

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 1/00

C08K 3/26 A23L 1/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97181550.X

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1105138C

[22] 申请日 1997. 12. 22 [21] 申请号 97181550.X

[30] 优先权

[32] 1996. 12. 24 [33] JP [31] 355423/1996

[86] 国际申请 PCT/JP97/04752 1997. 12. 22

[87] 国际公布 WO98/28362 日 1998. 7. 2

[85] 进入国家阶段日期 1999. 7. 27

[71] 专利权人 旭化成株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 镰田悦雄 持原延吉

[56] 参考文献

JP 平 - 3 - 252430A 1991. 11. 11

JP 昭 61 - 207343A 1986. 09. 13

JP 昭 63 - 29973A 1988. 06. 16

US4744987 1988. 05. 17

审查员 朱 芳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 杜京英

权利要求书 1 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 含水悬浮液组合物、其制备方法和
水分散性干组合物

[57] 摘要

一种含水悬浮液组合物，含有至少 2wt% 经过湿式共磨处理的微细纤维素和水不溶性钙物质，微细纤维素与水不溶性钙物质的重量比为 1/9—9/1，并且具有至少 10 μ m 粒径的颗粒的比例不大于 40%；其制备方法；以及一种水分散性干组合物和用它们制作的食品组合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种含水悬浮液组合物，该组合物含有 5-30wt% 经过湿式共磨处理的微细纤维素和水不溶性钙物质，以及 70wt% - 95wt% 的水，其中微细纤维素与水不溶性钙物质的重量比为 1/9-9/1，并且其中粒径为至少 10 μ m 的微细纤维素和水不溶性钙物质颗粒的比例不大于 40%。

2、根据权利要求 1 的含水悬浮液组合物，其中微细纤维素和水不溶性钙物质的平均粒径不大于 8 μ m。

3、一种制备含水悬浮液组合物的方法，该方法包括：将低聚合度的微细纤维素和水不溶性钙悬浮在水中，制得其中低聚合度微细纤维素与水不溶性钙的重量比为 1/9-9/1 并且低聚合度微细纤维素和水不溶性钙物质的含量为 5-30wt% 的悬浮液；然后将此悬浮液经过湿式共磨处理从而将微细纤维素和水不溶性钙物质的平均粒径调节到不大于 8 μ m，并将粒径至少为 10 μ m 的微细纤维素和水不溶性钙物质颗粒的比例调节到不大于 40%。

4、一种水分散性干组合物，该组合物包括：30-98wt% 的经过湿式共磨处理的微细纤维素和水不溶性钙物质；和 2-70wt% 的水溶性胶质和/或亲水物质，其中所述的微细纤维素与水不溶性钙物质的重量比为 1/9-9/1，并且当该干组合物经搅拌重新分散在水中时，粒径为至少 10 μ m 的微细纤维素和水不溶性钙物质颗粒的比例不大于 40%。

5、根据权利要求 4 的水分散性干组合物，其中当该干组合物经搅拌重新分散在水中时，微细纤维素和水不溶性钙物质的平均粒径不大于 8 μ m。

6、一种食品组合物，该组合物含有根据权利要求 1 或 2 的含水悬浮液组合物。

7、一种食品组合物，该组合物含有根据权利要求 4 或 5 的水分散性干组合物。

含水悬浮液组合物、其制备方法和水分散性干组合物

本发明涉及一种包括微细纤维素和水不溶性钙的含水悬浮液组合物，该组合物可加到食品等中以强化钙或赋予其浊度，或作为填充料加到涂料等中。本发明还涉及一种制备该含水悬浮液组合物的方法。本发明进一步涉及水分散性干组合物，该组合物可以使微细纤维素和水不溶性钙经搅拌重新分散在水中。

此外本发明涉及包括该含水悬浮液组合物或水分散性干组合物的食品组合物。

迄今为止，人们已经做了一些努力使水不溶性钙稳定悬浮在水中。这样的例子有，一种方法是用亲水乳化剂处理碳酸钙(JP-B-2-31942(这里所用的术语“JP-B”指“经过审查的日本专利公告”))，一种方法是将稍溶于水的钙盐与含氧酸一起进行搅拌，得到平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的钙盐，然后将亲水乳化剂加到所得的混合物中(JP-A-8-107772(这里所用的术语“JP-A”指“未经审查的日本专利申请公开”))，以及一种在高压均质机中处理碳酸钙和乳化剂的混合物从而将混合物细分散的方法(JP-A-8-205820)。

当用上面例举的方法之一将水不溶性钙盐细分散时，沉淀速度开始变慢，但在放置一段时间后发生沉淀形成硬块，因而很难再次得到悬浮状态。

JP-B-57-35945 和 JP-B-63-29973 公开了一种饮料，由于添加结晶纤维素，这种饮料没有钙沉淀。但这些技术同时还存在着问题，例如，由于通常使用的结晶纤维素粒径较大，而且结晶纤维素和钙不经过共磨处理，所以不足以有效地防止沉淀。此外在饮用该饮料时会感觉到粗糙的质构(texture)。

本发明的目的是提供一种含水悬浮液组合物，该组合物中水不溶性钙物质不发生沉淀，为强化钙而加入诸如饮料的食品中或作为填充

料加到涂料等中时呈现出稳定的分散状态。本发明的另一个目的是提供一种制备该含水悬浮液组合物的方法。本发明的另一个目的是提供一种水分散性干组合物，它能使水不溶性钙物质重新分散，并且搅拌后在水中呈现稳定的分散状态而不沉淀。

本发明还有一个目的是通过将含水悬浮液组合物或水分散性干组合物掺混到食品中，提供一种含有稳定分散在其中的水不溶性钙物质的食品组合物。

本发明人发现通过将水不溶性钙物质与微细纤维素混合可以使上述问题得到解决，从而完成了本发明。

因此本发明提供：

1) 一种含水悬浮液组合物，含有至少 2wt% 经过湿式共磨处理的微细纤维素和水不溶性钙物质，微细纤维素与水不溶性钙物质的重量比为 1/9-9/1，其中不多于 40% 的颗粒具有至少 10 μ m 的粒径。

2) 根据上面 1) 的含水悬浮液组合物，其中微细纤维素和水不溶性钙物质的平均粒径不大于 8 μ m。

3) 一种制备含水悬浮液组合物的方法，该方法包括：将低聚合度的微细纤维素和水不溶性钙悬浮在水中，制得低聚合度微细纤维素与水不溶性钙的重量比为 1/9-9/1 并且低聚合度微细纤维素和水不溶性钙的含量至少为 2wt% 的悬浮液；然后将悬浮液经过湿式共磨处理将微细纤维素和水不溶性钙物质的平均粒径调节到不大于 8 μ m，并将粒径至少为 10 μ m 的颗粒的比例调节到不大于 40%。

4) 水分散性干组合物，包括：30-98wt% 的经过湿式共磨处理的微细纤维素和水不溶性钙物质；和 2-70wt% 的水溶性胶质(gum)和/或亲水物质，其中微细纤维素与水不溶性钙物质的重量比为 1/9-9/1，并且当该干组合物经搅拌重新分散在水中时，粒径至少为 10 μ m 的微细纤维素和水不溶性钙物质颗粒的比例不大于 40%。

5) 根据上面 4) 的水分散性干组合物，其中当该干组合物经搅拌重新分散在水中时，微细纤维素和水不溶性钙物质的平均粒径不大于 8 μ m。

6) 一种食品组合物, 含有根据上面 1) 或 2) 的含水悬浮液组合物或含有根据上面 4) 或 5) 的水分散性干组合物。

本发明含水悬浮液组合物中的微细纤维素可以如下得到: 将纤维素原料例如木浆、纯净棉籽绒、纯净纤维素或源自谷物或水果的植物纤维进行解聚处理, 如酸解、碱氧化分解、酶分解或蒸汽爆炸分解或这些方法的结合, 得到平均聚合度为 30-375 的低聚合度纤维素, 将所得的纤维素洗涤纯化, 然后对纤维素和水不溶性钙物质施以机械剪切进行湿式磨碎。在本发明中, 将在水的存在下纤维素物质和水不溶性钙物质的同时磨碎的操作称为湿式共磨处理。届时, 微细纤维素和水不溶性钙物质经受湿式共磨使它们的平均粒径不超过 $8\mu\text{m}$, 且颗粒的粒径分布中粒径至少为 $10\mu\text{m}$ 的颗粒比例不大于 40%。

通过在水中形成微细纤维素的网络结构, 用低聚合度纤维素和水不溶性钙物质经湿式共磨得到的微细纤维素和水不溶性钙物质的含水悬浮液可有效地防止水不溶性钙物质沉淀, 此外还可消除在舌头上的粗糙感。如下面所描述的, 水不溶性钙与微细纤维素连带在一起, 微细纤维素可阻止水不溶性钙单独从微细纤维素的网络结构中分离和沉淀出来。根据同样的原因, 即使沉淀出现也不会形成硬实的沉淀块。因此水不溶性钙物质易于通过轻轻摇动该悬浮液而分散。与通常的结晶纤维素和含钙物质的混合物相比, 本发明的含水悬浮液组合物在悬浮液的稳定性和质构方面具有显著的优异效果。

本发明含水悬浮液组合物中的水不溶性钙物质可以是不溶或微溶于水的含钙化合物。这样的化合物的例子包括碳酸钙、磷酸钙、磷酸一氢钙、磷酸二氢钙、硫酸钙、柠檬酸钙和乳酸钙。还包括天然含钙物质及其加工产品, 例如未煅烧的钙如动物和鱼类的骨、贝壳、蛋壳和珊瑚, 经煅烧的钙和乳清钙。为了有效地提供钙, 水不溶性钙物质的钙含量优选至少为 10wt%。

在含水悬浮液组合物中, 除了微细纤维素和水不溶性钙物质以外还可以掺混的成分有, 如糖类、增稠剂、乳化剂、酸化剂、盐类、着色物质、甜味剂、香料、蛋白类和油脂类以及防腐剂, 这些可以根据

需要随意添加。

本发明含水悬浮液组合物中微细纤维素和水不溶性钙物质的含量为至少 2wt%。低于 2wt%使得钙含量过低，降低了商品价值，从运输的角度看是不经济的。优选的含量是不低于 5wt%。此外该含量优选不高于 50wt%。超过 50wt%的含量将增加含水悬浮液组合物的粘度从而导致处理起来较为困难。优选的含量不高于 40wt%。

微细纤维素与水不溶性钙物质的重量比落在 $1/9-9/1$ 的范围内。当比例低于 $1/9$ 时，微细纤维素的量太小不足以有效防止水不溶性钙物质的沉淀。另一方面，当该比例超过 $9/1$ 时，钙的含量变得太小，产品的商品价值下降。该重量比优选在 $2/8-8/2$ 的范围内。

在本发明含水悬浮液组合物中，粒径至少为 $10\mu\text{m}$ 的微细纤维素和水不溶性钙物质的颗粒比例不高于 40%，平均粒径优选不大于 $8\mu\text{m}$ 。更优选平均粒径不大于 $6\mu\text{m}$ ，粒径至少为 $10\mu\text{m}$ 的颗粒的比例为 30% 或更低。更为优选的是平均粒径不大于 $4\mu\text{m}$ ，粒径至少为 $10\mu\text{m}$ 的颗粒的比例为 10% 或更低。特别优选的是平均粒径不大于 $3\mu\text{m}$ ，粒径至少为 $10\mu\text{m}$ 的颗粒的比例为 5% 或更低。

当粒径至少为 $10\mu\text{m}$ 的颗粒比例超过 40% 时，具有较大比重的水不溶性钙物质开始比微细纤维素沉淀得快，此外，在食用或饮用时舌头上会有粗糙感。粒径越小，粗糙感越小。但粒径不能无限制地减小，这由磨碎技术或设备决定。目前的平均粒径下限大概为约 $0.05\mu\text{m}$ 。

当原料在磨碎之前是浆液或糊状时，本发明中优选的湿式磨碎机的例子包括，介质搅拌型磨碎机如湿式振动磨、湿式行星振动磨、湿式球磨机、湿式辊磨机、湿式共球磨机 (wet coball mill)、湿式珠磨机和湿式油漆搅拌器 (wet paint shaker) 和高压均质机。

例如在湿式珠磨机中，磨碎操作是通过装填占容器 50-90% 的粒径约 0.5-2mm 的球形珠子如氧化锆或氧化铝珠，然后使原料通过这些珠子同时用搅拌器高速搅拌珠子来进行的。使用高压均质机是很有效的，它在约 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 的高压下将浆液引入细孔并使其以高流速碰撞。

为达到本发明的目的，上述磨碎机可以单独使用也可以结合使

用。适宜的磨碎机可以根据实际应用所需的细度水平和粘度要求等来选择。为获得有效的细度级别，介质搅拌磨是适宜的，而高压均质机在给舌头以细腻口感方面特别优异。

块状的原料可以经过行星式搅拌器、捏和机、混合-研磨机或挤出机的捏和和磨碎，然后根据需要加水以赋予其流动性。

对于长期储存的含水悬浮液组合物来说，微生物会繁殖，所以可以根据需要添加防腐剂、进行杀菌处理或灭菌操作如连续杀菌。

本发明水分散性干组合物包括 30-98wt%的微细纤维素和水不溶性钙物质，其中粒径至少为 $10\mu\text{m}$ 的颗粒比例不大于 40%；和 2-70wt%的水溶性胶质和/或亲水物质，其中微细纤维素与水不溶性钙物质的重量比为 1/9-9/1。

加入水溶性胶质和/或亲水物质是为了防止微细纤维素和水不溶性钙物质在干燥时重新聚集。因此本发明水分散性干组合物在水中很容易通过搅拌回到它的初始状态。特别是，微细纤维素和水不溶性钙物质可以重新分散在水中，粒径至少为 $10\mu\text{m}$ 的微细纤维素和水不溶性钙物质的比例变得不大于 40%，水不溶性钙物质稳定分散而不会发生沉淀。微细纤维素和水不溶性钙物质的平均粒径优选为 $8\mu\text{m}$ 或更小。更优选平均粒径为 $6\mu\text{m}$ 或更小，粒径至少为 $10\mu\text{m}$ 的颗粒比例为 30% 或更低。更为优选的是平均粒径为 $4\mu\text{m}$ 或更小，粒径为 $10\mu\text{m}$ 或更大的颗粒的比例为 10% 或更低。特别优选平均粒径为 $3\mu\text{m}$ 或更小，粒径为 $10\mu\text{m}$ 或更大的颗粒的比例为 5% 或更低。因此，当本发明水分散性干组合物分散在水中时，所得的分散液呈现出改进的悬浮稳定性，在舌头上的粗糙感减低。

与从分别干燥的物料所观察到的相比，通过在有水的情况下将一起磨碎的微细纤维素和水不溶性钙物质与水溶性胶质和/或亲水物质混合，然后将所得的化合物干燥，所得到的水分散性干组合物中水不溶性钙物质具有良好的悬浮稳定性和良好的质构。这样的效果可能是由以下的原因带来的。当经过湿式共磨处理的微细纤维素和水不溶性钙物质分散到水中时，它们彼此结合。但当它们未经湿式共磨处理而以粉

末形式混合后再分散到水中时，它们的颗粒在水中均匀地分散。这样的状态可以在下面的情形中找到，例如，通过以 1% 的浓度将试样分散到水中(用 Nippon Seiki Co., Ltd. 生产的“Ace 均质机”在 15000rpm 下分散 5 分钟)，然后通过光学显微镜观察所得的分散情况。

微细纤维素与水不溶性钙物质的重量比低于 1/9 不能有效地防止水不溶性钙物质的沉淀，因为微细纤维素的含量太小。

当重量比超过 9/1 时，钙含量变得过低，从而降低了商品价值。优选的重量比在 2/8-8/2 范围内。

如果水溶性胶质和/或亲水物质的总量低于 2wt%，那么就不足以防止干燥步骤中发生的重新聚集。另一方面如果水溶性胶质和/或亲水物质的总量超过 70wt%，水不溶性钙物质的含量降低，导致商品价值的降低。优选的组合物配方为：微细纤维素和水不溶性钙物质的量为 50-98wt%，水溶性胶质和/或亲水物质的量为 2-50wt%。特别优选的组合物配方为：微细纤维素和水不溶性钙物质的量为 60-95wt%，水溶性胶质和/或亲水物质的量为 5-40wt%。

术语“水溶性胶质”指在水中溶胀性较高、与水中的纤维素相容性较好的水溶性胶质。其例子包括槐豆胶、瓜尔豆胶、酪蛋白和酪蛋白酸钠、罗望子胶、冥栌子胶、刺梧桐树胶、壳多糖、壳聚糖、阿拉伯树胶、黄耆胶、印度树脂、阿拉伯半乳聚糖、琼脂、角叉菜胶、藻酸及其盐、丙二醇海藻酸酯、丹麦琼脂、果胶、冥栌、他拉胶、杏仁胶、产气单孢菌属胶 (Aeromonas gum)、棕色固氮菌胶、亚麻子胶、维兰胶(welan)、车前草子胶、黄原胶、kardran、出芽短梗孢糖(pullulan)、葡萄聚糖、香叶胶(geran)、明胶和纤维素衍生物如羧甲基纤维素钠，其中，羧甲基纤维素钠、黄原胶、角叉菜胶、果胶、刺梧桐树胶、明胶和阿拉伯胶是优选的。这些水溶性胶质可以混合使用。

术语“亲水物质”指在冷水中具有高溶解性、几乎不增加分散体系粘度的有机物。其例子包括糖类，如淀粉水解物、糊精、葡萄糖、果糖、木糖、山梨糖、海藻糖、蔗糖、乳糖、麦芽糖、异构糖、偶合糖、异蔗糖 (palathinose)，果糖结合蔗糖，还原淀粉糖化饴、乳果糖、聚

葡萄糖和寡果糖和半乳糖寡糖，水溶性糖类包括低聚糖和糖醇如木糖醇、甘露糖醇、麦芽糖醇(multitol)和山梨糖醇。其中，淀粉水解物、糊精、葡萄糖、果糖、蔗糖、乳糖、麦芽糖、聚葡萄糖、甘露糖醇和山梨糖醇是适宜的。这些亲水物质可以混合使用。

除了微细纤维素、水不溶性钙物质、水溶性胶质和/或亲水物质以外还可以根据需要加入其它的成分。这些成分的例子包括，例如，乳化剂、酸化剂、着色物质、甜味剂、盐、香料、蛋白质类和/或油脂类和脂肪。

本发明水分散性干组合物可以如下制得：将粒径至少为 10 μ m 的颗粒的量不大于 40% (微细纤维素与水不溶性钙物质的重量比为 1/9-9/1) 的微细纤维素和水不溶性钙物质的悬浮液与水溶性胶质和/或亲水物质混合，然后干燥所得的混合物。

本发明还包括一种方法，该方法是将平均聚合度为 30-375 的低聚合度纤维素和水不溶性钙物质与水溶性胶质和/或亲水物质预混得到浆液或糊状预混物，在介质搅拌型磨机、高压均质机等中将所得浆液或糊状物进行研磨，将粒径至少为 10 μ m 的微细纤维素和水不溶性钙物质颗粒的比例调节到不大于 40%，然后干燥。该方法进一步包括在行星式混合器、捏和机、混合-研磨机、挤出机等中捏和和磨碎块状的低聚合度纤维素和水不溶性钙物质及水溶性胶质和/或亲水物质，从而将粒径至少为 10 μ m 的微细纤维素和水不溶性钙物质颗粒的比例调节到不大于 40%，然后干燥，如果需要再进行粉碎。

至于干燥方法，最适宜的方法必须根据欲干燥的混合物的水分含量和状态来决定。当混合物是浆液或糊状物的形式时，可以使用喷雾干燥、冷冻干燥、滚筒干燥、带式干燥、薄膜干燥等方法。另一方面，当混合物为块状时可以使用热风干燥、流化床干燥、盘式干燥、冷冻干燥等方法。即使混合物为块状，也可以通过加水使其变为浆液或糊状物然后用喷雾干燥等方法进行干燥。

考虑到处理性能和随时间而变化的稳定性，干燥后水分含量的上限优选为 15wt%或更低，特别优选 10wt%或更低，更优选 5wt%或更低。

应当注意，当用滚筒干燥、带式干燥、薄膜干燥、流化床干燥等方法干燥时，干燥产物为薄片的形式，因此最好通过适宜的方式如锤磨机、喷磨机等将薄片粉碎成细粉，使其细度足以让它们几乎完全通过筛孔为 425 μm 的筛。

根据本发明的食品组合物包括用于给食品强化钙、赋予浊度等目的的含水悬浮液组合物或水分散性干组合物。

食品组合物的具体例子包括乳制饮料如牛乳、可可乳、咖啡乳和豆奶、餐桌用调味品如乳酸菌饮料、可可饮料、绿茶粉饮料和红豆汤、冰糕如冰淇淋、未冻硬的冰淇淋和冰冻果汁水、凝胶食品如布丁、果冻、果酱和软红豆冻、奶昔、调咖啡的人造奶油、稠奶油、蛋黄酱、调味料、涂抹料、调味酱、汤、芥末酱、面粉糊、罐藏熟制食品、涂抹食品、插管液体食品、芥末涂抹酱、面包或蛋糕的填充料和顶端配料、加豆酱的蛋糕、软糖料、鱼酱、面包、蛋糕、日式糕点、面条、意大利面食、冷冻面团、脂肪粉、香料粉、汤粉、调味粉、奶油粉末和腌制食品。

除了强化钙或赋予浊度外，本发明含水悬浮液组合物或水分散性干组合物可以给食品组合物赋予来自微细纤维素或水溶性胶质的功能。这样的功能包括悬浮稳定剂、乳化稳定剂、泡沫稳定剂、组织赋予剂、流动性改进剂、保形剂、水分离防止剂、面团改质剂、食物纤维基料或降低热量基料如油脂和脂肪的替代物。

食品组合物可以如下制备：将含水悬浮液组合物或水分散性干组合物与主要的原料和其它成分如着色物质、调味料、酸化剂或增稠剂按传统方法同时分散在水中。也可以先将含水悬浮液组合物或水分散性干组合物分散在水里，然后添加其它成份。

可以用制造食品等通常采用的分散、乳化或磨碎机来完成物料在水中的重新分散。这些机械的例子包括各种混合器如螺旋桨式搅拌混合器、高速混合机、均混机和剪切机，磨机如球磨、胶体磨、珠磨和自动灰浆机，高压均质机、微流体化机和纳米加工机 (nanomizer) 为代表的分散和乳化机，以及捏和机如行星式混合机、捏和机、挤出机和

涡流机。这些机械可以结合在一起使用。

可以如下制备强化钙的乳制品，例如，将牛乳与含水悬浮液组合物或水分散性干组合物混合，在高压均质机中使所得的混合物分散和均质，或用均混机将含水悬浮液组合物或水分散性干组合物充分分散到水中，然后将所得的分散液与牛乳混合。此方法可以将微细纤维素和水溶性钙物质稳定分散而不会发生聚集并防止沉淀。此外，饮用所得牛乳时舌头上没有粗糙感，因为其中的微细纤维素和水不溶性钙物质已经过细磨。

按传统的方法，其中的结晶纤维素和钙不经预混分别加入，结晶纤维素和钙没有经过共磨处理也没有经过干燥和复合处理，因此它们的平均粒径较大，不能够防止沉淀，饮用时有粗糙感。

含水悬浮液组合物或水分散性干组合物加入到食品组合物中的量依食品种类的不同而异，它们的最佳量必须经过选择。通常，含水悬浮液组合物或水分散性干组合物的加入量优选为约 0.01-15wt%，以整个食品组合物的固体含量计算。

对于饮料，优选的加入量为约 0.02-3wt%，特别优选约 0.1-1.5wt%。对于糊状或奶油状的食品如蛋黄酱、冰淇淋或搅打奶油，优选添加量入为约 0.05-5wt%，特别优选约 0.1-3wt%。对于半固体或固体形式的食品如面包、饼干或面条，优选的添加量为约 0.3-12wt%，特别优选约 0.5-7wt%。

下面结合实施例详细说明本发明。

如下进行检测：

测定平均粒径为 10 μ m 或更大的颗粒

(1) 将试样(固含量 3.0g)加入装有蒸馏水的 Ace 均质机(“AM-T”，商品名称；Nippon Seiki Co., Ltd. 产品)，将整个量调至 300g。

(2) 在 15000rpm 下分散试样 5 分钟。

(3) 用激光衍射型粒径分布测定仪(“LA-910”，商品名称，Horiba Ltd. 生产)测定粒径分布。平均粒径是占整个体积 50% 的粒径，粒径 10 μ m 或更大的颗粒的比例由在总体积分布中的百分数表示。

质构评价

如下测定实施例和对比例中得到的每种食品的质构。选定 15 位没有吸烟习惯的年轻女士(平均 19 岁)。用随机试验法将分别制得的食物给各独立小组的成员品尝。

调查评价组成员是否感到“粗糙感”并收集回答。注意,在舌头上有残留外来物质的感觉被评价为“粗糙感”。在所得结果的基础上将食品的质构评为三个等级。

实施例 1

将商购得到的 DP 纸浆(溶解纸浆)切成小片于 105℃下在 7% 盐酸中水解 20 分钟。过滤收集所得的不溶于酸的残余物并洗涤,从而制得固含量为 40% 的纤维素饼。所得纤维素饼的平均粒径为 25 μm , 平均聚合度为 160。

用所得纤维素和碳酸钙(Wako Pure Chemical Industrise, Ltd. 产品; 平均粒径: 8.5 μm , 粒径至少为 10 μm 的颗粒比例: 43%)按表 1 列出的固含量重量比和浓度制成分散液。将纤维素分散液粉碎, 方法是使其两次通过介质搅拌型湿式粉碎机(“Apex Mill Type AM-1”, 商品名称; Kotobuki Eng. & Mfg. Co., Ltd 出品), 用 1mm 直径的氧化锆珠粒作为介质, 条件为搅拌部件的旋转速率为 1800rpm, 纤维素分散液的喂料速度为 0.4 升/分钟, 从而得到 A-D 四种含水悬浮液组合物。

平均粒径和平均粒径为 10 μm 或更大的部分的比例列于表 1。表 1 还列出了稀释到 1% 浓度并放置 1 天后各组合物的沉淀情况的观察结果。

表 1

	含水悬浮液组合物	组成		含水悬浮液组合物			
		固含量重量比		浓 度 (%)	平均粒径 (μm)	至少为 $10\mu\text{m}$ 的 颗粒比例 (%)	放置 1 天后的 沉淀情况
		微细纤维 素	含钙物质				
实施例 1	A	8	2	5	2.8	2.1	无沉淀
	B	6	4	15	2.1	1.1	同上
	C	4	6	20	2.2	1.5	同上
	D	2	8	30	1.5	0.1	同上

实施例 2

用与实施例 1 相同的方法制备固含量为 40% 的纤维素块。

用所得的纤维素和实施例 1 所用的碳酸钙(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产品)按表 2 列出的固含量重量比和浓度制备分散液, 然后在类似于实施例 1 的条件下在介质搅拌型湿式粉碎机中磨碎, 得到 E-G 三种含水悬浮液组合物。注意, 表 2 给出了磨碎频率。

平均粒径和平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 或更大的部分的比例列于表 2。表 2 还列出了稀释到 1% 浓度并放置 1 天后各组合物的沉淀情况的观察结果。

实施例 3

用与实施例 1 相同的方法制备固含量为 40% 的纤维素块。

用所得的纤维素和磷酸二氢钙(Kishida Chemical Co., Ltd. 产品; 平均粒径: $9.6\mu\text{m}$, 粒径至少为 $10\mu\text{m}$ 的颗粒比例: 48%)按表 2 列出的固含量重量比和浓度制备各分散液。然后用超高压均质机(“Microfluidizer N-610”, 商品名称; Microfluidics International Corporation 制造)在 8000 和 $1200\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下分别处理所得的分散液 3 次, 得到 H-I 两种含水悬浮液组合物。

平均粒径和平均粒径至少为 $10\mu\text{m}$ 的部分的比例列于表 2。表 2 还给出了稀释到 1% 浓度并放置 1 天后各组合物的沉淀情况的观察结果。

表 2

	含水悬浮液组合物	组成			磨碎频率	含水悬浮液组合物的物理性质		
		固含量重量比		浓度 (%)		平均粒径 (μm)	至少为 10μm 颗粒的比例 (%)	放置 1 天后的沉淀情况
		微细纤维素	含钙物质					
实施例 1	E	6	4	15	1	5.5	25	无沉淀
	F	6	4	15	3	1.1	0	同上
	G	6	4	15	5	0.3	0	同上
实施例 2	H	4	6	20	3	4.8	14	无沉淀
	I	4	6	20	3	2.3	1.0	同上

实施例 4

用实施例 1 制得的含水悬浮液组合物 A-D 制备包括微细纤维素及水不溶性钙物质、角叉菜胶 (San-Ei Gen F.F.I., Inc. 产品) 和淀粉水解物 (Matsutani Chem. Ind. Co., Ltd. 产品) 的分散液, 其中固体含量比为 80/10/10, 总固含量为 10%。注意, 将含水悬浮液组合物 A 的总固含量调至 6%。

将每一种浆状的分散液浇注到铝盘中, 在箱中于 80°C 下干燥, 得到水分散性干组合物 J 到 M。将所得的水分散性干组合物再分散到水中, 测定平均粒径和粒径至少为 $10\mu\text{m}$ 的颗粒的比例。所得结果和放置 1 天后分散液的沉淀情况列于表 3。

实施例 5

分别用实施例 3 制得的含水悬浮液组合物 H-I 制备包括微细纤维素

及水不溶性钙物质、黄原胶(San-Ei Gen F.F.I., Inc. 产品)和葡萄糖(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产品)的分散液, 其中固含量比为 65/5/30, 总固含量为 8%。

将糊状的分散液进行喷雾干燥, 得到水分散性干组合物 H 和 I。将所得的水分散性干组合物再分散到水中, 测定平均粒径和粒径至少为 10 μ m 的颗粒的比例。所得结果和放置 1 天后分散液的沉淀情况列于表 3。

实施例 6

用实施 1 制得的含水悬浮液组合物 C 制备包括微细纤维素和水不溶性钙物质、羧甲基纤维素钠(Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd 产品)的分散液, 其中固含量比为 95/5, 总固含量为 10%。

将所得糊状的分散液浇注到铝盘中, 在箱中于 80℃ 下干燥, 得到水分散性干组合物 P。将所得的水分散性干组合物再分散到水中, 测定平均粒径和粒径至少为 10 μ m 的颗粒的比例。所得结果和放置 1 天后分散液的沉淀情况列于表 3。

实施例 7

用实施 1 制得的含水悬浮组合物 C 制备包括微细纤维素和水不溶性钙物质、角叉菜胶(San-Ei Gen F.F.I., Inc. 产品)和聚葡萄糖(Cultor food Science Inc. 产品)的分散液, 其中固含量比为 40/10/50, 总固含量为 10%。

将所得糊状分散液浇注到铝盘中, 在箱中于 80℃ 下干燥, 得到水分散性干组合物 V。将所得的水分散性干组合物再分散到水中, 测定平均粒径和粒径至少为 10 μ m 的颗粒的比例。所得结果和放置 1 天后分散液的沉淀情况列于表 3。

实施例 8

用与实施例 1 相同的方法制备固含量为 40% 的纤维素块。

将所得的纤维素、实施例 1 所用的碳酸钙(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产品)、刺梧桐树胶(Toyo Petrolite Co., Ltd. 产品)和淀粉水解物混合使固含量比为 30/40/10/20。在行星式混合器

(Shinagawa Seisakujo K.K. 生产)中捏和所得混合物 40 分钟, 同时调整其水分含量。然后将所得捏和物料用 eck 制粒机(Fuji Paudal Co., Ltd. 生产)挤压捏和两次。

将颗粒在箱中于 60℃ 下干燥 1 天, 然后用小型磨机(Fuji Paudal Co., Ltd. 生产)磨碎, 制得水分散性干组合物 W。将所得的水分散性干组合物再分散到水中, 测定平均粒径和粒径至少为 10 μm 的颗粒的比例。所得结果和放置 1 天后分散液的沉淀情况列于表 3。

表 3

	水分散性干组合物	所用的含水悬浮液组合物	在水中的分散状态		放置 1 天后的沉淀情况
			平均粒径(μm)	$\geq 10\mu\text{m}$ 的颗粒比例	
实施例 4	J	A	2.6	2.8	无沉淀
	K	B	2.3	1.9	同上
	L	C	2.0	2.2	同上
	M	D	1.5	0.4	同上
实施例 5	N	H	5.1	19	无沉淀
	O	I	2.3	2.5	同上
实施例 6	P	C	2.5	1.9	无沉淀
实施例 7	C	C	2.2	1.6	无沉淀
实施例 8	W	-	6.5	33	无沉淀

实施例 9

向 100 份商购的牛乳中混入 5 份(按固含量计 0.75 份)含水悬浮液组合物 B 或 0.5 份水分散性干组合物 K, 然后在高压均质机中以 150kg/cm² 的压力均质, 制得强化钙的牛乳。

该牛乳在 5℃ 下放置 1 天后的沉淀情况和质构评价列于表 6。

实施例 10

用与实施例 9 相同的方法制备强化钙的牛乳, 用 0.5 份水分散性干

组合物 K 代替含水悬浮液组合物 B。

该牛乳在 5℃ 下放置 1 天后的沉淀情况和质构评价列于表 6。

实施例 11

将 0.5 份可可粉、5 份糖、0.8 份全脂乳粉、0.05 份盐、0.2 份硬脂酸单甘油酯和 0.5 份水分散性干组合物 J 以粉末形式混合，向所得的混合物中加入 93 份 70℃ 的温水。用螺旋桨式搅拌混和器将该混合物初步分散。

使分散液分别在压力为 $150\text{kg}/\text{cm}^2$ 和 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 的条件下通过高压均质机以进行均质。把均质过的分散液装入耐热瓶中在 121℃ 下杀菌 30 分钟，制得含钙的可可饮料。冷却后稍稍摇动瓶子，然后将饮料倒入 100ml 沉淀管中。

该饮料在 5℃ 下放置 1 天后钙和可可的沉淀情况以及饮料在舌头上的感觉评价列于表 6。

实施例 12

制作形状保持良好并且强化钙和食物纤维的饼干。

将 30 份水分散性干组合物 W、300 份小麦面粉、100 份糖、6 份碳酸氢钠和 3 份盐以粉末形式混合，装入行星式混和器中，加入 150 份人造黄油、30 份全蛋和 50 份水。捏和所得混合物 5 分钟。在捏合过程中观察到面团在捏合机壁的粘附情况良好。揉好的面团在冷藏箱中放置过夜然后取出到室温中。将其制成厚 15mm、宽 30mm 和长 15mm 的均匀块。在烤箱中于 160℃ 下烘烤 20 分钟制得饼干。饼干的形状保持良好，没有凹凸现象发生。

实施例 13

制作一种低脂蛋黄酱类调味料，该调味料强化了钙和食物纤维并且乳化稳定性良好。

在 hobert 混合器中，将 80 份水分散性干组合物 K 分散在 377 份水中。在搅拌下向所得混合物中加入 3 份黄原胶和 100 份蛋黄，然后边搅拌边加入 330 份色拉油。继续搅拌的同时加入 70 份醋、26 份盐、9 份糖、4 份芥末粉和 1 份谷氨酸钠。搅拌总共进行约 30 分钟。然后使

所得混合物通过胶体磨并进行乳化得到上述调味料。

所得调味料具有润滑的质构，在舌头上无粗糙感。将调味料装在玻璃瓶中并在 95℃ 的热水中浸 15 分钟，既没有发现水分离也没有发现油分离，这说明乳化是稳定的。

对比例 1

用与实施例 1 相似的方法制得表 4 所示的组合物 Q。

对比例 2

用与实施例 1 相似的方法制得固含量为 45% 的纤维素块。

用所得的纤维素和碳酸钙(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产品)按表 4 列出的固含量重量比和浓度制备分散液。用 TK 均混机(Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd. 生产)以 10000rpm 的转速处理该分散液 10 分钟，得到组合物 R。

所得组合物 R 的平均粒径和粒径至少为 10 μ m 部分的比例列于表 4。表 4 还给出了稀释到 1% 浓度并放置 1 天后组合物 R 的沉淀情况的观察结果。

表 4

	组合物	组成			组合物的物理性质		
		固含量重量比		浓 度 (%)	平 均 粒 径(μ m)	$\geq 10\mu$ m 颗粒的 比例(%)	放置 1 天后的 沉淀情况
		微细纤维 素	钙物质				
对比例 1	Q	0.5	9.5	30	1.2	0	有沉淀
对比例 2	R	4	6	15	8.8	42	有沉淀

对比例 3

用与实施例 4 相似的方法处理对比例 1 和 2 中得到的组合物 Q 和 R，分别得到表 5 所示的组合物 S 和 T。

对比例 4

将实施例 1 得到的含水悬浮液组合物 B 浇注到铝盘中，在箱中于

80℃下干燥，得到水分散性干组合物 U。将所得的组合物 U 再分散到水中，测定平均粒径和粒径至少为 10μm 的颗粒的比例。所得结果和放置 1 天后分散液的沉淀情况列于表 5。

表 5

	组合物	所用的组合物	分散在水中的情况		放置 1 天后的 沉淀情况
			平均粒径 (μm)	≥10μm 颗粒的 比例 (%)	
对比例 3	S	Q	1.7	0.2	有沉淀
	T	R	9.5	43	
对比例 4	U	B	18	65	有沉淀

对比例 5

用与实施例 9 类似的方法处理对比例 2 中得到的组合物 R，得到强化钙的牛乳。

该牛乳在 5℃下放置 1 天后的沉淀情况和在舌头上的感觉评价列于表 6。

对比例 6

用与实施例 9 类似的方法处理对比例 3 中得到的组合物 S，得到强化钙的牛乳。

该牛乳在 5℃下放置 1 天后的沉淀情况和在舌头上的感觉评价列于表 6。

对比例 7

按照 JP-B-63-29973 制备强化钙的牛乳。具体而言，将 5 份商购的结晶纤维素制品(“Avicel RC-N81”，商品名称)，2.5 份实施例 1 中使用的碳酸钙和 2.5 份实施例 3 中使用的磷酸钙与 1000 份商购的牛乳混合，然后用高压均质机以 150kg/cm² 的压力均质，得到强化钙的牛乳。

该牛乳在 5℃下放置 1 天后的沉淀情况和在舌头上的感觉评价列于表 6。

注意：“Avicel RC-N81”、碳酸钙和磷酸钙的混合比例为 2/1/1，按

本发明方法测定的粒径结果为：混合物的平均粒径为 $8.8\mu\text{m}$ ，粒径至少 $10\mu\text{m}$ 的颗粒比例为 45%。此外，用沉降法（“CP-50”商品名称；Shimadzu Corporation 生产的测定沉降颗粒的粒径分布的设备）测定此例中使用的碳酸钙的平均粒径，以便说明其 JP-B-63-29973 中所述的斯托克斯(stokes)粒径，结果为 $2.4\mu\text{m}$ 。磷酸钙的结果为 $2.8\mu\text{m}$ 。

表 6

	实施例 9	实施例 10	实施例 11	对比例 5	对比例 6	对比例 7
舌头上的感觉评价						
回答舌头上有“粗糙感”的人数	1	0	1	12	8*	9
回答舌头上没有“粗糙感”的人数	13	14	12	0	4	3
回答“无法判断”的人数	1	1	2	3	3	3
沉淀情况(有或无沉淀)	无	无	无	有	有	稍有

* 包括感到有粉末质构的口感

本发明的含水悬浮液组合物或水分散性干组合物含有水不溶性钙物质，分散性能良好，由于与微细纤维素混合以及磨碎处理，水中的水不溶性钙物质的沉淀被明显抑制。而且减少了舌头上的粗糙感。

此外，在含有上述含水悬浮液组合物或水分散性干组合物的食品组合物特别是饮料中，水不溶性钙物质的沉淀被明显地抑制，从而改进了食品的质构。

本发明含水悬浮液组合物或水分散性干组合物不易引起沉淀，因此当用水不溶性钙物质作为填充料等时可改进其加工性能。