

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A23L 1/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/48383 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. September 1999 (30.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01812 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. März 1999 (18.03.99) (30) Prioritätsdaten: 198 12 511.9 21. März 1998 (21.03.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): PFEIFER & LANGEN [DE/DE]; Linnicher Strasse 48, D-50933 Köln (DE). DAIRY PRODUCTS SUPPLY [NL/NL]; Waanderweg 50, NL-7812 HZ Emmen (NL). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LUDOVICI, Karl [DE/DE]; Brüderstrasse 43a, D-51427 Bergisch Gladbach (DE). BUINING, Jan [NL/NL]; Oud Aalen 13, NL-7854 RW Aalden (NL). (74) Anwälte: WERNER, Hans-Karsten usw.; Postfach 10 22 41, D-50462 Köln (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, HU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und <u>ergeut</u> zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: METHOD FOR PREPARING AND USING B-STARCH (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFBEREITUNG UND VERWENDUNG VON B-STÄRKE (57) Abstract The invention relates to a method for the enzymatic preparation of the third phase of dough separation containing B starch as well as the soluble components of flour. According to said method, after traditional mechanical separation of the A starch and the gluten the third phase of dough separation is mixed with amylases and hemicellulases, immediately heated to temperatures of between 55 and 75 °C, preferably between 60 and 70 °C, and evaporated down immediately after saccharification and partial pentosane hydrolysis. The product obtained in this way can be used as a partial or complete substitute for raw dairy products or vegetable carbohydrates in animal feed, food and ice cream. (57) Zusammenfassung Das Verfahren zur enzymatischen Aufbereitung der dritten Phase der Teigtrennung enthaltend sowohl die B-Stärke als auch die löslichen Mehlbestandteile erfolgt dadurch, dass die dritte Phase der Teigtrennung nach der üblichen mechanischen Abtrennung der A-Stärke und des Klebers mit Amylasen und Hemicellulasen versetzt, unverzüglich auf Temperaturen von 55 bis 75 °C, vorzugsweise 60 bis 70 °C erhitzt und nach der Verzuckerung und partiellen Pentosanhydrolyse unverzüglich eingedampft wird. Das so erhaltene Produkt ist gut verwendbar als teilweiser oder vollständiger Ersatz von Milchrohstoffen oder pflanzlichen Kohlenhydraten in Tierfutter, Lebensmitteln und Speiseeis.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Aufbereitung und Verwendung von B-Stärke

B-Stärke entsteht in erheblichen Mengen bei dem herkömmlichen Mehilverarbeitungsprozeß in Stärke- bzw. Glucosefabriken, indem das Mehl mit Wasser zu einem Teig von 25 bis 40% Trockensubstanz vermischt und nach einer Reifezeit durch Separation in seine Bestandteile aufgetrennt wird; vgl. G. Tegge, "Stärke und Stärkederivate", Behr Verlag, 1984.

Dabei läßt sich die spezifisch schwerste Phase des Teiges, die sogenannte A-Stärke durch Dekantieren aus dem Teig abtrennen, in Drehsieben von Faserteilen reinigen und in Hydrozyklonen waschen.

Der spezifisch leichtere Kleber fällt in agglomerierter Form als weitere Phase des Teiges an und wird nach der Abtrennung der A-Stärke beispielsweise durch Bogensiebe abgetrennt oder aber auch schon vor Abtrennung der A-Stärke durch Dekantation in Extrakteuren aus dem Teig entfernt. Bekannt ist auch die gleichzeitige Abtrennung von A-Stärke und Kleber in dreiphasigen Dekantern.

Die dritte Phase des Teiges nach Abtrennung von A-Stärke und Kleber beinhaltet neben der sogenannten B-Stärke die löslichen Bestandteile des Mehls, nämlich Albumine, Globuline, Pentosane, Asche, lösliche Kohlenhydrate etc. Die B-Stärke besteht mikroskopisch betrachtet aus Konglomeraten von meist kleineren Stärkekörnern mit Proteinen, Hemicellulosen, Fasern und ähnlichen. Die B-Stärke besitzt daher ein im Vergleich zur A-Stärke geringeres spezifisches Gewicht.

- 2 -

Die B-Stärke ist bisher in verschiedener Weise aufgearbeitet worden. So wird sie oftmals nach dem Entwässern auf Walzentrocknern zu sogenanntem Stärke-Quellmehl verarbeitet, welches als Futterkomponente oder preiswertes Verdickungsmittel verwendet wird. Wird die B-Stärke vor der Trocknung durch Separation entwässert, gehen die löslichen Bestandteile des Mehls mit dem Abwasserstrom verloren.

Eine weitere Möglichkeit der Verwertung der B-Stärke ist die vollständige enzymatische Verzuckerung der enthaltenen Stärkeanteile zu Glucose und anschließende Konzentration durch Eindampfung. Dabei entstehen durch Maillard-Reaktion dunkelbraun gefärbte Sirupe, die sich wiederum als Rohstoff für unterschiedlichste Fermentationsverfahren oder als Bindemittel eignen. Eine Möglichkeit dieses Aufschlusses ist die direkte Vergärung zu Alkohol.

Es ist auch schon versucht worden, die B-Stärke enzymatisch oder chemisch so zu behandeln, daß eine möglichst reine Stärkefraktion abgetrennt werden kann. So wird beispielsweise durch Hemicellulosen, Proteinasen oder Natronlauge ein Teil der B-Stärke-Konglomerate aufgespalten, so daß reine Stärkekörner freigesetzt werden und die Viskosität der dritten Phase der Teigtrennung herabgesetzt wird. Die Stärkekörner können aufgrund ihres höheren spezifischen Gewichts und der herabgesetzten Umgebungsviskosität wiederum durch Separation abgetrennt werden. Die dabei gewonnene Stärkefraktion kann wegen ihrer relativ hohen Reinheit für bestimmte Weiterverarbeitungszwecke mit der A-Stärke vereint werden. Es wird somit die Ausbeute an A-Stärke erhöht. Die in der so entstandenen zusätzlichen Stärke vorhandenen geringfügigen Verunreinigungen beeinträchtigen beispielsweise die Weiterverarbeitung zu Glucosesirup nicht oder sehr wenig, indem sie z.B. einen erhöhten Raffinationsaufwand zur Folge haben.

Ein Nachteil dieser Verfahren ist die weitgehende Entwertung des Nichtstärke-Anteils der dritten Phase der Teigtrennung. Es

entstehen Produkte, die einen so schlechten Geschmack aufweisen und so aschereich sind, daß sie nur noch dem Schweinefutter zugemischt werden können oder an Futterkleie angetrocknet werden können. Der Nachteil sämtlicher bisher bekannten Verfahren besteht somit darin, daß erhebliche Anteile an sich wertvoller Bestandteile nur noch in minderwertiger Qualität anfallen und eigentlich nicht mehr verwertet, sondern entsorgt werden müssen.

Die Erfindung hat sich somit die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur enzymatischen Aufbereitung der dritten Phase der Teigtrennung zur Verfügung zu stellen, bei welchem möglichst alle Bestandteile der dritten Phase der Teigtrennung in hochwertiger und gut verwendbarer Qualität anfallen, so daß sie auch in ökonomisch und ökologisch wertvoller Form anfallen und nicht mehr entsorgt werden müssen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die dritte Phase der Teigtrennung -enthaltend B-Stärke und die löslichen Mehlbestandteile nach der üblichen mechanischen Abtrennung der A-Stärke und des Klebers mit Amylasen und Hemicellulasen versetzt, unverzüglich auf Temperaturen von 55 bis 75°C, vorzugsweise 60 bis 70°C erhitzt und nach der Verzuckerung und partiellen Pentosanhydrolyse unverzüglich eingedampft wird.

Vorzugsweise wird das Verfahren so durchgeführt, daß die Menge der zugeführten Enzyme und die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß ein ausgewogenes Verhältnis von Glucose, Dextrinen und Reststärke entsteht.

Weiterhin werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß die Maillard-Reaktion so wenig wie möglich oder gar nicht eintritt.

Schließlich werden die Reaktionsbedingungen vorzugsweise so gewählt werden, daß die löslichen Proteine der dritten Phase der Teigtrennung nicht verändert werden und daß so wenig wie möglich mikrobielle Fermentation eintritt.

Die so erhaltenen Verfahrensprodukte sind verwendbar als teilweiser oder vollständiger Ersatz von Rohstoffen aus Magermilch oder pflanzlichen Kohlenhydraten in Tierfutter, insbesondere im Jungtierfutter, sowie in Lebensmitteln, insbesondere in sprühgetrockneten Produkten, Süßwaren oder Speiseeis.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die dritte Phase der Teigtrennung enthaltend sowohl die B-Stärke als auch die löslichen Mehlbestandteile möglichst bald nach der Dekantation mit Amylasen und Hemicellulasen versetzt, und danach unverzüglich auf Temperaturen von 55 bis 75°, vorzugsweise 60 bis 70°C erhitzt. Gegebenenfalls wird vor dem Zusatz der Amylasen und Hemicellulasen oder vor dem Erhitzen der pH-Wert eingestellt, um einerseits den Aufschluß der B-Stärke durch die Amylasen und Hemicellulasen zu beschleunigen und andererseits mikrobielle Fermentation so weit wie möglich zu unterbinden. Weiterhin werden die Verfahrensbedingungen vorzugsweise so gewählt, daß die Braunfärbung durch die Maillard-Reaktion so wenig wie möglich eintritt. Dabei ist es auch möglich, die löslichen Proteine der dritten Phase der Teigtrennung nicht zu verändern und somit als wertvolle Bestandteile zu erhalten.

Die Erhitzung des Reaktionsansatzes kann entweder diskontinuierlich im Rührkessel oder kontinuierlich mit Direkt Dampf in einem Stärkeverflüssigungsjet mit nachgeschaltetem Rohrreaktor durchgeführt werden, wobei Verweilzeiten von 1 bis 1,5 Stunden sich als ausreichend und optimal erwiesen haben. Beide Verfahrensvarianten erlauben eine exakte Kontrolle der Verweilzeit, um eine kontrollierte Verzuckerung zu gewährleisten. Optimale Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Produkte entstehen, wenn ein ausgewogenes Verhältnis von Glucose zu Dextrinen entsteht. Zu hohe Glucoseanteile verursachen starke Farb- und Geschmacksbildung durch Maillardreaktion beim folgenden Eindampfschritt. Weiterhin bewirkt die freie Glucose eine Abnahme von Aminosäuren durch die Maillard-Reaktion. Ein zu hoher Anteil an Dextrinen wiederum ist unerwünscht, da beispielsweise das Verdauungssystem von Jungkälbern so gut wie keine Amylase

aufweist. Ein hoher Anteil an Dextrinen beeinträchtigt weiterhin das Eindampfen durch erhöhte Viskosität und Belagbildung.

Nach dem erfindungsgemäßen Erhitzen wird das Produkt vorzugsweise schonend auf einen Gehalt von 30 bis 50 Gew.-% Trockensubstanz eingedampft und/oder sprühgetrocknet. Auch dabei sind Temperaturen von mehr als 72°C zu vermeiden, um die Denaturierung löslicher Proteine zu unterdrücken. Kurze Verweilzeiten bei hohen Temperaturen unterdrücken die Braunfärbung durch die Maillard-Reaktion. Insbesondere durch äußerste Hygiene läßt sich mikrobiologische Kontamination verhindern und damit ein unerwünschter Abbau der wertvollen löslichen Proteine der dritten Phase der Teigtrennung und die Kontamination mit mikrobiellen Stoffwechselprodukten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte sind frei von Lactose und können daher in Tierfutter zur Anwendung kommen, welches nur wenig oder keine Lactose enthalten soll. Die Produkte enthalten je nach Verfahrensbedingungen 2 bis 10 Gew.-% Monosaccharide, 25 bis 50 Gew.-% Disaccharide, 2 bis 10 Gew.-% Trisaccharide und nur geringfügige Mengen zwischen 0 und 4% längerkettige Oligosaccharide.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte können beispielsweise in Tierfutter und insbesondere in Jungtierfutter verwendet werden, teilweise als Ersatz von Produkten der Milchindustrie oder Eiweißquellen pflanzlicher Herkunft. So fällt in der Industrie entzuckerte Molke an, die aschereich aber kohlenhydratarm ist.

Erfindungsgemäß entstehen aschearme, kohlenhydratreiche Produkte mit wertvollen Eiweißbestandteilen. Gemische dieser beiden Produkte sind hervorragend geeignet für die Kälbermast. Derartige Gemische können somit anstelle von Magermilchpulver zur Anwendung kommen. Während die Molkeprodukte im allgemeinen 6,5 bis 20 Gew.-% Mineralien enthalten, enthalten die erfindungsgemäß hergestellten Produkte 1 bis 5 Gew.-% Mineralien bezogen

- 6 -

auf die Trockensubstanz. Der Eiweißgehalt liegt zwischen 7 und 35%, wobei durch Erhalt dieser Proteine in möglichst nativem Zustand auch ihr Nährwert erhalten bleibt. Geruch, Geschmack und Farbe des so erhaltenen Tierfutters entsprechen höchsten Anforderungen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte sind weiterhin geeignet zum teilweisen oder vollständigen Ersatz von Milchrohstoffen in Lebensmitteln, insbesondere in sprühgetrockneten Produkten und Süßwaren. So kann beispielsweise in Speiseeis ein Teil des relativ teuren Magermilchpulvers ersetzt werden, wobei obendrein der Gehalt an Lactose vermindert wird. Dies vermindert die Neigung zum Auskristallisieren, so daß das Speiseeis sanfter ist. Gut geeignet sind die erfindungsgemäß hergestellten Produkte auch zur Herstellung von Karamel, Füllung von Schokoladeriegeln etc., in denen bereits demineralisierte Molke verwendet wird. Der relativ hohe Aschegehalt in Molke beeinflußt nämlich den Geschmack negativ. Nicht demineralisierte Molke kann ein Gemisch zusammen mit den erfindungsgemäß hergestellten Produkten gut eingesetzt werden. Gewünschtenfalls kann die Qualität der Produkte durch Zusatz von Emulgatoren und Fett weiter verbessert werden, wobei ebenfalls die guten Eigenschaften erhalten bleiben und Produkte entstehen, die bezüglich Geschmack, Geruch und Farbe als sehr hochwertig angesprochen werden können. Dies gilt auch für Futtermittel für andere Tiere wie Lämmer, Hunde, Katzen und sogar Fische.

Patentansprüche

1. Verfahren zur enzymatischen Aufbereitung der dritten Phase der Teigtrennung enthaltend B-Stärke und die löslichen Mehlbestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß die dritte Phase der Teigtrennung nach der üblichen mechanischen Abtrennung der A-Stärke und des Klebers mit Amylasen und Hemicellulasen versetzt, unverzüglich auf Temperaturen von 55 bis 75°C, vorzugsweise 60 bis 70°C erhitzt und nach der Verzuckerung und partiellen Pentosanhydrolyse unverzüglich eingedampft wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der zugeführten Enzyme und die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß ein ausgewogenes Verhältnis von Glucose zu Dextrinen entsteht.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß die Maillard-Reaktion so wenig wie möglich eintritt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß die löslichen Proteine der dritten Phase der Teigtrennung so wenig wie möglich verändert werden.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß so wenig wie möglich mikrobielle Fermentation eintritt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Produkt die folgende typische Zusammensetzung bezogen auf Trockenmasse hat:

- 8 -

Fett:	1 bis 5	Gew.-%
Eiweiß:	7 bis 35	Gew.-% (N x 6,25)
Kohlenhydrate:	60 bis 80	Gew.-%
Mineralien:	1 bis 5	Gew.-%

7. Verwendung der enzymatisch aufbereiteten dritten Phase der Teigtrennung, herstellbar gemäß eine der Ansprüche 1 bis 6 als teilweiser oder vollständiger Ersatz von Milchrohstoffen oder pflanzlichen Kohlenhydraten in Tierfutter, insbesondere im Jungtierfutter, sowie in Lebensmitteln, insbesondere in sprühgetrockneten Produkten, Süßwaren und Speiseeis.