

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A23L 1/0522 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00805078.3

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1287681C

[22] 申请日 2000.3.16 [21] 申请号 00805078.3

[30] 优先权

[32] 1999.3.17 [33] EP [31] 99200829.2

[86] 国际申请 PCT/NL2000/000174 2000.3.16

[87] 国际公布 WO2000/054607 英 2000.9.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.17

[73] 专利权人 阿韦贝合作公司

地址 荷兰芬丹

[72] 发明人 彼得·吕克勒·布瓦尔达

伊多·彼得·布勒克尔

雅各布·罗尔夫·沃尔特耶斯

辛迪·塞梅因

审查员 唐 莉

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图 8 页

[54] 发明名称

含有离散淀粉颗粒的食料

[57] 摘要

本发明涉及用在食品工业的淀粉，特别是涉及用在加工食料中的淀粉，该加工食料至少在一个加工步骤中经受热和/或剪切处理。本发明提供了改性淀粉的用途和在食料(汤料、(乳制)甜点、沙司、奶油、佐料和馅等)中使用这些改性淀粉的方法，当该方法用以制备经受热和/或剪切处理的食料时，所得所述食料具有所希望的均匀的、松脆的结构和有光泽的外表，甚至在长时间处理之后也是如此，而使用其它淀粉经长时间处理之后将使产物变成发粘、粗糙或无光泽的。

1、一种用于制备在经过热处理和/或剪切处理之后具有松脆或均匀的结构和/或有光泽的外表的食料的方法，其包括：

将一种能够在加工之后分解成离散的粒子的交联淀粉或淀粉颗粒添加至所述食料的组分中；和

将所述食料进行热处理和/剪切处理，使得所述淀粉分解成离散的粒子，

其中，所述离散的淀粉粒子比通常的溶胀淀粉颗粒尺寸更小。

2、根据权利要求1所述的方法，其中所述交联淀粉是非谷物淀粉。

3、根据权利要求1或2所述的方法，其中所述的淀粉是被降解的。

4、根据权利要求1或2所述的方法，其中所述淀粉的支链淀粉：直链淀粉之比至少为 90：10。

5、根据权利要求4所述的方法，其中所述淀粉的支链淀粉：直链淀粉之比至少为 95：5。

6、根据权利要求5所述的方法，其中所述淀粉的支链淀粉：直链淀粉之比至少为 99：1。

7、根据权利要求1或2所述的方法，其中所述淀粉是源自于遗传修饰的马铃薯植物突变体或不含直链淀粉的马铃薯植物突变体。

8、根据权利要求1或2所述的方法，其中所述淀粉是经受了稳定化的。

9、交联淀粉在制备食料中的用途，其中淀粉颗粒分解成离散的粒子。

10、能够使用权利要求1-8中的任一项所述的方法得到的食料。

11、根据权利要求10所述的食料，其中所述离散的粒子是衍生自淀粉颗粒。

含有离散淀粉颗粒的食料

本发明涉及用在食品工业的淀粉，特别是涉及用在加工食料中的淀粉，该加工食料至少在一个加工步骤中经受热和/或剪切处理。

在自然界淀粉是极其丰富的，仅次于作为天然有机化合物的纤维素。在所有形式的绿叶植物中均能发现淀粉，存在于它们的根、茎、种子和果实中。淀粉为供这些植物在休眠和发芽期间的能量的食品。它对于人和动物以及低等生物也具有类似的用途。然而，人们已发现，淀粉的使用远远超出将它作为生物能量源的最初设想。实际上，现有的每种工业中均以这种或那种形式使用淀粉或它的衍生物。

在食品和药品中，淀粉是用于影响或控制诸如结构、美感、湿度、稠度和储存稳定性之类的特性。它也可用于粘合或用于分解；用于膨胀或压实；用于透明化或模糊化；用于吸取水分或抑制水分；用于制得松脆结构或有弹性（粘性）的结构、均匀的结构或浆状的结构，用于生产（半）固体凝胶或（粘性）液体、柔软的涂层或松脆的涂层。它也可用于乳化或形成耐油膜。淀粉也可用于辅助加工、包装、润滑或水分平衡。淀粉确实在食品工业中作为多功能组分。

食品淀粉的最通常的来源是玉米、马铃薯、小麦、木薯和大米。玉米是在较温暖的气候下栽培，世界玉米产量的一半来自美国，玉米也是美国最大的庄稼。中国是世界上第二大玉米生产国，产量约 10%。世界马铃薯产量的约 70%是生长在欧洲和俄罗斯的寒冷和潮湿的气候下。要求更温和气候的小麦是主要生长在苏联、北美和欧洲。世界大米产量的约 90%来自于南亚和东南亚，而木薯生长在赤道附近的狭窄

热带区域。

碳水化合物例如淀粉的结构单元是含有 6 个碳原子和形成吡喃糖环的 α 和 β -D 葡萄糖。通过酶缩合，在两个葡萄糖分子之间除去一个水分子以形成一个化学键。这个缩合反应主要在碳 1 和 4 之间发生，但是偶尔在碳 1 和 6 之间发生。

当 α 1,4 键形成时，得到直链的均聚物，我们称之为直链淀粉。这个链的长度将随植物种类而变化，但通常平均长度将为 500 至 2000 个葡萄糖单元之间。在以往，直链淀粉被认为在构型上仅仅是直线型，但最近的研究显示在一些直链淀粉分子中有有限支链存在。

当酶缩合是在葡萄糖单元中于碳 1 和 6 之间发生时，在淀粉中形成第二种聚合物。除去主要的 1, 4-键接之外，这个偶然的连接键导致了支化效应和得到尺寸远大于直链淀粉而其直链长度仅仅为 25-30 个葡萄糖单元的分子。这个分子被称作为支链淀粉。

所有淀粉均是由这些分子的一种或两种制成，只是一种分子相对于另一种分子的比率将随淀粉来源不同而变化。玉米具有约 25-28% 直链淀粉，而其余为支链淀粉。高直链淀粉玉米的直链淀粉可高达 80%。糯玉米没有直链淀粉而木薯具有约 17% 的直链淀粉。马铃薯具有约 17-25% 直链淀粉而剩余的是支链淀粉。

随着植物生产淀粉分子，它在中心核的周围以连续层的形式沉积淀粉分子以形成紧密堆积的颗粒。只要可能，相邻的直链淀粉分子和支链淀粉的外层分支通过平行形式的氢键相联而得到辐射状的、称作为“微胶束”的结晶束。这些微胶束将颗粒连接在一起以使得它们在（热）水中溶胀而没有使得单个淀粉分子完全破坏且溶液化。

这些高度取向和结晶的微胶束区域解释了未凝胶的淀粉颗粒为什么能旋转极化光的平面以制得特性干涉十字。这个双折射十字是用于鉴

定淀粉来源的特征之一。当结晶微胶束呈辐射状取向分布时，双折射十字消失了。

凝胶温度被视作为包括从最初发现双折射消失至剩下 10% 以下时的温度范围。这个温度范围是受颗粒之内的粘结力（其随种类而变化）大大地影响。高直链淀粉含量的玉米由于在颗粒内高度的线型化，因而比其它玉米品种具有大得多的粘结力。另一方面，在马铃薯颗粒中的正磷酸酯基易于使凝胶化的粘结更弱和要求更低的能量。

当淀粉颗粒是在水中加热时，在无定形区域较弱的氢键被破裂且颗粒随累积的水合作用而溶胀。较紧密键联的微胶束保持未受损伤，仍将颗粒保持在一起。双折射消失了。随着颗粒继续膨胀，更多的水嵌入，透明度得以改进，更多的空间被占领，运动被限制且粘度增长。

随着含直链淀粉的颗粒的溶胀，一些更小直链淀粉分子是被溶液化且渗出以再结合成紧密的胶束，如果淀粉浓度是低的，该胶束将沉淀或者如果淀粉浓度是高的该胶束将形成凝胶。这被称作为“退减”或回生。凝固的糊将随时间的延长而变得浑浊和模糊的且将最终释放出水以收缩成有弹性的密度。

糯玉米基本上不具有非线型的直链淀粉分子，所以它的糊将仍然是可流动的和透明的。它将不胶凝或渗水。具有少量直链淀粉的木薯当糊化之后得到柔软的凝胶。由高直链淀粉固化得到极刚硬的凝胶。

凝胶化期间的物理变化总结如下：颗粒溶胀且失去双折射；透明度和粘度增长；且较小的线型分子溶解并再结合以形成凝胶。

未改性形式的淀粉在食品工业中具有受限的用途。糯玉米淀粉是一个很好的例子。未改性的颗粒易于水合，快速溶胀、破裂、失去粘度和制得脆弱的、极弹性和极具粘合性的糊。通常地，我们改性淀粉以提高或抑制它的固有性能以适用于特定用途。提供增稠性，改进粘结

性，增长稳定性，提高口感和光泽性，胶凝，分散或变得浑浊。

通常地，我们交联以控制结构和提供耐受热、酸和剪切性。因此，我们在处理配方、加工和产品储存寿命时有更好控制性和提高的灵活性。淀粉的交联通常被视为在随机的位置处“点焊”颗粒、增强氢键和抑制颗粒溶胀和破坏的方式。

这个交联处理增强了较嫩弱的糯性淀粉以使得它们的煮熟糊是更粘的且稠厚的且是极少可能随着延长烹煮时间、增长酸性或剧烈的搅拌而被破坏。通常地，选择淀粉的交联程度（且特别是糯性淀粉，例如参见 EP 0 796868）以使得产物含有许多完全溶胀的、在加工和包装之后未受损伤的颗粒以达到最佳的粘度和结构稳定性。

另一个重要的淀粉改性是稳定化改性。这个改性防止了胶凝、渗水并保持了结构的外表。

在选择合适的淀粉以实现这项任务时，必须考虑到加工温度、在该温度下需要的时间长度和糊化淀粉将遇到的剪切力。食品淀粉例如是在乳制品工业中用于广泛的产品以提供许多所需的性能包括粘度、结构、口感和改进的稳定性。当考虑到乳制品对于在奶中存在的蛋白质敏感的性质时，淀粉的选择是特别重要的。在选择淀粉之前，必须考虑许多因素；加工条件、组分和储存要求均影响淀粉的综合性能。

温度越高、剪切力越大且暴露至这些作用下的时间越长，颗粒更多地溶胀且更脆性以及易于破裂。我们通过交联而在颗粒之间提供氢键而能够确立对剪切、温度和酸的耐受性。

通常地，希望在加工期间达到胶凝温度以确保淀粉的结构特性被充分地达到。对此的两个例外是使用预凝胶的淀粉和以所需混合料的形式使用淀粉（其中用户将可以在家里煮熟淀粉）。蒸煮时间、温度和剪切量均是在选择淀粉时考虑的重要参数。温度越高、剪切率越高和保

持时间越长，均将增长对淀粉的蒸煮程度。例如，改性淀粉可在 90℃ 下蒸煮 10 分钟（以达到最佳粘度），但在 140℃ 的超高温（UHT）加工下仅仅需要 5-15 秒钟。

在经受均质化的乳制品和其它制品中耐剪切性被认为是特别重要的。如果所述制品包含“煮熟”型淀粉且在蒸煮之前进行均质化，那么淀粉较少未被损坏。然而，如果淀粉被胶凝化，它必须是极耐受以抵抗所遇到的高剪切以避免过多的颗粒破裂，过多的颗粒破裂导致包含无定形直链淀粉和/或支链淀粉聚集体的淀粉形成具有发粘结构的食品。

当将食品加热处理至糊化温度（75℃）时，除非选择合适的淀粉，在食品体系中的淀粉糊可以是未充分蒸煮的，得到乳浊状、稀产品。如果食品是保持在高温下较长的时间（如在填充之前在锅中蒸煮时就是这种情况），淀粉可以被过度蒸煮。这可再次导致具有破裂的淀粉颗粒的产品，该淀粉颗粒带有使得产品的口感发粘的所不希望的无定形的、韧性的以及粘合的结构，这种情况通常不被消费者认可，消费者经常更需要松脆结构。

由此通常认为加工设备对淀粉颗粒的影响是关键性的。由高速混合、研磨、均质化或泵送所施加的剪切力可损坏淀粉颗粒且使所得的食料发粘。如前所述，通过交联淀粉，通常得到对剪切以及温度和酸的耐受性。这例如是对在低 PH、高温下蒸煮且还经受胶体研磨的沙拉酱淀粉的要求。经受闪蒸冷却的布丁淀粉将是需要剪切耐受性的另一个例子。

然而，在经受中等或高剪切或温度处理的食料中使用交联淀粉还具有缺点，因为通常是不可能提供一种包含淀粉的食料，例如带有松脆、均匀或奶油状结构和有光泽的外表的甜点、沙司或汤料。通常地，在

经受剪切和受热的食料中使用交联淀粉得到具有无气孔或粗燥的结构或无光泽的外表的食料。然而，根据经验，已发现使用一些类型的糯性谷物淀粉能够得到如下的食料：即使由于随所采用的交联度而缺乏粘度，从而稍微有点稀，但它至少具有相当好的松脆度、均匀性或光泽性。然而，通常需要其它更贵的增稠剂例如树胶或明胶用于改进产品的结构和视觉性能并且提供对加工条件例如剪切或温度处理的耐受性。

本发明提供了改性淀粉的用途和在食料（汤料、（乳制）甜点、沙司、奶油、佐料和馅等）中使用这些改性淀粉的方法，当该方法用以制备经受热和/或剪切处理的食料时，所述食料具有所希望的均匀的、松脆的结构和有光泽的外表，甚至在长时间处理之后也是如此，而使用其它淀粉经长时间处理之后将使产物变成发粘、粗燥或无光泽的。

本发明提供一种用于制备在经过中等至高热处理和/或中等至高剪切处理之后具有松脆或均匀的结构和/或有光泽的外表的食料的方法，其包括：将一种在加工之后、特别是在热处理和/剪切处理之后能够分解成离散粒子的交联淀粉或淀粉颗粒添加至所述食料的组分中。此处所述的发明得到如下的发现：结构松脆和均匀，外表有光泽的食品（包含淀粉）是相关于在所述食品中存在的淀粉片断的尺寸和粘合性。由此发现，比通常溶胀淀粉颗粒尺寸更小的离散淀粉颗粒的存在是有利于得到具有这些所需特性的食品。

简单地说，由本发明得到的发现是：使用在加工之后，至少是在最终产物中，具有大溶胀淀粉颗粒的淀粉使得食品是无光泽的和无气孔的，使用在加工之后具有破裂状颗粒的淀粉得到具有发粘的无定形直链淀粉或支链淀粉聚集体的食品，但是使用在加工之后成为比通常溶胀淀粉颗粒尺寸更小的粘合的或离散的淀粉颗粒的淀粉使得食品是松

脆的、均匀的和/或有光泽的。

为了得到脂肪状口感，WO 89/12403 使用交联的奎藜籽状淀粉（其颗粒已经是极细的（直径为 1-5 微米）），显然是为了避免必须使用更通常的具有大得多颗粒（其被视为不合适）的淀粉。然而，本发明优选提供使用更具商业吸引力大颗粒型淀粉（其在制备食品制品期间或之前是从分散体分解成离散的片段且也不导致从碳水化合物溶液制得新的片段）以提供所需的感官特性。类似地，在 US5370894 中使用了例如选自于 *Colacasia esculenta*, *Saponaria vaccaria*, *Amaranthus retroflexus*, *Maranta arudinacea*, 小麦 B 和荞麦的极细颗粒型淀粉（0-4 微米）和不易通常获得的颗粒型淀粉，而本发明使用具有大得多颗粒，首先平均直径为 10 微米以上、优选为 15 微米以上、且甚至更优选是 20 微米，其能够从分散体分解成离散的片段，所述的片段提供所需的感官特性。

WO98/31240，优选来源于颗粒直径通常为 2-10 微米的大米淀粉，将生（未交联）淀粉与蛋白质溶液混合以得到具有明显尺寸分布的结构化剂，是较小（例如 0.1-20 微米）和较大（例如 100-400 微米）的颗粒的混合物。

在优选的实施方案中，本发明提供一种用于制备在经过中等至高热处理和/或中等至高剪切处理之后具有松脆或均匀的结构和/或有光泽的外表的食料的方法，其包括：将一种含有在热处理和/剪切处理之后能够分解成离散颗粒的交联淀粉颗粒的淀粉添加至所述食料中，还包括将所述食料进行热处理和/或剪切处理。正如比较表 3 和表 4 可见，当使用本发明的淀粉时，热处理和剪切处理甚至可产生所需的特征。

本发明还提供一种按照本发明的方法，其中所述交联淀粉颗粒是非谷物淀粉颗粒。对于食料而言，通常是希望在用在甜点、沙司、汤料、馅、佐料等等中时，淀粉在味道方面通常是清淡的和中性的。当相比

于诸如玉米、小麦、大米、高粱、糯玉米和糯高粱之类的淀粉时，通常具有最中性味道的淀粉是非谷物的，例如块茎或根型淀粉如马铃薯和木薯，当其混入至食品中时，使食品具有一些不希望有的味道（因淀粉而异）。这些异味已被某些人描述为“木质味”、“玉米味”、“淀粉味”、“辛辣味”或“白垩味”，且这些味道在热处理之后经常是最辛辣的。在制备这些食品的过程中通过使用本发明的非谷物淀粉，现在是极可能避免在经热处理和/或剪切处理的食料中的这些异味。

在本发明的方法的优选实施方案中，所述淀粉是马铃薯淀粉，优选是降解的马铃薯淀粉，优选源自于正常的马铃薯，优选具有正常的直链淀粉含量。降解可通过用氧化剂或酶处理，优选通过用酸处理例如用无机酸如硫酸处理，或通过用次氯酸钠处理而实现。优选选择降解程度以致于在加工之后可达到一定大小（当然依赖于食料所针对的公众的喜好）的淀粉分解以得到提供具有所需结构或感官特征的所需离散颗粒，从而保持或得到基本上松脆、均匀的结构，优选同时具有光泽性。

例如已经实施酸处理以改进味道（US4,368,212），但其中不改进感官特性例如结构、口感和光泽性。

本发明的方法还优选的是，其中所述淀粉颗粒是源自于所谓的糯性型的淀粉，此处将其定义为支链淀粉：直链淀粉之比至少为 90：10，优选至少为 95：5，更优选至少为 99：1。用具有更高支链淀粉含量的颗粒是容易得到离散的淀粉颗粒，特别是使用低交联程度，未经降解时更是如此。进一步更优选的淀粉是源自于糯性型马铃薯，其中随着交联率大大地变化是可能的，特别是当于糯玉米比较时更是如此。优选选择交联度以使得在加工之后可达到一定程度的淀粉分解以得到提供具有所需结构或感官特征的所需离散颗粒，从而保持或得到基本上

松脆、均匀的结构，优选同时具有光泽性。

本发明还提供一种在经过中等至高热处理和/或中等至高剪切处理之后能够分解成离散粒子的交联淀粉颗粒。所述的离散粒子是在给定的几个显微图中示出，且含有此种离散粒子的食料通过测量粒径分布而能够容易地与其它食料区分开来，这正如图 19 所示例。在一个优选的实施方案中，本发明提供了一种在经过中等至高热处理和/或中等至高剪切处理之后能够分解成离散粒子的非谷物淀粉颗粒，其优选源自于酸降解的马铃薯淀粉或源自于支链淀粉：直链淀粉之比至少为 90:10，优选至少为 95:5，更优选至少为 99:1 的马铃薯淀粉，例如源自于遗传修饰的马铃薯植物突变体或源自于不含直链淀粉的马铃薯植物突变体。

在一个优选实施方案中，本发明提供一种根据本发明的淀粉颗粒，所述颗粒已经经受交联。交联淀粉本身是本领域公知的一种方法和各种试剂也是公知的。实例是：表氯醇、三偏磷酸钠、三氯氧磷 (POCl_3)、乙酸酐或带有两个或以上卤素的其它试剂，表卤醇或环氧基或可用作交联剂的所有试剂的混合物。优选磷酸双淀粉和己酸双淀粉。交联淀粉例如可以用 0.003-0.024%，优选 0.01-0.03% 的己酸酐交联。在用己酸酐交联之前，淀粉可以用过氧化氢和/或过乙酸处理。优选用量为对应于 0.001%-0.045% 活性氧、最优选用量为对应于 0.005-0.045% 活性氧。磷酸双淀粉例如可以由三偏磷酸钠交联以达到的程度是使得剩余的磷酸酯是不超过马铃薯淀粉的 0.14% 或其它淀粉的 0.04%。淀粉优选是用 0.01%-0.25%，最优选由 0.025-0.15% 三偏磷酸钠在本领域技术人员公知的条件下交联。优选选择交联程度以使得在加工之后达到一定程度的分解。例如，对于三偏磷酸钠 (STMP) 交联而言，使用 0-5000，优选 250-2500 毫克 STMP/每千克淀粉，对于三氯氧磷而言，使

用 0-400，或 0-200，优选 40-150 或 75-100 微升 POCl_3 /每千克淀粉。当然本领域技术人员总是可能发现反应试剂反应的条件，可能是低产率，超出了得到具有所需性能的淀粉的优选条件。磷酸双淀粉也可用三氯氧磷交联直至达到使得对马铃薯而言剩余的磷酸酯是不超过 0.14% 或对其它淀粉而言是不超过 0.4%。淀粉优选是用 0.00010%-0.01% 三氯氧磷在本领域技术人员公知的条件下交联。当然本领域技术人员总是可能发现反应试剂反应的条件，可能是低产率，超出了得到具有所需性能的淀粉的优选条件。

本发明的淀粉颗粒还优选是经受了稳定化处理。稳定化通常是通过本领域技术人员公知的方法进行，例如通过用乙酸酐或乙酸乙烯酯处理、通过羟烷基化或类似处理而得到。通过淀粉的羟烷基化而实施的稳定化例如是用含有表卤醇、或含有环氧基作为反应点的试剂而进行。羟丙基的加成通常是使用环氧丙烷于碱性条件下在淀粉的水悬浮液中进行。交联剂和/或稳定剂是与淀粉在碱性条件下反应。合适的碱性材料是：氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化镁、碳酸钠和磷酸钠。优选碱金属氢氧化物和碳酸盐，最优选是氢氧化钠和碳酸钠。有时添加盐以防止在碱性反应条件下溶胀。优选氯化钠和硫酸钠。使用乙酸酐或乙酸乙烯酯通过乙酰化作用进行稳定化。其它稳定化试剂例如琥珀酸酐、1-辛烯基琥珀酸酐、三聚磷酸钠、正磷酸钾、正磷酸钠或正磷酸。

本发明还提供经受热处理和/或剪切处理的食料，其包括源自于本发明的颗粒的离散粒子。所得的食料具有改进的结构和/或外表，特别是松脆的、均匀的或有光泽的。本发明还提供本发明的淀粉颗粒在制备经受热处理和/或剪切处理以改进结构和/或其味道的食料中的应用和方法。用如下的详细描述非限制性地说明本发明。

详细描述

羟丙基化的交联淀粉的制备

由不同的原材料制备 39% 淀粉浆液。将硫酸钠（100 克/每千克淀粉）和氢氧化钠（7.5 克/每千克淀粉）添加至这个浆液中形成 4.4% 的溶液。将温度升高至 35°C 并添加三偏磷酸钠（NaTMF）。对于低交联淀粉，使用 625 毫克 NaTMF/每千克淀粉，“低”被定义为在 325-1000 毫克 NaTMF/每千克淀粉之间变化或功能上等同于其它交联剂，高交联淀粉是用 2500 毫克 NaTMF/每千克淀粉制得，“高”被定义为在 1000-3500 毫克 NaTMF/每千克淀粉之间变化或功能上等同于其它交联剂。其次，将环氧丙烷（最大取代度 $DS_{\max}=0.33$ ）加入且使反应进行 20-24 小时。将浆液用硫酸中性化成 PH5-6 并通过使用本领域技术人员公知的常规方法洗涤和干燥。所用原材料是支链马铃薯淀粉、正常马铃薯淀粉和糯玉米淀粉和降解的马铃薯淀粉。对于马铃薯淀粉的降解，使用不同的方法例如酸降解、氧化降解或酶降解采用本领域中公知的条件。例如 39% 淀粉浆液是用 10N H_2SO_4 （用量对应于 0.5-20 摩尔%）或用量对应于 0.1-5% Cl_2 的次氯酸钠在 35-45°C，优选在 45°C 下处理 6-24 小时。将产物洗涤和干燥之后用作羟丙基化和交联的原材料。优选地，交联度较高，就使用 625 毫克 NaTMF，因为降解的淀粉的分子量更低。

粘度和分解测量

制备一含有基于干重为 5% 的羟丙基化的和交联的淀粉浆液并在 Brabender 粘度仪按照温度分布曲线进行加热。首先将悬浮液快速地加热至 45°C，然后将所述混合物以 1.5°C/分钟的速率加热至 90°C 并将该温度保持 20 分钟。最后将溶液以 1.5°C/分钟的速率冷却至 25°C。从由

此得到的溶液，利用布鲁克菲尔德仪器测量粘度并得到在某些情况下稀释的溶液的显微图。其次，将溶液暴露至高剪切条件下（Ultraturrax, 10000 rpm）1分钟和2分钟并进行相同的测量。除去这些测量之外，还调查了溶液的结构。

表1显示了粘度测量的结果和表2显示了溶液的显微图的结果（参见作为照片的图1和16）。

表1 粘度测量

淀粉	交联程度	布鲁克菲尔德粘度 (mPas)		
		对于剪切	1分钟剪切之后	2分钟剪切之后
支链淀粉	低	37350	28200	23750
支链淀粉	高	104	1980	1330
正常马铃薯淀粉	低	1330	12066	10440
正常马铃薯淀粉*	高	-	-	-
糯玉米	低	2000	3490	3110
糯玉米	高	18	-	64
酸降解马铃薯淀粉**	低	11760	-	980
酸降解马铃薯淀粉**	高***	14000	-	6050

*高度交联的正常马铃薯淀粉对于良好的测量是稀的。

**6%浓度

***高是指 1250 毫克 NaTMF/千克淀粉（20%水分）

表 2 显微图

淀粉	交联程度	颗粒的分解程度		
		对于剪切	1 分钟剪切之后	2 分钟剪切之后
支链马铃薯淀粉	低	大尺寸, 溶胀	大部分分解, 小尺寸	完全分解, 极小尺寸
支链马铃薯淀粉	高	中等尺寸, 溶胀	部分分解	大部分分解, 小尺寸
正常马铃薯淀粉	低	小尺寸, 溶胀	大尺寸, 溶胀	极大尺寸, 溶胀
正常马铃薯淀粉	高	小尺寸, 溶胀	-	中等尺寸, 溶胀
糯玉米	低	中等尺寸, 溶胀	大部分分解, 小尺寸	完全分解, 极小尺寸
糯玉米	高	小尺寸, 溶胀	-	小尺寸, 溶胀
酸降解马铃薯淀粉	低	大尺寸, 溶胀	-	极小尺寸, 分解
酸降解马铃薯淀粉	高	大尺寸, 溶胀	-	小尺寸, 分解

分解仅仅由糯性的和降解的衍生物进行。高程度和低程度交联的支链马铃薯淀粉两者显示出分解, 而仅仅较低交联的糯玉米衍生物在施加剪切下分解。在剪切之后具有最低交联度的支链和降解的马铃薯淀粉衍生物由比具有更高交联度的衍生物更小的粒子组成。

所有淀粉衍生物在剪切之前基本上具有浆状的、粗糙或无光泽的结构。在剪切之后, 支链淀粉和降解的衍生物变成均匀的、有光泽的和松脆的糊状。较低交联的支链马铃薯衍生物相比于较高交联的衍生物(其在剪切之后类似于糯玉米衍生物)是更粘合性的。降解的马铃薯淀粉衍生物得到低粘度的有光泽的分散体, 同时较高交联的衍生物得到相当于较高交联的支链马铃薯淀粉衍生物的粘性糊。正常的马铃薯淀粉产物在剪切之后保持是浆状和无光泽的。糯玉米衍生物在剪切之后变得更有光泽的、均匀的和奶油状的, 而糊在剪切之前和之后的差别不是象支链马铃薯淀粉衍生物明显。在所有的衍生物之中, 仅仅最大交联的支链马铃薯淀粉得到透明的糊, 这使得其极适合于用在水果

馅中。结果是总结在下列两个表中。

表 3- 5%溶液在剪切之前的结构

淀粉	交联程度	外表
支链淀粉	低	粘性的，浆状，无光泽的
支链淀粉	高	稀的，粗燥的，无光泽的
正常马铃薯淀粉	低	中等粘性，浆状，无光泽的
正常马铃薯淀粉	高	极稀，粗燥，无光泽的
糯玉米	低	中等粘性的，相当有光泽的，无气孔
糯玉米	高	极稀，相当有光泽的，无气孔
酸降解马铃薯淀粉*	低	粘性的，浆状，无光泽的
酸降解马铃薯淀粉*	高	粘性的，浆状，无光泽的

*6%溶液

表 4- 在 2 分钟剪切之后 5%溶液的结构

淀粉	交联程度	外表
支链淀粉	低	高粘性的，松脆，有光泽的，均匀，粘合性，透明
支链淀粉	高	粘性的，有光泽的，均匀的
正常马铃薯淀粉	低	粘性的，浆状，无光泽的
正常马铃薯淀粉	高	稀的，粗燥
糯玉米	低	中等粘性的，有光泽的，均匀，松脆，奶油状，粘合性的，无气孔
糯玉米	高	稀，有光泽的，无气孔
酸降解马铃薯淀粉*	低	稀，有光泽的，无气孔
酸降解马铃薯淀粉*	高	粘性的，有光泽的，均匀，相当透明

*6%溶液

当羟丙基化的交联支链马铃薯淀粉或降解的马铃薯淀粉是用于加工步骤中涉及高剪切的应用时，得到均匀和有光泽的产物。具有低交联程度的支链马铃薯淀粉产物是极透明的且具有粘合性结构。这个粘合性也在类似的糯玉米中发现衍生物中发现，但后者缺乏透明性。带有更高交联度的支链马铃薯淀粉产物是不透明的且是较少粘合性的，但仍然是均匀的和有光泽的。具有高交联度的降解马铃薯衍生物行为类似，而较低交联度得到由小粒子组成的低粘性分散体。正常的马铃薯淀粉衍生物在高剪切条件下得到具有浆状和无光泽的结构。按照颗粒程度，观察到，支链淀粉和降解马铃薯糊的大溶胀粒子在高剪切的影响下分解，这是不能用类似的正常马铃薯淀粉衍生物观察到。这个现象解释了所述的结构差别。玉米衍生物也分解，但这仅仅在低交联程度下观察到。

支链或降解马铃薯淀粉的羟丙基化的和交联衍生物当它们被蒸煮且施加一定量的剪切（蒸汽加压蒸煮）时得到均匀、松脆和有光泽的结构。正常马铃薯淀粉的类似衍生物不具有这些特点。当这个衍生物被蒸汽加压蒸煮时，所述溶液得到无光泽的和浆状的结构。在一些应用中例如佐料、果馅和布丁，希望均匀和有光泽的结构，而在其它的应用中例如番茄酱时，优选浆状结构。所观察到的差别是由于支链淀粉和降解衍生物的颗粒状分解相比于正常马铃薯淀粉衍生物更容易进行而引起的。为了观察这个效应，制备一些羟丙基化的支链马铃薯淀粉。酸降解马铃薯淀粉、正常马铃薯淀粉和具有两种交联度的糯玉米衍生物，并且在低剪切条件下加热之后以及在高剪切条件下之后进行调查。由溶液得到显微图以观察颗粒尺寸的差别。

食品实例

可用匙取的食物佐料

设备：Fryma 胶体磨

佐料 A (PH 4.3-4.4)

组分

	%	克
淀粉衍生物	6.0	180
Paselli MD10	5.0	150
糖粉	2.0	60
盐	1.5	45
苯甲酸钠	0.1	3
山梨酸钾	0.1	3
醋 (5%)	8.0	240
柠檬汁	0.8	24
芥末	1.0	30
蛋粉 (整个)	2.4	72
油	2.0	60
自来水	71.1	2133
总计	100.0	3000

佐料 B (PH 3.6-3.70)

组分

	%	克
淀粉衍生物	6.0	180
Paselli MD10	5.0	150
糖粉	5.0	150
盐	1.5	45
苯甲酸钠	0.1	3
山梨酸钾	0.1	3
醋 (5%)	10.0	300
柠檬汁	0.4	12
芥末	1.0	30
蛋粉 (整个)	2.4	72
油	2.0	60
自来水	66.5	1955
总计	100.0	3000

制备步骤:

- 在一个塑料袋中混合干组分 (除去蛋粉之外)
- 在碗中混合醋、柠檬汁和 1833 克水
- 将干组分混合在所述液体中并在搅拌下于蒸汽浴下加热 15 分钟。
- 冷却至 20°C
- 将蛋粉与其余的组分混合并添加加入芥末
- 在 Fryma 中产生 500 毫巴的真空
- 开动刮具并用淀粉混合物填充 Fryma

- 添加蛋/芥末混合物
- 在 30 秒钟之后添加入油（也是在 30 秒钟内）
- 在 Fryma 中再混合 30 秒钟
- 由此得到所述佐料。

番茄沙司

组分	%
番茄泥	15.0
淀粉衍生物	4.0
盐	2.5
糖粉	12.5
醋（5%）	12.5
苯甲酸钠	0.1
山梨酸钾	0.1
自来水	53.3
总计	100.0

制备步骤

- 混合干组分
- 在沙司盘中混合水和番茄泥
- 添加所述干组分混合料至所述液体中
- 在搅拌的同时加热至 90-95℃
- 在这个温度加热 15 分钟
- 冷却至 20℃

UHT 布丁（荷兰风味）

组分

	克	%
脱脂奶粉	3150	9.3
糖	2310	6.8
淀粉衍生物	1380	4.1
颜料/味道	39	0.12
盐	15	0.04
Satiagel HMR	7.5	0.02
自来水	27 升	79.6

制备步骤

在一个容器中加入 27 升水。将奶粉加入至这个容器中且通过搅拌而悬浮。混合剩余的组分且在 5 分钟之后将它们加入至奶粉中。将悬浮液泵送至缓冲塔中并通过片式热交换器加热至 80℃并转移至一个蒸汽加压蒸煮锅中并在 140℃下蒸煮几秒钟。将布丁冷却至 40℃并装入至随后被密封的杯子中。

凝胶强度测量

佐料的凝胶强度是在 Stevens LFRA 仪器上使用 TA 11 插棒以 2 毫米/秒的速度和 40 毫米的渗透深度而测得。

根据步骤 A 制备可匙取的食物佐料。测定产物的凝胶强度。结果是总结在表 5 中。还就产物的感官性能而对它们进行了评估。

表 5 按照步骤 A 制备的可匙取的食物佐料的 Stevens 凝胶强度 (单位为 mPas)

产物	淀粉	1 天之后凝胶强度	1 周之后凝胶强度	1 个月之后凝胶强度	6 个月之后凝胶强度
A	支链马铃薯淀粉	81	82	98	150
B	WMS	71	76	92	159
C**	马铃薯淀粉	25	25	-	-

**产物 低粘性, 在 1 周之后发生相分离

基于产物 A 和 B 的佐料直接在制成之后均是有光泽的。然而, 在 6 个月之后它们是稍微胶凝且有些呈无光泽的。这可通过用手搅拌而恢复。基于产物 C 的佐料是低粘性的且具有浆状、无光泽的结构。在两周之后, 在产物 C 的佐料中观察到相分离。

在前述的佐料中, 体系的 PH 值是约 4.3。依赖于改性和淀粉的类型, PH 对产物的性能可具有大的影响。在表 6 中, 总结的结果是较多酸性的佐料。

表 6 按照步骤 B 制得佐料的 Stevens 凝胶强度 (单位为 mPas)

产物	淀粉	1 天之后凝胶强度	1 周之后凝胶强度	1 个月之后凝胶强度	6 个月之后凝胶强度
D	支链马铃薯淀粉	150	170	180	250
E	WMS	140	170	190	250

佐料直接在制成之后均是有光泽的。然而, 在 6 个月之后它们是稍微凝胶且有些呈无光泽的。这可通过用手搅拌而恢复。

作为第三种可能性, 支链马铃薯淀粉可用在番茄沙司中。结果是总

结在表 7 中。

表 7 番茄沙司的凝胶强度和粘度

产物	淀粉	改性	Stenvens	布鲁克菲尔德 HAT	布鲁克菲尔德 RVT
F	WMS	Adip-ac	60	11600	17000
G	APS	NaTMF-ac	75	14200	16000
H	APS	Adip-ac	72	13400	14800

基于所有产物的番茄沙司是有光泽的和松脆的。马铃薯淀粉衍生物具有浆状的结构，该结构有时是优选的。

表 8 番茄沙司的粘度

产物	淀粉	改性	在.....之后的粘度（单位为 mPas）		
			1 个月	3 个月	6 个月
F	WMS	Adip-ac	8080	5180	6300
E	APS	POCl ₃ -HP	9340	7860	8280
I	APS	Adip-ac	8540	7140	5900
J	APS	NaTMF-HP	9440	9480	10400

从实验中可以得出的结论是，基于 APS 和 WMS 的汤料的粘度是相近的。所有汤料的结构是松脆和有光泽的。

从食品实例中得到的结论是，由于颗粒分解，支链马铃薯淀粉衍生物给出相当于非分解的糯性谷物衍生物的松脆、有光泽的结构。（糯性）谷物淀粉具有的缺点是它们具有较不受欢迎的味道和由于宗教限制它们有时不能应用在一些食物体系中。

表9 影响淀粉性能的加工设备和条件

设备	条件
蒸汽夹套锅	低剪切，长蒸煮和冷却时间
刮板式蒸煮锅和冷却器	中等剪切，快速蒸煮和冷却时间
蒸汽浸入锅	中等剪切，高温，短蒸煮时间
泵送设备	中到高剪切
蒸汽注入（蒸汽加压）锅	中/高剪切，快速蒸煮，高温
具有闪蒸冷却的刮板式蒸煮锅	高剪切，快速蒸煮和冷却时间
片式热交换蒸煮锅和冷却器	高剪切，短蒸煮和冷却时间
胶体磨	极高剪切

注意：带有刮板混合器的蒸汽夹套锅通常被认为是低剪切的。蒸汽注入和刮板式锅剪切为中等。片式锅、闪蒸冷却器和研磨设备剪切是高的，且均化器剪切是极高的。这是通常的情况，当然损坏也依赖于处理的长度和所用的温度。例如可能的是，蒸汽夹套锅在延长的时间内可达到与均化器在短时间内达到的损坏。

附图的说明

- 图 1 在剪切之前具有低交联程度的支链马铃薯淀粉。
- 图 2 在剪切 1 分钟之后具有低交联程度的支链马铃薯淀粉。
- 图 3 在剪切 2 分钟之后具有低交联程度的支链马铃薯淀粉。
- 图 4 在剪切之前具有高交联程度的支链马铃薯淀粉。
- 图 5 在剪切 1 分钟之后具有高交联程度的支链马铃薯淀粉。
- 图 6 在剪切 2 分钟之后具有高交联程度的支链马铃薯淀粉。
- 图 7 在剪切之前具有低交联程度的正常马铃薯淀粉。

- 图 8 在剪切 1 分钟之后具有低交联程度的正常马铃薯淀粉。
- 图 9 在剪切 2 分钟之后具有低交联程度的正常马铃薯淀粉。
- 图 10 在剪切之前具有高交联程度的正常马铃薯淀粉。
- 图 11 在剪切 2 分钟之后具有高交联程度的正常马铃薯淀粉。
- 图 12 在剪切之前具有低交联程度的糯玉米淀粉。
- 图 13 在剪切 1 分钟之后具有低交联程度的糯玉米淀粉。
- 图 14 在剪切 2 分钟之后具有低交联程度的糯玉米淀粉。
- 图 15 在剪切之前具有高交联程度的糯玉米淀粉。
- 图 16 在剪切 2 分钟之后具有高交联程度的糯玉米淀粉。
- 图 17 在剪切之前具有高交联程度的降解马铃薯淀粉。
- 图 18 在剪切 2 分钟之后具有高交联程度的降解马铃薯淀粉。
- 图 19 在杀过菌的甜点中淀粉的数均粒径分布。曲线 A 是支链马铃薯淀粉衍生物的分布，曲线 B 是正常马铃薯衍生物的分布。使用支链马铃薯淀粉衍生物制得具有消费者十分欢迎的均匀和有光泽的结构。使用正常的马铃薯淀粉制得通常不十分讨人喜欢的粗燥的、无气孔或无光泽的甜点。使用显微验光分析而测量粒子尺寸；也就是说，两条曲线是通过甜点样品的显微图任意地画出，相当于例如图 1-16 之任一中所示，且由所述线分割的每个粒子具有对应于由所述粒子切割的线段的长度的尺寸。

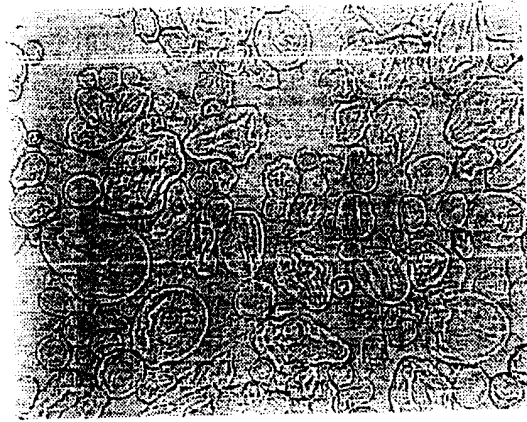


图 1 在剪切之前具有低交联程度的支链马铃薯淀粉。

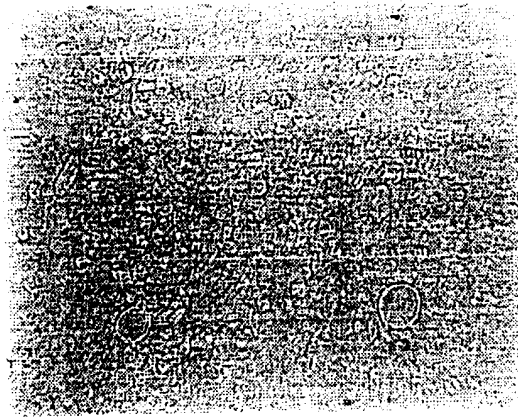


图 2 在剪切 1 分钟之后具有低交联程度的支链马铃薯淀粉。

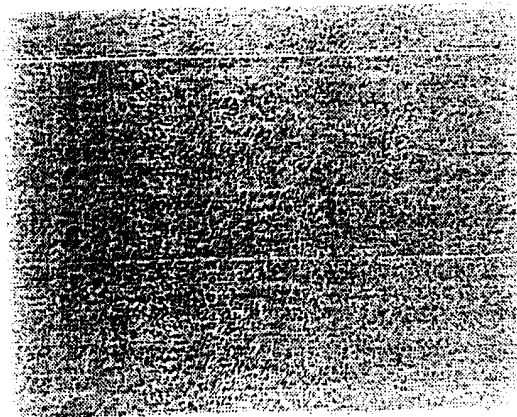


图 3 在剪切 2 分钟之后具有低交联程度的支链马铃薯淀粉。

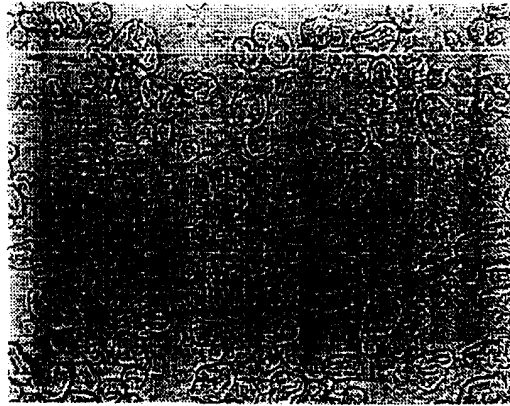


图 4 在剪切之前具有高交联程度的支链马铃薯淀粉。

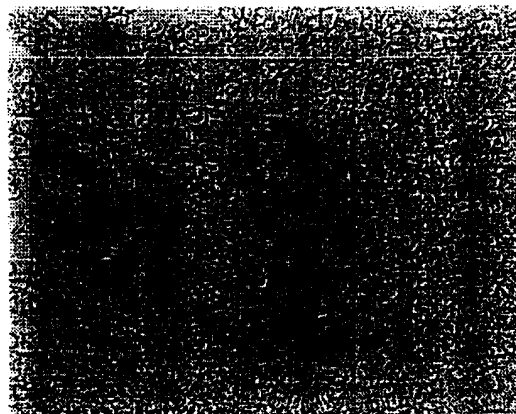


图 5 在剪切 1 分钟之后具有高交联程度的支链马铃薯淀粉。

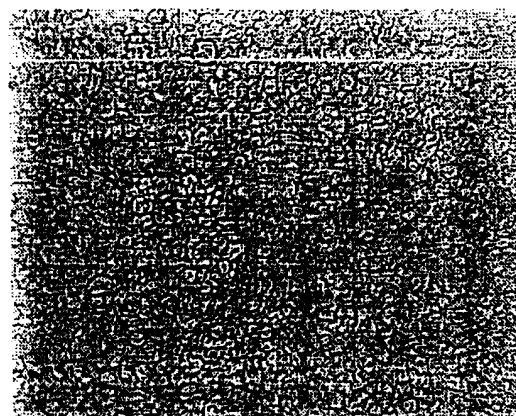


图 6 在剪切 2 分钟之后具有高交联程度的支链马铃薯淀粉。

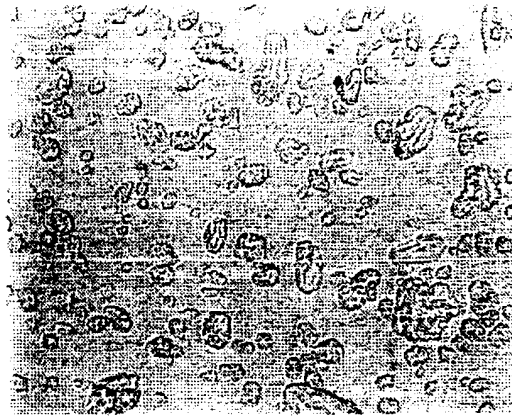


图 7 在剪切之前具有低交联程度的正常马铃薯淀粉。

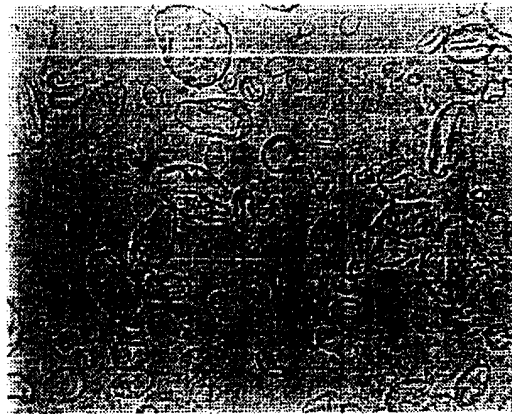


图 8 在剪切 1 分钟之后具有低交联程度的正常马铃薯淀粉。

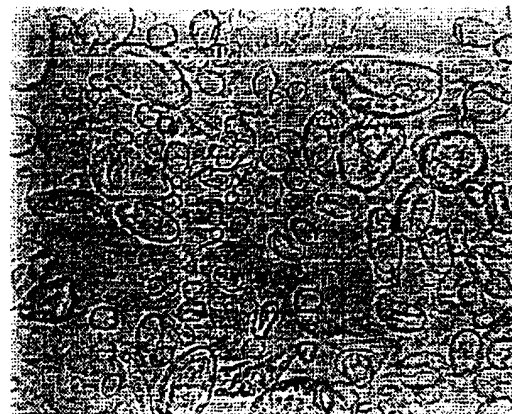


图 9 在剪切 2 分钟之后具有低交联程度的正常马铃薯淀粉。



图 10 在剪切之前具有高交联程度的正常马铃薯淀粉。

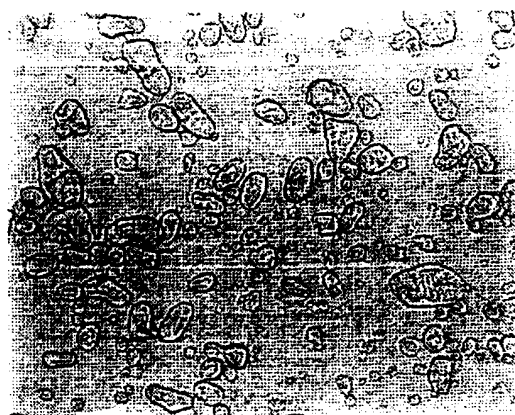


图 11 在剪切 2 分钟之后具有高交联程度的正常马铃薯淀粉。

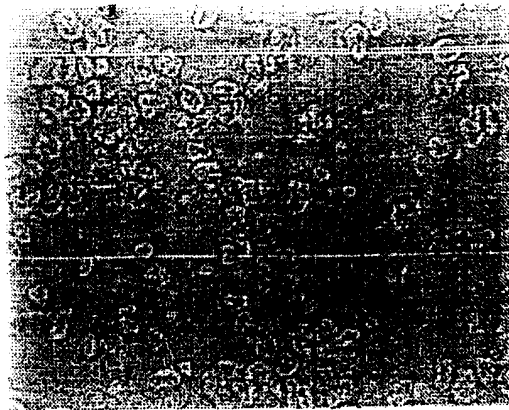


图 12 在剪切之前具有低交联程度的糯玉米淀粉。

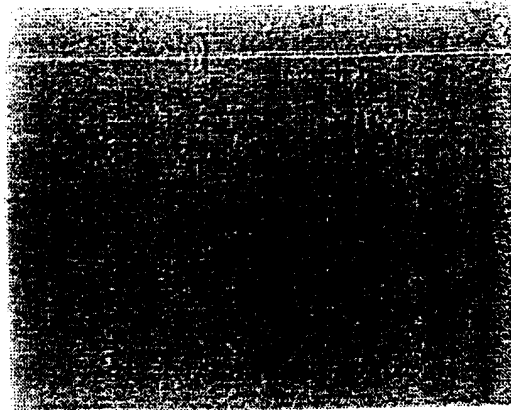


图 13 在剪切 1 分钟之后具有低交联程度的糯玉米淀粉。

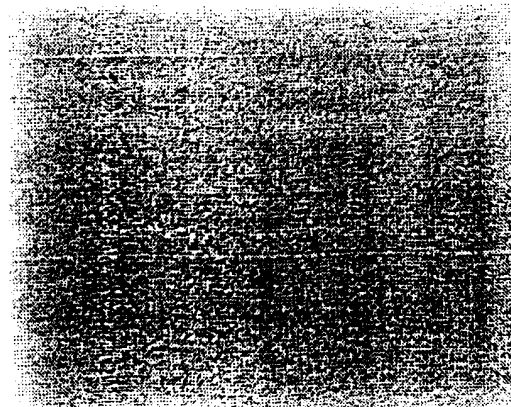


图 14 在剪切 2 分钟之后具有低交联程度的糯玉米淀粉。

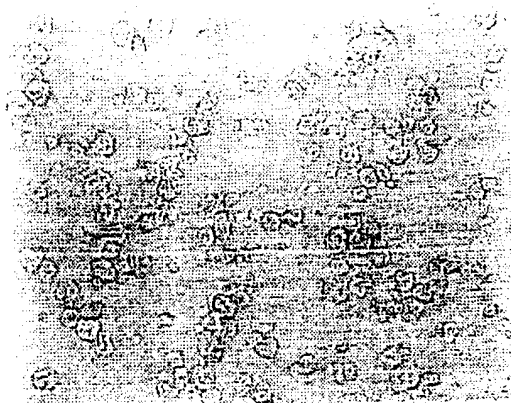


图 15 在剪切之前具有高交联程度的糯玉米淀粉。

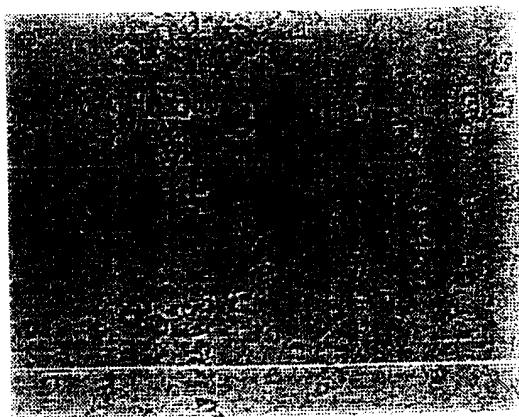


图 16 在剪切 2 分钟之后具有高交联程度的糯玉米淀粉。

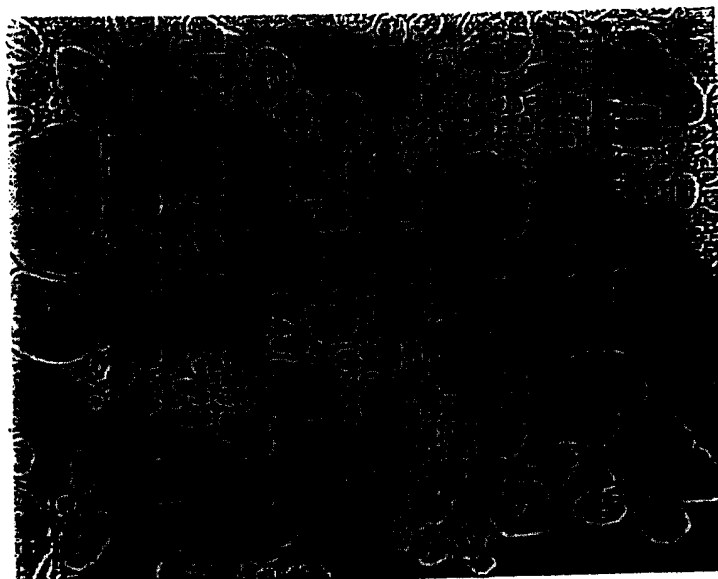


图 17 在剪切之前具有高交联程度的降解马铃薯淀粉。

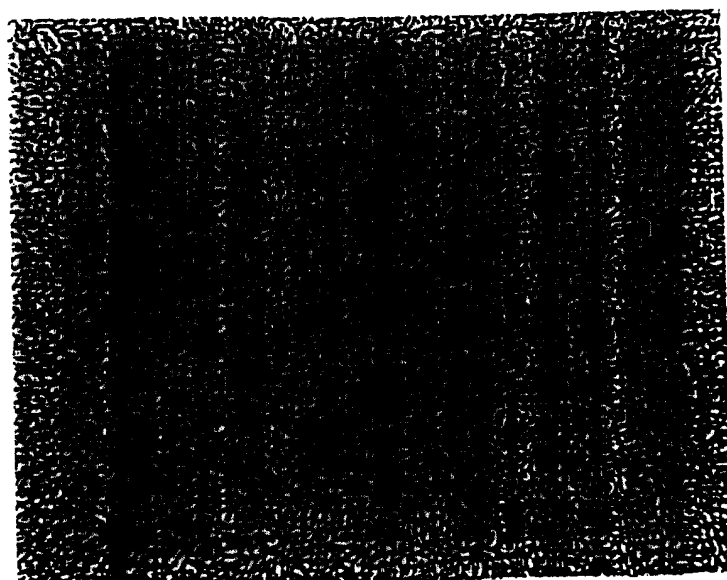


图 18 在剪切 2 分钟之后具有高交联程度的降解马铃薯淀粉。

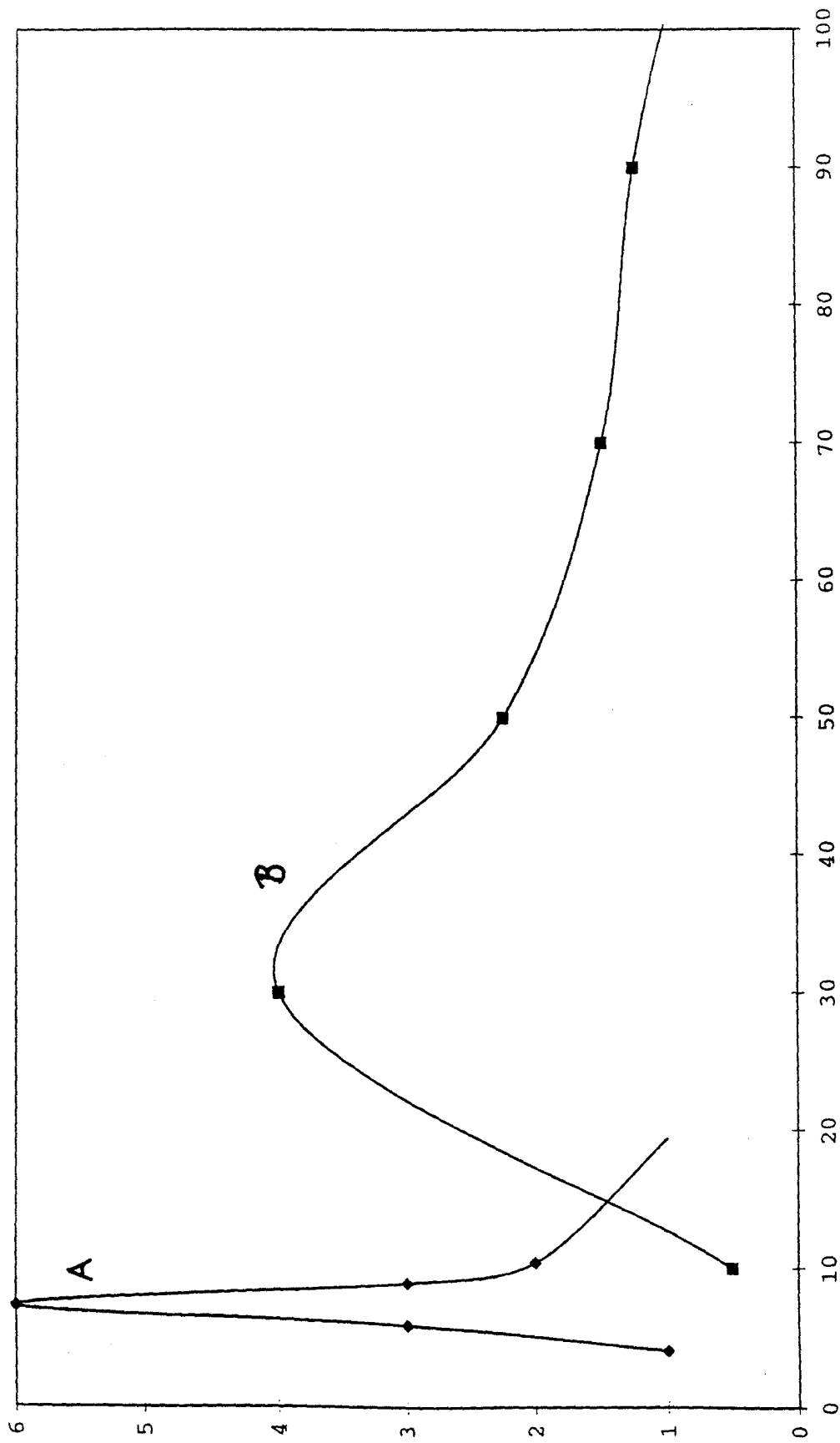


图 19