



**SUOMI—FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 70229  
**UTLÄGNINGSSKRIFT**

C (45) Patentti myönnetty  
Patent meddelat 15 09 1986

(51) Kv.lk./Int.Cl.<sup>4</sup> C 08 B 30/12, C 12 P 19/14

(21) Patentihakemus — Patentansökning 820517

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 16.02.82

(23) Alkupaivä — Giltighetsdag 16.02.82

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 24.08.82

(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. —  
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 28.02.86

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 23.02.81

Englanti—England(GB) 8105611

Toteennäytetty—Styrkt

(71) CPC International Inc., International Plaza, P.O. Box 8000,  
Englewood Cliffs, New Jersey 07632, USA(US)

(72) Georges Henri Albert Marquette, Haubourdin, Ranska-Frankrike(FR),  
Michel Gonze, Bryssel, Belgia-Belgien(BE),  
Christopher Lane, Montreal, Quebec, Kanada(CA)

(74) Oy Kolster Ab

(54) UHF-säteilyllä modifioitu tärkkelys ja menetelmä sen valmistamiseksi -  
Medelst UHF-strålning modifierad stärkelse och förfarande för dess  
framställning

(57) Tiivistelmä

Tärkkelys, joka sisältää 4 - 60 paino-% vettä, altistetaan UHF-säteilylle, jonka taajuus on edullisesti 2450 MHz, 15 minuuttiin asti sellaisissa olosuhteissa, että tärkkelys saavuttaa maksimilämpötilan, joka ei ole korkeampi kuin 100°C, eikä hyytelöidy merkittävästi. Käsitellyn tärkkelyksen kiteisyys ei ole suurempi kuin puolet käsittelemättömän tärkkelyksen kiteisyydestä ja sillä voi olla parantunut reologia, dispergoituvuus kuumaan veteen ja herkkyys amylolyyttiselle entsyymi-hyökkäykselle.

(57) Sammandrag

Stärkelse med från 4 till 60 vikt-% vatten underkastas UHF radiation, företrädesvis av 2450 MHz, upp till 15 minuter under sådana betingelser, att stärkelsen når en maximal temperatur som inte är högre än 100°C och inte gelatineras märkligt. Den behandlade stärkelsen har en kristallinitet som inte är mera än hälften av den av obehandlad stärkelse och har förbättrad reologi, dispersitet i hett vatten och känslighet för amylolytisk enzymattack.

UHF-säteilyllä modifioitu tärkkelys ja menetelmä sen valmistamiseksi.

Keksintö koskee tärkkelyksen modifiointia käyttämällä  
5 UHF- (ultra-suurtaajuus) säteilyä. GB-hakemusjulkaisussa  
8013630 kuvataan menetelmää tärkkelyksen modifioimiseksi  
kemiallisesti, jolloin tärkkelystä ja sen kanssa kemialli-  
sesti reagoivaa reagenssia sisältävä seos, saatetaan alt-  
tiiksi UHF-säteilylle. Esillä olevan keksinnön mukaiseen  
10 menetelmään ei liity tärkkelyksen saattamista kemiallisesti  
reagoimaan reagenssin kanssa.

Tärkkelystä on aikaisemmin alistettu UHF-säteilylle  
eri tarkoituksia varten. UHF-säteilyä on käytetty kuumenta-  
mista tai kuivaamista varten yli 100°C:n lämpötiloissa, mutta  
15 tällä ei ole pyritty rakentamaan tai ominaisuuksien modifi-  
ointiin eikä sellaista ole myöskään ilmoitettu. UHF-sätei-  
lyä on käytetty tärkkelyksen keittämiseen tai esikeittämiseen.  
Esillä olevan keksinnön mukaiseen menetelmään ei sensijaan  
liity tärkkelyksen geeliytymistä. UHF-säteilyä on käytetty  
20 geeliytyneen tärkkelyksen kuumentamiseen ennen hydrolyysiä.  
Keksinnön mukaisessa menetelmässä on sitä vastoin kysymys  
pelkästään puhtaasta (geeliytymättömästä) tärkkelyksestä.

Tärkkelys on myös saatettu muihin käsittelyihin sen  
ominaisuuksien modifioimiseksi. Dekstrinointi käsittää  
25 tärkkelyksen käsittelyn korkeassa lämpötilassa ja alhaisessa  
kosteudessa ja saa aikaan tärkkelysketjun sekä hajoamisen  
että hajoamistuotteiden polymeroitumisen; syntynyt tuote ei  
enää ole todellista tärkkelystä. Teloilla kuivaaminen ja  
suulakepuristuskäsittelyn antavat pelkästään geeliytyntä  
30 tärkkelystä. Tärkkelyksen käsittelyä suuressa paineessa ja  
alhaisessa lämpötilassa on tutkittu laboratoriossa. Käsittelyn  
seurauksena tapahtuu tärkkelysketjun tilastollinendepolyme-  
roituminen ja tärkkelysrakeiden rakenteen täydellinen tuhou-  
tuminen, niin että tuote ei taaskaan ole todellista tärkke-  
35 lyä.

70229

Kuumakosteuskäsittely käsittää puhtaan tärkkelyksen saattamisen yleensä vesipitoisuudessa väliltä 15-30% n. 80°C:n lämpötilaan useaksi tunniksi. Kiteisistä alueista ei ole tehty tutkimuksia, mutta on tunnettua, että tiettyjen tärkkelysten (esim. perunatärkkelyksen) röntgenspektrit voidaan modifioida kuumakosteuskäsittelyllä, kun taan mitään tämänkaltaista modifioitumista ei havaita normaalilla maissitärkkelyksellä. Siten on todennäköistä, että kiteisillä alueilla tapahtuu jonkinlaista uudelleenjärjestymistä, mutta että kuumakosteuskäsittely ei pysty vähentämään tai hävittämään näitä alueita. Sensijaan tämän keksinnön mukainen UHF-käsittely voidaan suorittaa hyvin nopeasti ja siitä on seurausena tärkkelyksen kiteisten alueiden väheneminen tai tuhoaminen halutuin tuloksin kuten seuraavassa selostetaan.

Keksintö koskee menetelmää tärkkelyksen modifioimiseksi, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että sen ja veden alkuseos, joka sisältää 25-60 paino-% vettä, laskettuna tärkkelyksen ja veden kokonaismäärästä, saatetaan alttiiksi UHF-säteilylle olosuhteissa, jotka on valittu niin, että tärkkelys saavuttaa enintään 100°C:n maksimilämpötilan eikä geeliydy merkittävästi, ja tärkkelys, jonka kiteisyys on korkeintaan puolet käsittelemättömän tärkkelyksen kiteisyydestä, otetaan kalteen.

Keksintö koskee myös UHF-säteilyllä modifioitua tärkkelystä, joka ei ole merkittävästi geeliytynyt ja jonka kiteisyys on korkeintaan puolet käsittelemättömän tärkkelyksen kiteisyydestä ja jolle on tunnusomaista, että se on valmistettu edellä kuvatulla menetelmällä.

Käytetyn tärkkelyksen luonne ei ole ratkaiseva. Sopivia tärkkelyksiä ovat maissitärkkelys, perunatärkkelys, vehnätärkkelys, tapiokatärkkelys, riisitärkkelys, hirsitärkkelys, vahamainen maissitärkkelys ja vahamainen hirsitärkkelys. Tärkkelystä voidaan käyttää seoksena muiden aineiden kanssa, esimerkiksi jauhon muodossa, vaikkakaan tämä ei ole edullista. Mitään ainetta ei ole kuitenkaan läsnä, joka

70229

reagoi kemiallisesti tärkkelyksen kanssa käsittelyolosuh-  
teissa, koska keksintö käsittää tärkkelyksen talteenoton  
eikä tärkkelysjohdannaisen talteenoton. Tärkkelys on puh-  
dasta, ts. rakeisessa tilassa sekä menetelmän alussa että  
5 lopussa. Käsittelyolosuhteet valitaan niin, että mitään  
merkittävää tärkkelyksen geeliytymistä ei tapahdu.

Jos käsittelystä tärkkelyksestä tehdään vesipitoinen  
liete, entsyymaattista hydrolyysiä tai muuta jatkokäsittelyä  
varten, on toivottavaa, että lietteen viskositeetti olisi  
10 sellainen, että sitä olisi helppo käsitellä. Jos huomatta-  
vaa geeliytymistä on tapahtunut UHF-säteilykäsittelyn aikana,  
silloin vesipitoisella lietteellä voi olla liian suuri vis-  
kositeetti.

Jos käytetään suuria vesipitoisuuksia menetelmästä  
15 tulee vähemmän tehokas, koska vapaa vesi absorboi lisäänty-  
vän osuuden UHF-sätelyenergiasta. Tästä syystä kosteus-  
sisältö pidetään edullisesti korkeintaan 50 paino-%:ssa.  
Edullisesti voidaan lähtöaineena käyttää tärkkelyssuoda-  
tuskakkua, jonka kosteus on 32 - 35 %.

20 Tärkkelyksen lämpötilan nousua ei voida välttää  
käsittelyn aikana, mutta lämpötilana tulisi olla enintään  
100°C. Lämpötilan ei myöskään anneta nousta siinä määrässä,  
että tärkkelys merkittävästi geeliytyy; lämpötila, jossa  
tämä tapahtuu, riippuu tärkkelyksen kosteussisällöstä.  
25 UHF-säteilyn taajuus on väliltä 300 MHz - 300.000 MHz. Tältä  
alueelta ainoastaan tietyt spesifiset nauhat ovat sallittuja  
teollista käyttöä varten useissa maissa, ja nämä ovat  
915, 2450, 5800 ja 22155 MHz. Taajuus, joka parhaiten  
vastaa tärkkelysketjun H-OH-dipolin aktivoimisenergiaa, on

taajuus 2450 MHz. Uskotaan, että tästä aktivoitumisesta on seurauksena dipolien orientoituminen muuttuvassa säteilykentässä ja että tuloksena saatu värähtely pilkkoo labiilit sidokset, joiden läsnäolo tekee vaikuttamisen tärkkelysrakeiden kiteisiin alueisiin niin vaikeaksi.

Aika, joka on tarpeen tärkkelyksen käsittelymiseksi haluttujen ominaisuuksien saamiseksi, riippuu eri tekijöistä kuten käytettävissä olevasta tehosta tärkkelyksen painoyksikköä kohti, käsiteltävän näytteen muodosta ja lämpötilasta, jolle on mahdollista altistaa tärkkelys. Tavallisesti altistus aika UHF-säteilylle on 20 sekunnista 10 tai mahdollisesti 15 minuuttiin, edullisesti alle 5 minuuttia ja usein alle 1 minuutin. UHF-käsittelyn todellinen kesto aika riippuu kosteussisällöstä ja laitteiston mikroaaltotehosta.

Käytetyn laitteiston luonne ei ole ratkaiseva. Edullisesti tällainen laitteisto käsittää tunnelin, jonka ontelo muodostaa aaltoputken UHF-säteilylle ja jonka dimensiot määräävät säteilyn taajuuden. Tällainen laitteisto on kaupallisesti saatavissa (Industrie Microondes Internationale, tavaramerkki Gigatron).

Tärkkelysaine voidaan kuljettaa tunnelin läpi kuljetushihnalla ja näin käsitelty tärkkelysaine voidaan säkitää suoraan. Vaihtoehtoisesti tärkkelysaine voidaan panna sopivasta aineesta tehtyihin säkkeihin tai säiliöihin ennen käsittelyä ja itse säkit tai säiliöt saatetaan UHF-säteilyyn. Tämä vaihtoehto on mahdollinen vain, jos lämpötila käsittelyn aikana ei nouse tasolle, joka vahingoittaa säkkeitä tai säiliöitä.

Eräs vaikutus, joka tämän keksinnön menetelmällä saavutetaan, on tärkkelysrakeiden sisältämien kiteisten

alueiden väheneminen tai täydellinen tuhoutuminen. On tunnettua, että nämä kiteiset alueet määräävät erilaisissa tärkkelystyypeissä tärkkelysrakeiden rakenteen ja antavat niille spesifisiä ominaisuuksia (reologisia, reaktiivisuuden kemiallisten aineiden ja entsyymien kanssa, paisumislämpötilan, dispergoituvuuden). Näiden alueiden vähentämisestä tai tuhoamisesta UHF-säteilyn avulla on seurauksena puhtaita tärkkelyksiä, joilla on spesifisesti modifioituja ominaisuuksia (esim. parempi reologinen pysyvyys, alempi huippuviskositeetti, korkeampi paisumislämpötila, parantunut dispergoituvuus kuumaan veteen, suurempi reaktiivisuus kemiallisten aineiden ja entsyymien kanssa).

Tärkkelyksen kiteisyys voidaan määrittää mittaamalla ominaistilavuus (H.N. Dengate et al, Starch, 30 (1978) No. 3, sivut 80-84), mitä seuraa S Nara'n kuvaama laskutoimitus julkaisussa Die Staerke, 31 (1979) No. 3, sivut 73-75. Kun tutkittavan tärkkelyksen ominaistilavuus tunnetaan, voidaan kiteisyys X laskea kaavasta

$$X = \frac{V_a - V_o}{V_a - V_c}$$

jossa  $V_a$  on amorfisen osan ominaistilavuus

$V_c$  on kiteisen osan ominaistilavuus

$V_o$  on tutkittavan tärkkelyksen ominaistilavuus.

Eri tärkkelyslajeille:

	$V_a$	$V_c$
maissitärkkelys	0,687	0,629
perunatärkkelys	0,673	0,629
vahamainen maissitärkkelys	0,673	0,629
tapiokatärkkelys	0,684	0,629

S Naran mukaan on kiteisen aineen osuus puhtaassa tärkkelyksessä väliltä 0,3 - 0,47 kokonaistärkkelyksestä, riippuen tärkkelyslähteestä, jolloin loppuainees on amorfista.

Erytisesti maissitärkkelyksen kiteisyys on 0,42 ja perunatärkkelyksen 0,34. Ominaisuuksien merkittävän

modifioinnin saavuttamiseksi UHF-säteilykäsittelyllä on tavallisesti toivottavaa vähentää lähtöaineen kiteisyyttä ainakin 50 %:lla. Kuten seuraavissa esimerkeissä on osoitettu, on UHF-käsittelyllä hyvin helppo vähentää kiteisyys

5

alle 0,1, jopa aina 0,0:aan asti.

UHF-säteilykäsittelyn eräs ominaispiirre on, että vaikka tärkkelyksen kiteisyys vähenee tai tuhoutuu, tärkkelyksen raemainen luonne ei muutu. Uskotaan, että UHF-käsittelystä on seurauksena joidenkin haarojen särkyminen

10

$\alpha$  1  $\rightarrow$  6 sidoksilla; tämä tarkoittaa, että pääketjuihin sidotut sivuketjut voivat erottua ja siten tehdä kemiallisten reagenssien tai entsyymien toiminta paremmin luoksepääseväksi. Ainoastaan H-OH-dipolien aktivoituminen voisi aikaansaada tällaisen tuloksen ilman, että sitä seuraisi rakeen rakenteen täydellinen tuhoutuminen kohtuullisen lyhyessä ajassa alle 100°C:n lämpötilassa.

15

Geeliytyminen voidaan määrittää seuraavalla kokeella. 25 g:n tärkkelysnäyte lietetään 100 ml:aan vettä ympäristön lämpötilassa. Suspensio suodatetaan paperisuodattimella ja suodos tutkitaan. Jos suodoksen haihtumaton sisältö painaa vähemmän kuin 1,3 g, silloin tärkkelyksen ei katsota olevan merkittävästi geeliytynyt.

20

Seuraavissa esimerkeissä on esitetty Brabender-viskositeetit. Brabender-viskositeetti mitataan pitkän tärkkelysmaidon kuumentamis- ja jäädyttämissykliä sopivassa laitteessa. Kuumentaminen ja jäädyttäminen tapahtuvat 1,5°C:lla/min. ja sykli on seuraava:

25

Aika (minuutteja)	0	30	40	70	80
Lämpötila (°C)	50	95	95	50	50

30

Lämpötilan kohoamisen aikana tärkkelysmaito saavuttaa, useamman minuutin kuluttua, paisumislämpötilansa, ts. tärkkelysrakeet alkavat imeä vettä rakenteeseensa. Muistiinmerkitty viskositeetti nousee progressiivisesti.

35

Usean lisäminuutin jälkeen sisäiset sidokset, jotka ylläpitävät rakeiden pysyvyyden, särkyvät. Rakeet hajoavat.

Viskositeetin kasvu lakkaa ja hyvin pian se alenee vähitel-  
len kun lämpötila jatkaa nousuaan 95°C:seen. Huippuvisko-  
siteetti ja huippulämpötila havaitaan.

5 Tauon jälkeen 95°C:ssä näin valmistettu tahna jääh-  
dytetään nopeudella 1,5°C/min. 50°C:seen ja pidetään tässä  
lämpötilassa 10 minuuttia. Tämän toimituksen aikana visko-  
siteetti kasvaa progressiivisesti kun lämpötila alenee, saa-  
vuttaakseen, pysähdysjakson aikana 50°C:ssa, arvon, joka on  
luonteenomainen peräytymiselle.

10 Kaikilla tärkkelyslajeilla Brabender-huippuvisko-  
siteetti alenee seurauksena tämän keksinnön mukaisesta  
UHF-säteilykäsittelystä. Jos käsittelyä jatketaan riittä-  
vä aika, Brabender-huippu yksinkertaisesti häviää; tämä tar-  
koittaa, että viskositeetti ei missään vaiheessa kulje  
15 Brabender-profiilia pitkin. Tärkkelyksillä, joita on kä-  
sitelty tämän keksinnön mukaisesti, ei edullisesti ole joko  
ollenkaan Brabender-huippuviskositeettia tai niiden Bra-  
bender-huippuviskositeetti ei ole suurempi kuin puolet  
käsittelemättömän tärkkelyksen huipusta.

20 UHF-säteilykäsittelyn vaikutus taannehtivaan visko-  
siteettiin vaihtelee; maissitärkkelyksellä ja vahamaisella  
maissitärkkelyksellä taannehtiva viskositeetti pienenee;  
perunatarkkelyksellä se yleensä kasvaa olosuhteista riippu-  
en; tapiokatarkkelyksellä se ei suuresti muutu. Nämä vai-  
25 kutukset voivat olla eri tavoin arvokkaita, riippuen käytös-  
tä, johon käsitelty tärkkelys joutuu.

Seuraavissa esimerkeissä entsyymi-Brabender-huippu-  
viskositeetit on esitetty. Nämä saatiin standardimenetel-  
mällä käyttäen Brabender-amylografia. 31,5 g (kuivaa)  
30 tärkkelystä dispergoidaan veteen antamaan 450 g 7-% kuiva-  
ainetta sisältävä dispersio. pH asetetaan 6,5:een ja li-  
sätään 0,1 %  $\alpha$ -amylaasia tärkkelyksestä laskettuna. Liete  
kuumennetaan 75°C:seen ja pidetään tässä lämpötilassa 35  
minuuttia. Tänä aikana viskositeetti nousee ja putoaa  
35 sitten ja huippuarvo merkitään muistiin. Entsyymi-Brabender-

huippuviskositeeti antavat osoituksen tärkkelyksen herkkydestä  $\alpha$ -amylolyysille. Tämän keksinnön mukaisilla UHF-säteilyllä käsitellyillä tärkkelyksillä on suurempi herkkyys amylolyyttisten entsyymien vaikutukselle kuin käsittelemättömillä tärkkelyksillä.

Seuraavissa esimerkeissä on esitetty dispergoituvuus kuumaan veteen. Dispergoituvuuden mittaamiseksi pidetään 500 ml vettä 90°C:ssä ja sekoitetaan kierrosnopeudella 133 r/min. puoliksiupotetulla siipisekoittimella. 5 g testattavaa tärkkelystä (seulottu alle 0,5 mikronin osaskokoon) vapautetaan veden pinnalle. 15 sekunnin kuluttua vesi lasketaan pois sulkuhanan kautta jatkuvasti sekoittaen ja dispergoituneen tärkkelyksen osuus arvioidaan kuivaamalla ja punnitsemalla. Tämän keksinnön mukaisten UHF-säteilyllä käsiteltyjen tärkkelysten dispergoituvuus kuumaan veteen lisääntyy toisinaan, vaikkakaan ei aina, verrattuna käsittelemättömiin tärkkelyksiin, usein kertoimella 10 % tai enemmän. Parantunut dispergoituvuus kuumaan veteen on varsin merkityksellistä eri käyttötarkoituksissa.

Esimerkki 1 osoittaa muutokset maissitärkkelyksen kiteisyydessä. Esimerkit 2 - 4 ja 6 esittävät muutoksia eri tärkkelysten reologisissa ominaisuuksissa, kiteisyydessä ja dispergoituvuudessa. Esimerkit 5 ja 7 esittävät muutoksia herkkyydessä amylolyyttiselle entsyymi-vaikutukselle.

Kaikissa esimerkeissä todettiin että UHF-säteilyllä käsitellyt tärkkelykset eivät olleet merkittävästi geeliytyneet ja että lämpötila ei ollut noussut yli 100°C:n käsittelyn aikana.

#### Esimerkki 1

Rakeinen maissitärkkelys, jolla on eri kosteussisällöt, altistetaan eri ajan jaksoiksi UHF-säteilylle, jonka teho on 300 W ja taajuus 2450 MHz. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

## Taulukko 1

## Tärkkelyksen kiteisyys UHF-käsittelyn jälkeen

Käsittelyaika (sekunteja)	12 %:n kosteus		20 %:n kosteus		35 %:n kosteus	
	Maks. lämpöt. (°C)	Kitei- syys	Maks. lämpöt. (°C)	Kitei- syys	Maks. lämpöt. (°C)	Kitei- syys
0	20	0,5	20	0,45	20	0,45
20	59	0,40				
25					65	0,071
30	74	0,17	70	0,08	73	0,03
35	80	0,15	75	0,06	82	0,03
40	91	0,09	86	0,06	90	0
45			93	0,04	97	0
50	96	0,07	97	0		
55			98	0		
60	100	0	99	0	98	0

## Esimerkki 2

Alhaisen viskositeetin omaavan maissitärkkelyksen valmistus.

Normaali rakeinen maissitärkkelys, joka on vettä lisäämällä säädetty 36 %:n vesipitoisuuteen, levitetään 3 cm:n paksuiseksi kuljetushihnalle (40 cm leveä) ja altistetaan UHF-säteilylle 5,5 m:n pituisessa tunnelissa 30 KW:n teholla ja 2450 MHz:n taajuudella. Tässä tunnelissa säteily itseasiassa leviää vain n. 2 m:n pituudelle. Tärkkelys absorboi säteilyä pituudella, joka on suurempi kuin 2 m, mutta ei ole helposti määritettävissä. Tässä oletetaan, että tärkkelys altistuu säteilylle koko tunnelin pituudelta. Kuljetushihnan liikenoisuus asetetaan vastaavasti arvoihin 2,8 m/min., 1,1 m/min. ja 0,55 m/min., mikä antaa vastavasti käsittelyajat 2, 5 ja 10 minuuttia. Tällä tavalla käsitelty tärkkelys poistuu tunnelista lämpötilassa 95 - 98°C. Tärkkelysten luonteenomaiset ominaisuudet verrattuna käsittelemättömään maissitärkkelykseen on annettu seuraavassa taulukossa 2.

Taulukko 2

Käsittelyaika (min.)	Brabender-normaali- huippu (P) taanneh- tiva (R)	Entsyaattinen Brabender- huippu	Kiteisyys
5	Verrokki P 360 R 700	700	0,46
10	2 P 280 R 680	400	0,02
15	5 P - R 500	0	0,02
	10 P - R 300	0	0

Oheisten piirrosten kuva 1 on graafinen esitys, joka esittää viskositeettiä Brabender-yksiköissä aikaa ja lämpötilaa vastaan. Taulukossa 2 esitetty huippu- ja taannehtivat viskositeetit on otettu tämän kuvan käyristä. Havaitaan, että UHF-käsittely pienentää sekä huippu- että taannehtivia viskositeettejä ja että tämä pieneneminen on merkittävämpää pidemmällä käsittelyajoilla. Itse asiassa näytteillä, joita on käsitelty 5 ja 10 minuuttia, ei ole mitään todellista huippuviskositeettia Brabender-profiilissa ja tämä osoittaa, että näiden tärkkelysten kiteisyys on pääasiallisesti täysin tuhoutunut.

Entsyaattiset Brabender-huippuviskositeetikuvat on saatu muulla kuin standardimenetelmällä. Jälleen entsyymaattisen Brabender-huippuviskositeetin poissaolo tärkkelyksellä, jota on käsitelty 5 ja 10 minuuttia, osoittaa, että näiden tärkkelysten kiteiset alueet ovat pääasiallisesti täydellisesti tuhoutuneet UHF-säteilyn vaikutuksesta.

Tärkkelyksen paisumislämpötila on osoitettu pisteessä, jossa profiili alkaa nousta jyrkästi ordinaatalta. Havaitaan, että tämä lämpötila ei ole suuresti muuttunut maissitärkkelyksen UHF-käsittelyn vaikutuksesta.

5 Esimerkki 3

Pienen viskositeetin omaavan puhtaan maissitärkkelyksen valmistus.

10 Samassa laitteessa ja samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 2 säädettiin puhdas rakeinen maissitärkkelys seuraaviin vesipitoisuuksiin 28 %, 36 % ja 46 %, ja käsiteltiin UHF-säteilyllä, jonka taajuus oli 2450 MHz ja teho 30 KW, käyttäen kuljetushihnan liikenopectta 1,1 m/min. ja siten 5 minuutin käsittelyaika. Tämän tärkkelyksen luonteenomaiset ominaisuudet käsittelyn jälkeen verrattuna  
15 lähtömaissitärkkelykseen on annettu seuraavassa taulukossa 3.

Taulukko 3

Tärkkelyksen vesipitoisuus ennen UHF-käsittelyä	Brabender normaali-huippu (P) taannehtiva (R)	Entsyaattinen Brabender-huippu	Kiteisyys	Dispergoituvuus kuumaan veteen %
Verrokki	P 360 R 700	700	0,46	52
28 %	P 300 R 700	420	0,43	54
36 %	P - R 500	0	0,21	61
46 %	P - R 300	0	0	59

Esimerkki 4

Puhtaan perunatärkkelyksen käsittely.

Puhdasta perunatärkkelystä, joka on asetettu vesipitoisuuksiin 19 %, 26 %, 38 % ja 41 % esimerkeissä 2 ja 3 esitetyissä olosuhteissa, käsitellään UHF-säteilyllä, jonka taajuus on 2450 MHz ja teho 30 KW, jolloin kuljetushihnan liikenopeus on 1,1 m/min. ja käsittelyaika 5 minuuttia.

Tärkkelyksen luonteenomaiset ominaisuudet käsittelyn jälkeen, verrattuna lähtöperunatärkkelyksen vastaaviin ominaisuuksiin, on esitetty seuraavassa taulukossa 4.

Taulukko 4

Perunatärkkelyksen vesipitoisuus ennen UHF-käsittelyä	Brabender-normaali huippu (P) taannehtiva (R)	Kiteisyys	Dispergoituvuus kuumaan veteen
Verrokki	P 3920 R 1320	0,36	40
19 %	P 3300 R 1700	0,11	39
26 %	P 2500 R 1980	0,05	40
38 %	P 2150 R 2320	0,01	54
41 %	P 1800 R 2080	0	57

Oheisten piirrosten kuva 2 on graafinen esitys viskositeetistä Brabender-yksiköissä lämpötilaa ja aikaa vastaan ja se esittää esimerkin 4 mukaisesti saatuja profiileja, joista luvut edelliseen taulukkoon 4 on saatu. Perunatärkkelys poikkeaa maissitärkkelyksestä siinä, että

huippu-Brabender-viskositeetti on suurempi kuin taannehtiva viskositeetti; kuten kuvasta näkyy, pienentää UHF-säteilykäsittely huippuviskositeettia (tämä on UHF-käsittelyn ominaispiirre), mutta taannehtiva viskositeetti kasvaa jonkin verran. UHF-säteilykäsittely nostaa myös tärkkelyksen paisumislämpötilaa, seikka, joka voi olla arvokas tietyissä käyttötarkoituksissa.

#### Esimerkki 5

Puhtaan maissitärkkelyksen käsittely rakeisessa tilassa, joka tärkkelys on tarkoitettu runsaasti maltoosia sisältävän hydrolysaatin valmistamiseksi.

Puhdas rakeinen maissitärkkelys asetettiin 35 %:n vesipitoisuuteen ja jaettiin kolmeen osaan. Ensimmäinen osa toimi verrokkina. Toista osaa käsiteltiin esimerkin 2 olosuhteissa UHF-säteilyllä, jonka taajuus oli 2450 MHz ja teho 30 KW. Kuljetushihnan liikenoisuus oli 1,1 m/min., mikä antaa käsittelyajaksi 5 minuuttia. Kolmas osa altistettiin kahdesti tälle UHF-säteilykäsittelylle, mikä antaa kokonaiskäsittelyajaksi 10 minuuttia.

Näin käsitellyt tärkkelysannokset dispergoitiin, kuivaamalla, veteen suspensioiden siten valmistamiseksi, jotka sisälsivät 32 % ainetta kuivapainosta laskettuna. Nämä kolme suspensioita hydrolysoitiin samanaikaisesti ensin kaupallisesti saatavalla  $\alpha$ -amylaasilla (60000 u/g, 0,125 % kuivasta tärkkelyksestä) pH 6,2:ssa ja 95°C:ssa, sitten kaupallisesti saatavalla  $\beta$ -amylaasilla (70 u/g, 30 yksikköä/1000 g kuivaa tärkkelystä) pH 4,8:ssa ja 55°C:ssä. Näistä hydrolyyseyistä 10 tunnin kuluttua saadut siirapit on esitetty seuraavassa taulukossa 5.

Taulukko 5Tärkkelys-hydrolysaattien koostumus (paino-%)

Sokeri	Käsittelemätön puhdas maissi- tärkkelys	Yksinkertainen käsittely UHF- säteilyllä	Kaksinkertainen käsittely UHF-säteilyllä
Dekstroosi	0,9	0,9	0,7
Maltoosi	42,0	46,8	52,4
Maltotriooosi	25,9	20,0	18,4
DP 4	5,5	0	0
DP 5 <sup>+</sup>	25,7	32,2	28,4
DE	41,1	40,7	42,9

Edellä esitettyssä taulukossa DP 4 tarkoittaa sokereita, joiden polymeroitumisaste on 4, DP 5<sup>+</sup> tarkoittaa oligosakkarideja, joiden polymeroitumisaste on 5 tai suurempi ja DE tarkoittaa dekstroosi-ekvivalenttia. Pääero hydrolysaattien välillä on maltoosin osuus, joka on suurempi hydrolysaatissa, joka on saatu tärkkelyksestä, joka on altistettu kerran tai kaksi tämän keksinnön mukaiselle UHF-säteilylle. Tämä johdattaa mieleen, että UHF-säteily on särkenyt ketjuhaara  $\alpha 1 \rightarrow 6$ -sidokset vähentäen siten tärkkelysketjun osuutta, joka ei ole käytettävissä hydrolyysiä varten  $\beta$ -amylaasilla.

Esimerkki 6

Eri tärkkelysten UHF-käsittely.

Erilaisia puhtaita tärkkelyksiä altistettiin 3 cm:n syvyisenä kerroksena erilaisissa olosuhteissa UHF-säteilylle 5,5 m:n pituisessa tunnelissa säteilyn tehon ollessa 30 KW ja taajuuden 2450 MHz. Tärkkelyksen luonne, käsittelyolosuhteet ja saatujen tuotteiden ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa 6.

Taulukko 6

Eri tärkkelysten Brabender-viskositeetit UHF-  
käsittelyn jälkeen

5	Tärkkelys- laatu	Kosteus- sisältö (%)	Käsittely- aika (mi- nutteja)	Brabender- viskositeetti		Kiteisyys %	Dispergoitu- vuus kuumaan veteen %
				Huippu	Taan- nehti- va		
10	Peruna	36	Verrokki	3900	1350	0,36	
		36	5	3300	1750	0,02	
		36	7,5	3100	1800	0	
		36	10	1900	900	0	
15	Vahamainen maissi		Verrokki	1200	550	0,30	23
		34	5	1050	500	0,03	24
		40	5	850	450	0,05	29
		49	5	300	250	0	44
20	Tapioka		Verrokki	900	580	0,45	29
		19	5	800	600	0,11	27
		33	5	450	630	0,08	28
		40	5	380	620	0,02	29

Esimerkki 7

25 Raakatärkkelyksen beta-amylolyysi.

Aidon maissitärkkelyksen näyte jaettiin kahteen osaan. Toista osaa käsiteltiin 35 % kosteutta sisältävänä 45 sekuntia UHF-säteilyllä, jonka taajuus oli 2450 MHz ja teho 600 W.

30 1,9 g kummastakin osasta dispergoitiin 70 ml:aan vettä ja lisättiin 80 ml puskuria (pH 5,2) ja 30 ml beta-amylaasin dispersiota, jonka väkevyys oli 10 mg/ml. Dispersiota pidettiin 30°C:ssä ja maltoosi-pitoisuus määritettiin tietyin väliajoin tuloksien, jotka on esitetty taulukossa 7.

35

Käytetty  $\beta$ -amylaasi oli puhdas tuote, joka oli peräisin ohrasta ja jonka aktiivisuus oli 10 u/mg (1 u tarkoittaa, että tärkkelyksestä syntyy 1,0 mg maltoosia 3 minuutissa 20°C:ssa ja pH 4,8:ssa).

5

Taulukko 7

Beta-amylolyysi-aika (h)	Vapautunutta maltoosia %	
	Aito tärkkelys	UHF-säteilyllä käsitelty
10	0	0
	3	11,9
	4	20,4
	23	37,5
	47	48,9
15	69	55,0
	140	62,3
	210	66,5
	280	68,0
20	350	68,0

Nämä tulokset osoittavat selvästi UHF-säteilykäsittelyn vaikutuksen beta-amylolyysin nopeuteen ja määrään.

1. Menetelmä tärkkelyksen modifioimiseksi, t u n -  
n e t t u siitä, että tärkkelyksen ja veden alkuseos, joka  
5 sisältää 25-60 paino-% vettä, laskettuna tärkkelyksen ja veden  
kokonaismäärästä, saatetaan alttiiksi UHF-säteilylle olosuh-  
teissa, jotka on valittu niin, että tärkkelys saavuttaa enin-  
tään 100°C:n maksimilämpötilan eikä geeliydy merkittävästi, ja  
tärkkelys, jonka kiteisyys on korkeintaan puolet käsittelemät-  
10 tömän tärkkelyksen kiteydestä, otetaan talteen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että alkuseos sisältää 25-50 paino-% vettä,  
laskettuna tärkkelyksen ja veden kokonaismäärästä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,  
15 t u n n e t t u siitä, että UHF-säteilyn taajuus on 2450 MHz.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että käsittelyaika on 20s - 15 min.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että käsitelystä tärkkelyksestä  
20 muodostetaan vesiliete ja hydrolysoidaan entsymaattisesti.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että käsitelty tärkkelys saatetaan alttiik-  
si  $\alpha$ -amylaasin ja  $\beta$ -amylaasin vaikutukselle.

7. UHF-säteilyllä modifioitu tärkkelys, joka ei ole  
25 merkittävästi geeliytynyt ja jonka kiteys on korkeintaan puolet  
käsittelemättömän tärkkelyksen kiteisyydestä, t u n n e t t u  
siitä, että se on valmistettu jonkin patenttivaatimuksen 1-4  
mukaisella menetelmällä.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen tärkkelys, t u n -  
30 n e t t u siitä, että sillä ei ole Brabender-huippuviskosi-  
teettia tai sillä on Brabender-huippuviskositeetti, joka on  
korkeintaan puolet käsittelemättömän tärkkelyksen Brabender-  
huippuviskositeettista.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen tärkkelys,  
35 t u n n e t t u siitä, että sen dispergoituvuus veteen 90°C:  
ssa on vähintään 10% suurempi kuin käsittelemättömällä tärkke-  
lyksellä.

70229

10. Jonkin patenttivaatimuksen 7-9 mukainen tärkkelys, tunnettu siitä, että sen herkkyys amylolyyttisen entsyymin suhteen on suurempi kuin käsittelemättömän tärkkelyksen.

## Patentkrav

70229

1. Förfarande för modifiering av stärkelse, k ä n -  
n e t e c k n a t därav, att en utgångsblandning av stärkelse  
5 och vatten innehållande 25-60 vikt-% vatten, beräknat på den  
totala mängden stärkelse och vatten, underkastas UHF-strålning  
under betingelser, som valts så, att stärkelsen uppnår en  
maximitemperatur av högst 100°C och inte gelatineras i bety-  
dande grad, och stärkelsen, vars kristallinitet är högst hälft-  
10 ten av den behandlade stärkelsens kristallinitet, utvinnes.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -  
n a t därav, att utgångsblandningen innehåller 20-50 vikt-%  
vatten, beräknat på den totala mängden stärkelse och vatten.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e -  
15 t e c k n a t därav, att UHF-strålningens frekvens är 2450  
MHz.
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n -  
n e t e c k n a t därav, att behandlingstiden är 20s - 15 min.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n -  
20 n e t e c k n a t därav, att en vattenuppslamning bildas av  
den behandlade stärkelsen och hydrolyseras enzymatiskt.
6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k -  
n a t därav, att den behandlade stärkelsen underkastas in-  
verkan av  $\alpha$ -amylas och  $\beta$ -amylas.
- 25 7. Medelst UHF-strålning modifierad stärkelse, som  
inte är gelatinerad i betydande grad och vars kristallinitet  
är högst hälften av den obehandlade stärkelsens kristallinitet,  
k ä n n e t e c k n a d därav, att den är framställd medelst  
ett förfarande enligt något av patentkraven 1-4.
- 30 8. Stärkelse enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k -  
n a d därav, att den inte har någon Brabender-toppviskositet  
eller har en Brabender-toppviskositet, som är högst hälften  
av Brabender-toppviskositeten hos den obehandlade stärkelsen .
- 35 9. Stärkelse enligt patentkravet 7 eller 8, k ä n n e -  
t e c k n a d därav, att dess dispersitet i vatten vid 90°C  
är minst 10% större än den obehandlade stärkelsens dispersitet.

70229

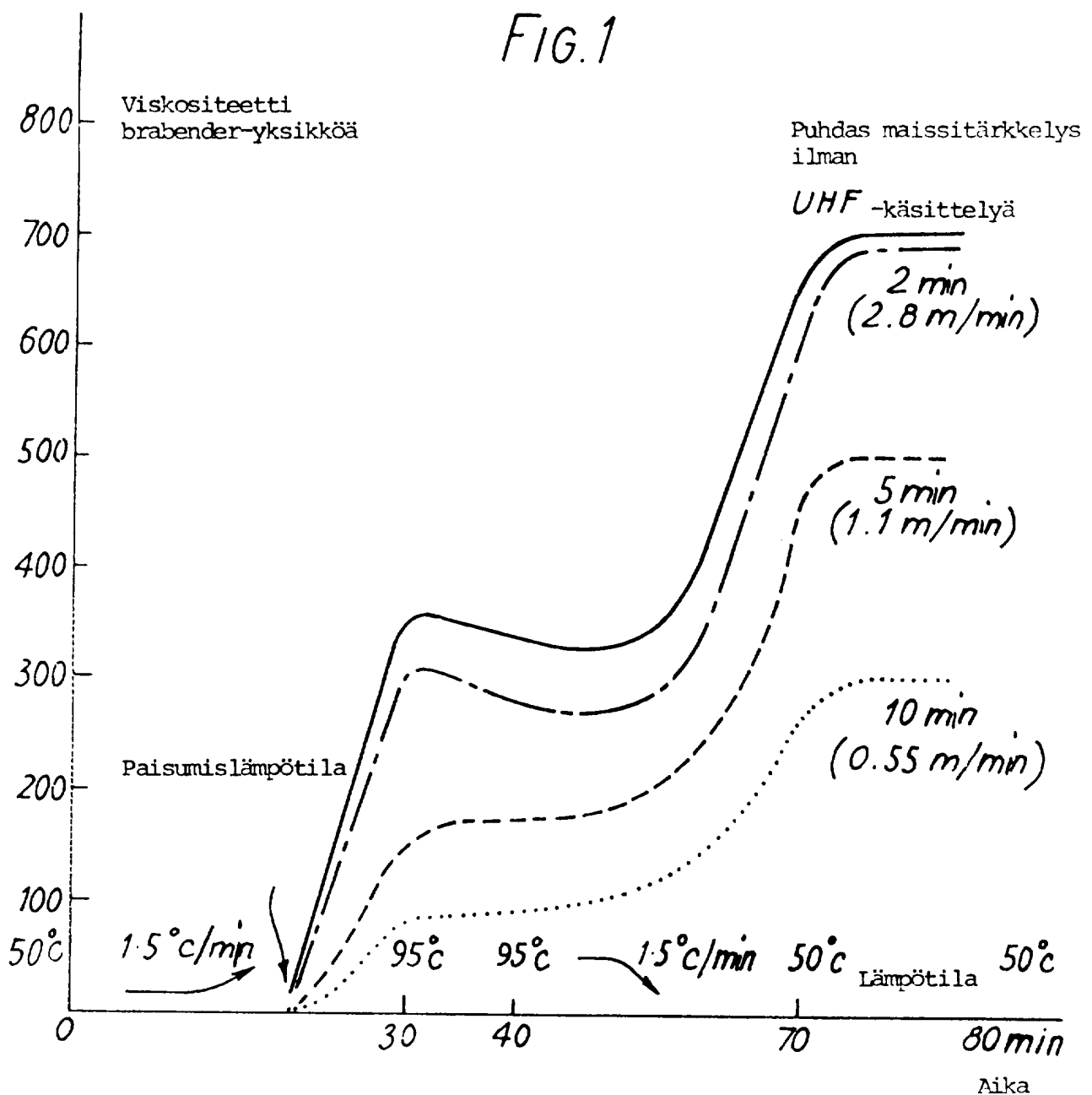
10 Stärkelse enligt något av patentkraven 7-9, k ä n -  
n e t e c k n a d därav, att dess känslighet för amylolytiskt  
enzym är större än den obehandlade stärkelsens.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 620 764 (A 23 L 1/10).

36% Kosteutta sisältävän puhtaan  
maissitärkkelyksen brabender-profiili

FIG.1



70229

Brabender-profiili  
Perunatärkkelyksen, jonka  
kosteus on  
19/26/38/40 %

Viskositeetti  
brabender-yksikköä

FIG.2

