4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de forudgående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at indholdet af overflade-
aktivt middel er 0,25-5,0 vægt-%.

35 5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de forudgående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at indholdet af overfladeak-

tivt middel er 0,25-1,0 % af stivelsens vægt.

5 6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de forudgående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at det overfladeaktive middel
er et monoglycerid.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t
ved, at monoglyceridet er glycerolmonostearat.

10 8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de forudgående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at det overfladeaktive middel
er natriumstearoyllactylat.

15

20

25

30

35