

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01125993.0

[51] Int. Cl.

C08B 31/06 (2006.01)

C08B 35/02 (2006.01)

A23L 1/31 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 5 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1256348C

[22] 申请日 2001.8.3 [21] 申请号 01125993.0

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 7 [33] US [31] 09/633832

[71] 专利权人 国家淀粉及化学投资控股公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 W·宾德朱斯 P·A·阿蒂里

J·J·卡斯卡

P·T·特尔扎斯科

审查员 鄢来艳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称

改良的淀粉磷酸酯组合物、工艺和用于食品的方法

[57] 摘要

本发明涉及视需要存在低聚糖条件下，使反应效率改善而副反应减少的淀粉磷酸单酯制备工艺。本发明也包括有高粘度和低含量残余盐特征的改良淀粉磷酸单酯产品，还涉及其在食品中的用途和由其制备的增强吸引力的食品组合物。

1. 一种单磷酸化在食品或者饮料中使用的淀粉的工艺, 包括:
 - (a) 以占淀粉不足 15 重量%的磷酸盐试剂浸渍淀粉形成浸渍的淀粉;
 - 5 (b) 在流化态下干燥浸渍的淀粉至水分小于 1 重量%; 和
 - (c) 加热使淀粉磷酸化。
2. 按照权利要求 1 的工艺, 其中浸渍的淀粉干燥至实质上无水状态。
3. 按照权利要求 1 或 2 的工艺, 其中浸渍淀粉的干燥, 以流化态、温度低于 140℃进行。
- 10 4. 按照权利要求 3 的工艺, 其中的温度在 100℃至 125℃之间。
5. 按照权利要求 1 的工艺, 其中步骤(c)在 100℃至 185℃进行 30 至 300 分钟。
6. 按照权利要求 5 的工艺, 其中步骤(c)在 120℃至 140℃进行。
7. 按照权利要求 1 的工艺, 其中步骤(a)进一步包括在水中溶解磷酸盐试剂
- 15 形成溶液, 向该溶液中加入淀粉形成浸渍的淀粉浆液, 并从浆液中滤出浸渍的淀粉。
8. 按照权利要求 1 的工艺, 其中步骤(b)和(c)同时进行。
9. 按照权利要求 1 的工艺, 其中步骤(a)进一步包括以至少一种低聚糖浸渍淀粉。
- 20 10. 按照权利要求 1 的工艺, 其中步骤(a)进一步包括: 在水中溶解磷酸盐试剂和低聚糖形成溶液; 调节溶液 pH 至 6; 向该溶液中加入淀粉形成浸渍淀粉浆液; 并从浆液中滤出浸渍的淀粉。
11. 一种淀粉磷酸单酯, 该淀粉磷酸单酯具有高取代程度并同时提供低含量的残留无机磷酸盐, 以及具有超过 600 Brabender 单位的峰值粘度, 其中所述淀粉
- 25 磷酸单酯是按照权利要求 1 的工艺制备的。
12. 包括权利要求 11 的淀粉磷酸单酯和食品成分的食品组合物, 其中与工业标准淀粉制备的相似食品组合物相比, 所述食品组合物具有改善的水分保持性能和硬度。
13. 权利要求 12 的食品组合物, 其中食品成分包含蛋白质。
- 30 14. 权利要求 12 或 13 的食品组合物, 其中食品成分具有中至低水分含量。

15. 权利要求 13 的食品组合物，其中食品成分选自肉、鱼和干酪。

改良的淀粉磷酸酯组合物、
工艺和用于食品的方法

5

发明领域

本发明涉及视需要存在低聚糖的条件下，磷酸单酯的制备工艺，该工艺提高了反应效率并减少副反应。本发明也包括改良的淀粉磷酸单酯产品，其特征在于粘度高和残留盐含量低，还涉及它们在食品中的应用以及由它们制备的增强吸引力的食品组合物。

10

发明背景

淀粉磷酸单酯是阴离子衍生物，它产生比未改性淀粉更高的粘度、更澄清和更稳定的分散体。参见 Solarek, D. B., 磷酸化淀粉和混杂的无机酯：性能和用途，CRC 出版社，Boca Raton, 1986, 103 页。提高淀粉磷酸单酯的磷酸取代度，其结果会产生所希望的较低凝胶化温度（参见前述文献）。然而，增长的磷酸基含量也经常导致具有较高含量残留无机磷酸盐的产品。众所周知淀粉磷酸单酯产物的粘度对于盐和 pH 条件敏感（参见前述文献）。

15

传统的磷酸化淀粉生产方法一般需要以碱金属磷酸盐浸渍淀粉基质，然后加热以实现磷酸化工艺。常规的制备步骤以美国专利 No.4166173 为例，它描述了以占水溶液 2-30 重量%的碱金属三聚磷酸盐处理淀粉块。处理过的淀粉块接着干燥至水分含量小于 20%并加热至实现磷酸化。一般，加热处理之前为了防止水干扰磷酸化反应，水分含量大致限制在小于 20%。通常在对流，或者真空烘箱以及常规的糊精化剂存在下进行加热处理实现淀粉磷酸化反应。

20

淀粉磷酸单酯也可通过流化床技术制备。美国专利 No.3284443 描述了淀粉在流化床反应器以连续和分批方式进行的磷酸化反应，以水分含量小于百分之二十，149 至 232℃之间的高温进行。该方法的高温与长反应时间相结合导致高含量的结合磷，从而产生良好的反应效率。然而，众所周知高温和长反应时间诱导淀粉大量水解，由于色泽不佳和不希望的味道，产生不适于在食品中使用的具有低粘度和低纯度产物。

25

美国专利 No.3843377 和 WO99/64467 也提出采用流化床反应器，在小于 5%

30

水分的半干燥条件，在 100 至 175℃ 温度之间，热处理淀粉和尿素的混合物 20 至 60 分钟。这些工艺在淀粉上产生大量的结合氮以及结合磷。此外，该工艺不希望地释放出作为副产物的氨。结果，这些产品不适于某些用途，例如食品。采用流化态以达到基本无水的条件，即水分含量保持小于 1%，是未公开的。

5 公知的工艺尚未达到在低温和短反应时间条件下得到高反应效率，并使副反应和残留的无机盐降至最低。因此存在一种对于更有效的工艺的需求，该工艺能产生较纯和高粘度淀粉磷酸单酯，并具有较少残留的无机磷酸盐。这样一种有效工艺的改良产品可望显示出其粘度提高、颜色和水分保留性能良好等特性，这些性能适用于各种用途，特别是作为食品添加剂。

10 人们已经介绍过食品中淀粉磷酸单酯用于各种高水分食品体系，例如肉汁、色拉味调料、布丁、酸奶油、面包奶油和牛奶，以及适中的和低水分的食品，例如肉、人造干酪、焙烤产品和冷冻食品。大多数情况下，淀粉磷酸单酯用作增粘剂以便提供质地和/或稳定性。此外 JP62248470，描述了采用淀粉磷酸单酯改善肉酱和鱼制品弹性、水分保持和粘性的用途。此外，美国专利 Nos.4499116、4608265、
5 4695475 和 4937091 描述了预凝胶化、预凝胶化和转化以及预凝胶化和酶处理的磷酸化淀粉单酯在人造干酪中的用途。然而，这些产品胶凝化和粘合性均差，从而不具有所希望的坚硬质地并且易于使表面粗糙。

发明简述

需要提供改良的淀粉磷酸单酯，用作添加剂赋予各种所希望的质地、香味、
20 颜色和水分保持性能，特别是在含有蛋白质和低至中等水分含量的食品中。

本发明涉及反应效率改善和副反应减小的淀粉磷酸单酯的制备工艺。可视需要在低聚糖存在下实施该工艺。本发明也包括淀粉磷酸单酯产品，其特征在于改良的粘度、颜色和水分保持性能。本发明进一步涉及到采用淀粉磷酸单酯改良食品质地、颜色和水分保持性能等的应用，尤其是低至中等水分含量的含蛋白质食
25 品，以及由其制备的食品组合物。

附图简介

以下结合附图详细说明，进一步描述本发明以上和其它的特征，其中：

图 1 比较本发明工艺制备的（采用两种不同的温度，样品 1 和 2）和传统方法制备的（样品 3）、磷酸化到同样程度的蜡质玉米淀粉的 Brabender 粘度曲线图。

30 图 2 表示经本发明工艺制备的磷酸化蜡质玉米淀粉的 Brabender 粘度曲线

图，其中一个样品在 10%低聚糖的存在下加热，另一样品无低聚糖。

本发明涉及视需要存在低聚糖时，改进反应效率和减少副反应的淀粉磷酸单酯的制备工艺。本发明也包括改良的淀粉磷酸单酯产品，其特征在于高粘度和低含量残留盐，并涉及它们在食品中的应用和由它们制备的增强吸引力的食品组合物。

发明详述

本发明的工艺包括以磷酸盐试剂，以及视需要加入低聚糖，来浸渍希望的淀粉。在流化条件下，浸渍的淀粉接着干燥至实质上无水状态，并且加热处理以实施磷酸化反应。实质上无水磷酸化作用提供直至 85%或更高的改良反应效率，并且使不希望的副反应降至最小，例如淀粉的水解或交联。磷酸化期间视需要存在低聚糖产生具有更高粘度的产品。

可以调整该工艺以提供有不同等级粘度、剪切稳定性和颜色的淀粉磷酸单酯。这些产品也保持它们的颗粒完整性并显示改良的水分保持性能。

以改良的淀粉磷酸单酯处理的食物，通常产生颜色较浅而口味、质地和水分保持性能改善的产品，特别是低至中等水分含量的含蛋白质食品。

本发明涉及到视需要存在低聚糖时，反应效率改善和副反应减少的淀粉磷酸单酯的制备工艺。本发明也包括改良的淀粉磷酸单酯产品，它们在食品中的用途和由它们制备的增强吸引力的食品组合物。

一切淀粉和面粉（以下称为“淀粉”）适用于本文，并且可以从任何天然来源衍生。本文使用的天然淀粉或面粉，是天然存在的一种。其他的适宜淀粉和面粉来源于通过标准育种技术，包括杂交、易位、反转、转化或任何其它的基因或染色体工程方法（包括其变种），获得的植物。此外，由人工突变和通过公知的诱变育种的标准方法制备的以上基因组成的变种生长的植物淀粉和面粉也适用于本文。

对于淀粉和面粉常规来源是谷类、块茎、根、豆类和果实。天然来源的是玉米、豌豆、马铃薯、甘薯、香蕉、大麦、小麦、稻、西米、苕、木薯粉、竹芋、美人蕉、高粱和蜡质或其高直链淀粉品种。本文使用的术语“蜡质”包括含有至少大约 95 重量%支链淀粉的淀粉或面粉，术语“高直链淀粉”包括含有至少大约 40 重量%的直链淀粉的淀粉或面粉。

从任何淀粉中衍生的转化产品，包括通过氧化、酶转化、酸水解、加热和/

或酸糊精化制备的流动性或稀薄-煮沸淀粉，和/或剪切的产品也可用于本文。

也可采用化学改性淀粉，提供这样的不破坏淀粉粒状性质的改性。这样的化学改性包括（但不限于）交联淀粉，乙酰化和有机酯化淀粉，羟基乙基化和羟基丙基化淀粉，磷酸化和无机酯化淀粉，阳离子，阴离子，非离子和两性离子淀粉，以及淀粉的琥珀酸酯和取代的琥珀酸酯衍生物。这样的改性在本领域是公知的，例如参见《改性淀粉：性质和用途》，Wurzburg 编，CRC 出版有限公司，佛罗里达（1986）。

本发明的工艺包括以磷酸盐试剂和视需要加入的低聚糖浸渍希望的淀粉。当处于流化态时，浸渍的淀粉然后干燥至实质无水状态，以淀粉重量计优选水分为 1 百分比或更少，并加热处理以实现磷酸化反应。淀粉以低聚糖和磷酸盐试剂浸渍可以以任何顺序进行。所得浆状物的 pH 接着调节至大约 3 和 12 之间，优选大约 6 和 9.5 之间。

本文使用的“磷酸盐试剂”定义为用于磷酸化淀粉的任何磷酸盐试剂，包括正、焦、偏或三聚磷酸盐。代表性的磷酸盐试剂是碱金属磷酸盐，例如正磷酸钠和钾盐、磷酸、磷酸氯、三聚磷酸钠和钾盐和三偏磷酸钠和钾盐。该试剂是单、二、或三烷基金属磷酸盐，或者是它们的组合。

磷酸盐试剂的浸渍可通过加入以淀粉重量计少于 15% 的试剂完成，优选少于 10%。磷酸盐试剂可以干燥状态加入湿淀粉颗粒中，或者通过在水中溶解试剂制备水溶液，然后与淀粉颗粒混合。这些浸渍技术在美国专利 Nos.4166173 和 4216310 中描述过，引入本文作为参考。

任何低聚糖适用于本文，并且可以来自例如以上列出的那些天然的来源。其来源与淀粉成分的来源可以相同也可以不同。如本文定义的，低聚糖包含一至二十由糖苷键连接的糖单元。低聚糖包括单糖、二糖、低聚糖、固体玉米糖浆和麦芽糖糊精。适用于本发明的低聚糖包括（但不限于），去枝淀粉、固形玉米糖浆、葡萄糖、果糖、麦芽糖，特别是 DE 大约为 20 至 40 的固形玉米糖浆。尽管低聚糖包括单糖，在许多工业用途中这些一般增加不希望的颜色和/或味道。因此，本发明具体适合的低聚糖是含有至少二个由糖苷键连接的糖单元的那些。

通过加入干燥的低聚糖或其水溶液完成低聚糖向淀粉的加入。具体来说，低聚糖可加入搅拌的淀粉浆或者淀粉可加入搅拌的、低聚糖水溶液。此外，低聚糖的水溶液可喷雾至干燥或润湿的淀粉颗粒上。

以磷酸盐和视需要加入的低聚糖浸渍的淀粉接着进入流化态，并进行热处理以实现磷酸化反应。尽管加热处理可以一步实施，但优选以两个步骤进行。第一，浸渍的淀粉进入流化态并且干燥至实质上无水状态，在低于大约 140℃，优选在 60℃和 140℃之间，最优选在大约 100 至大约 125℃之间，以淀粉重量计优选少于 5 大约 1%的水分含量。第二，仍然处于流化态同时，将干燥的产品加热至大约 100 至大约 185℃之间，优选大约 120 至大约 140℃之间大约 30 至大约 300 分钟。在高于大约 150℃的温度，处理时间优选短于大约 45 分钟。

通过真空或在气体中剧烈地混合固体淀粉颗粒达到流化态，其中经真空或气体可获得淀粉均匀的分布。通过采用空气或气体，在大气压力或之上，在流化床 10 反应器中，或者通过充分机械搅拌，可完成剧烈的混合。这里加压气体用于实现流化态，气体的流速必须达到使颗粒自由移动并显示“流化态”的最小速度。流化态能非常有效地传热，并使淀粉在低温下迅速干燥至实质无水状态。

本发明的磷酸酯特征在于改良的纯度，因高反应效率的上述发明工艺使不希望的副反应，例如淀粉水解和交联降至最小。改良的反应效率也提供具有高取代 15 度的产品，同时在最终的淀粉磷酸单酯产品中存在低含量的残留无机磷酸盐。这样的产品特征在于粘度、颜色和水份保持性能均得到改善。新工艺也保持淀粉颗粒的完整性便于需要时洗涤最终产品。这样的产品可望保持高粘度、较浅颜色和改善的水分保持性能。

反应效率定义为所结合磷的量除以该工艺使用的磷总量，乘以一百。本发明 20 工艺的反应效率可达到或者超过 70 至 85%，极大地改善了磷酸化淀粉传统方法的反应效率。具体举例说明，如实施例 2 描述了经传统方法在连续蒸煮器中于 146℃磷酸化 45 分钟的蜡质玉米淀粉具有 18%的反应效率。同样蜡质玉米淀粉通过本发明的工艺在 149℃磷酸化 60 分钟是经所述连续蒸煮器法获得的反应效率的两倍多，即效率为 38%。

25 残留盐指保留在淀粉磷酸单酯产品中的残留无机磷酸盐。残留盐和不希望的副产品负面影响最终产品的粘度和淀粉磷酸单酯充当有效食品添加剂的性能。以下图 1 用图说明了无水流化床工艺对淀粉的磷酸化作用合乎希望的影响。图 1 比较通过传统方法（美国专利 No.4166173 描述的）和本发明工艺制备（在两个不同温度）的同样磷酸化程度的蜡质玉米淀粉的 Brabender 粘度曲线图。本发明改良的 30 淀粉，图 1 标记为样品 1 和 2，显示合乎希望的超过 600 Brabender 单位（“BU”）

的良好峰值粘度,而相比之下图1标记为样品3的传统磷酸化淀粉显示仅仅约425 BU的粘度。

本发明的淀粉也显示改良的结构完整性,由于水解在磷酸化期间达最小。本领域公知在高浓度盐存在测量粘度时,磷酸盐电荷对淀粉粘度的影响不存在。参见例如 Muhrbeck, P., Eliasson, A.C., pH 和离子浓度对淀粉凝胶粘弹性的影响—马铃薯和木薯淀粉对照, 碳水化合物聚合物 7 (1987), 291-300 页。因此绝对粘度定义为在充分的盐存在时测量的磷酸化淀粉的粘度,以致电荷不再影响最终产品的粘度。这样的绝对粘度测量可接着非直接用于测量磷酸化淀粉的相对结构完整性。实施例 3 介绍了涉及本发明改良磷酸化淀粉的结构完整性的绝对粘度差不多, 高于不严格条件下经常规工艺制备的磷酸化淀粉粘度的 40%。

在本发明的工艺中,向浸渍的淀粉添加低聚糖产生具有更高粘度的磷酸化淀粉单酯。图2用图说明了这种粘度上的改善,它表示本发明的蜡质玉米淀粉磷酸化单酯的 Brabender 粘度曲线图。淀粉额外以 10%低聚糖浸渍的工艺提供具有超过 2000 BU 峰值粘度的产品,反之未采用低聚糖的同样工艺产生具有大约 1250 BU 峰值粘度的产品。

本发明工艺的改良淀粉磷酸酯产品可用于任何食品或者饮料产品,优选低至中等水分含量的含蛋白质食品。低水分含量包括以重量计小于 20%水分含量的食品。中等水分含量的食品具有以重量计 20 至 50%之间的水分含量。典型的食品包括(但并不限于)培育的奶制品,例如酸奶、布丁、酸奶酪、干酪、人造干酪和酸奶油;沙司;肉汁;饼馅;色拉调料;婴儿食品;冷冻食品;香肠、肉和肉类,鱼和鱼类;焙烤食品,例如面包、饼干、小甜饼、蛋糕、松饼、卷饼品、面粉糕饼和其它的基于谷物成分的食品;通心粉;饮料;油炸的和覆盖料食品;和快餐小吃。

在加工过的肉中,例如注入火鸡的肉卷,本发明的淀粉磷酸酯的使用产生商业上可接受的肉食质地以及改善和提高收率。本发明经处理的肉在重要的物理和口味特征上,类似和再现各种肉制品。目前经处理的肉食类似于特定天然动物肉切片,例如咸肉、肉排、猪排等等,以及类似香肠制品中以其它成分再加工和再调配制成的天然肉体系。

通过测量肉样品的硬度和粘结性评价肉制品的质地。优选的质地再现鲜肉特定的天然特征。“排散”(purge)定义为经真空包装的食品随时间所损失(通常

指液体散失)的重量百分比。商业上希望的产品,保存长时间后应显示低排散值。收率是蒸煮之后的食品重量和该产品最初重量之间的重量百分差。高收率肉食是商业上更企盼的。

与工业标准方法,例如天然马铃薯淀粉制成的肉制品相比,本发明的肉产品
5 是较软和较低粘着性产品,具有合乎希望的类似于鲜肉的质地。该改良的产品,与以天然马铃薯处理的产品相比较,也显示排散和收率特征的改善。

本发明的淀粉磷酸单酯也用于鱼制品,特别是 surimi,以改善产品质地。可用于这些产品的鱼,包括(但不限于)狭鳕、远东多线鱼、沙丁鱼、鲭、太平洋鲱、刀鱼、带鱼、梭子鳗鲡、石首鱼、右眼比目鱼、金枪鱼、太平洋狗鲑、hoki、
10 threatfin 乌鲂、金眼鲷,等等。Surimi 是已经加工清除骨头、鱼油和鱼腥味的切碎鱼的专业术语。以本发明的淀粉磷酸单酯处理的 Surimi 与以天然淀粉处理的 surimi 比较,显示显著改良的凝胶硬度和水分保持能力,产生较佳的质地。

本发明的淀粉磷酸单酯也用于人造干酪产品以改良稳固性、切细能力和弹性。人造干酪产品包括极硬品种,例如巴马干酪和罗马诺干酪;硬性品种,例如
15 切达干酪、莫泽雷勒干酪和波萝伏洛干酪;半软品种,例如蓝纹奶酪;软性品种,例如奶油干酪;巴氏杀菌的干酪,例如美国干酪、干酪食品和融化涂抹干酪和干酪产品。这些人造干酪产品具有天然干酪的香味和功能以及便宜价格。与以工业标准淀粉制备的人造干酪的性质相比,人造干酪中本发明淀粉磷酸酯的使用产生较坚硬的干酪,它具有改良的切细能力和弹性(较少使表面粗糙),同时合乎希
20 望地保持标准熔点。

本发明进一步的实施方案如下:

1. 一种单磷酸化淀粉的工艺,包括:
 - (a)以磷酸盐试剂浸渍淀粉以形成浸渍的淀粉;
 - (b)干燥浸渍的淀粉至水分少于1重量%;和
 - 25 (c)加热使该淀粉磷酸化。
2. 按照实施方案1的工艺,其中浸渍的淀粉干燥至实质无水状态。
3. 按照实施方案1的工艺,以流化态,于低于大约140°C的温度干燥浸渍的淀粉。
4. 按照实施方案3的工艺,其中温度在大约100°C至大约125°C之间。
5. 按照实施方案1的工艺,其中在约100°C至约185°C之间的温度进行步骤(c)
30 约30至约300分钟。

6. 按照实施方案5的工艺, 其中在约120℃至约140℃之间的温度进行步骤(c)。
7. 按照实施方案1的工艺, 其中以干燥淀粉重量计, 磷酸盐试剂量小于15%。
8. 按照实施方案1的工艺, 其中步骤(a)包括在水中溶解磷酸盐试剂以形成溶液, 加入淀粉至该溶液中以形成浸渍的淀粉浆液, 并由浆液中滤出浸渍的淀粉。
- 5 9. 按照实施方案1的工艺, 其中步骤(b)和(c)同时进行。
10. 按照实施方案1的工艺, 其中步骤(a)进一步包括以至少一种低聚糖浸渍淀粉。
11. 按照实施方案10的工艺, 其中步骤(a)包括: 在水中溶解磷酸盐试剂和低聚糖制备溶液; 调节溶液的pH大约至6; 向溶液中加入淀粉形成浸渍的淀粉浆液; 以及由浆液中滤出浸渍的淀粉。
- 10 12. 按照实施方案9的工艺, 其中步骤(a)进一步包括向浸渍的淀粉加入低聚糖。
13. 按照实施方案1的工艺制备的淀粉磷酸单酯。
14. 应用实施方案13的淀粉磷酸单酯的工艺, 包括以下步骤:
 - (a)向食品中掺入该淀粉磷酸单酯; 和
 - (b)加工该食品以获得适于商业用途的食品。
- 15 15. 按照实施方案14的工艺制备的食品组合物。
16. 包含实施方案13的淀粉磷酸单酯和食品成分的食品组合物。
17. 实施方案15的食品组合物, 其中食品成分包含蛋白质。
18. 实施方案15的食品组合物, 其中食品成分具有中等至低水分含量。

实施方案17的食品组合物, 其中的食品成分选自由肉、鱼和干酪。
- 20 本发明还涉及以下的技术方案:
 1. 一种单磷酸化在食品或者饮料中使用的淀粉的工艺, 包括:
 - (a)以占淀粉不足15重量%的磷酸盐试剂浸渍淀粉形成浸渍的淀粉;
 - (b)在流化态下干燥浸渍的淀粉至水分小于1重量%; 和
 - (c)加热使淀粉磷酸化。
 - 25 2. 按照技术方案1的工艺, 其中浸渍的淀粉干燥至实质上无水状态。
 3. 按照技术方案1或2的工艺, 其中浸渍淀粉的干燥, 以流化态、温度低于140℃进行。
 4. 按照技术方案3的工艺, 其中的温度在100℃至125℃之间。
 5. 按照技术方案1的工艺, 其中步骤(c)在100℃至185℃进行30至300分
 - 30 钟。

6. 按照技术方案5的工艺, 其中步骤(c)在120℃至140℃进行。
7. 按照技术方案1的工艺, 其中步骤(a)进一步包括在水中溶解磷酸盐试剂形成溶液, 向该溶液中加入淀粉形成浸渍的淀粉浆液, 并从浆液中滤出浸渍的淀粉。
- 5 8. 按照技术方案1的工艺, 其中步骤(b)和(c)同时进行。
9. 按照技术方案1的工艺, 其中步骤(a)进一步包括以至少一种低聚糖浸渍淀粉。
10. 按照技术方案1的工艺, 其中步骤(a)进一步包括: 在水中溶解磷酸盐试剂和低聚糖形成溶液; 调节溶液pH至6; 向该溶液中加入淀粉形成浸渍淀粉浆液; 10 并从浆液中滤出浸渍的淀粉。
11. 一种淀粉磷酸单酯, 该淀粉磷酸单酯具有高取代程度并同时提供低含量的残留无机磷酸盐, 以及具有超过600 Brabender单位的峰值粘度, 其中所述淀粉磷酸单酯是按照技术方案1的工艺制备的。
12. 包括技术方案11的淀粉磷酸单酯和食品成分的食品组合物, 其中与工 15 业标准淀粉制备的相似食品组合物相比, 所述食品组合物具有改善的水分保持性能 and 硬度。
13. 技术方案12的食品组合物, 其中食品成分包含蛋白质。
14. 技术方案12或13的食品组合物, 其中食品成分具有中至低水分含量。
15. 技术方案13的食品组合物, 其中食品成分选自肉、鱼和干酪。
- 20 下列实施例进一步介绍和解释本发明, 但决不能当作对本发明的限制。除非另外注明, 给出的所有份数和百分比均以重量计, 一切温度以摄氏度计(℃)。

实施例1

与经传统工艺制备的淀粉磷酸单酯比较, 本实施例介绍经新流化床工艺制备的淀粉磷酸单酯的优异粘度。

- 25 通过在水(4500g)中溶解三聚磷酸钠(141g)制备样品1。接着向该溶液加入蜡质玉米淀粉(3000g, 干重), 搅拌10分钟并以布氏漏斗滤过。所得的浸渍的淀粉然后空气干燥至大约10%的水分含量, 并以Prater碾磨机磨碎。通过在水(4500g)中溶解三聚磷酸钠(106g)制备, 加入蜡质玉米淀粉(3000g, 干重), 搅拌约10分钟。然后经布氏漏斗过滤浸渍的淀粉, 空气干燥至大约10%的水分含量, 并以Prater碾 30 磨机磨碎制备样品2。

干燥样品 1 和 2 并在流化床反应器中磷酸化。对于这两个样品，流化床反应器预热至 115℃，将淀粉装入反应器。温度保持在 115℃直至浸渍淀粉的水分小于 1%。然后，为了实现磷酸化作用，对于样品 1 反应器的温度升至 127℃，对于样品 2 升至 149℃。对于每个样品，该温度保持 60 分钟。对于该两个样品，热处理产生基本相同含量的结合磷：样品 1 为 0.20%，样品 2 为 0.19%。

蜡质玉米淀粉磷酸单酯经如下的传统磷酸化工艺（样品 3）制备。采用 US4166173 描述的工艺进行（以工业生产规模）蜡质玉米淀粉的三聚磷酸钠的浸渍。浸渍淀粉的水分含量保持低于 20%，如该方法规定的。在连续蒸煮器中采用 143℃的反应温度进行 45 分钟随后的热处理。热处理产生 0.19%含量的结合磷，基本与样品 1 和 2 一样。

按照下列步骤，以制备的样品，用 Brabender 粘度—淀粉粘焙力测量器测量磷酸化样品 1、2 和 3 的粘度。总重 460g 的淀粉液浆含有 5%淀粉（无水重量）和 50g 由枸橼酸一水化物和枸橼酸三钠二水化物制成的缓冲液(pH3.0+/-0.05)。从 25℃开始该浆液以 4℃/分钟的速率加热并升高至 92℃。一旦达到 92℃的温度，该温度保持 10 分钟。样品 1、2 和 3 的 Brabender 粘度曲线如图 1 所示。

尽管所有三个样品具有相同含量的结合磷（取代程度），流化床加工的蜡质玉米淀粉磷酸化单酯（样品 1 和 2）具有比按照传统方法制备的蜡质玉米淀粉磷酸化单酯（样品 3）更高的粘度。因此，本发明工艺的淀粉磷酸单酯显示改良的粘度特征，与最终产品结合磷量无关。

20 实施例 2

本实施例介绍淀粉磷酸单酯的流化床工艺高于传统制造方法的优异的反应效率。

按照美国专利 4166173 描述的步骤，以三聚磷酸钠（以淀粉重量计）浸渍（以工业生产规模）蜡质玉米淀粉，产生含以重量计 1.05%无机磷的浸渍的淀粉。

按照传统的加工条件，浸渍的淀粉在连续蒸煮器中于 146℃的温度下热处理大约 45 分钟（样品 A）。

为介绍本发明的工艺，将浸渍淀粉的三个样品在流化床反应器中加工。反应器预热至 115℃，淀粉装入反应器，温度保持在 115℃直至浸渍淀粉的水分小于 1%。为了研究温度对流化床样品磷酸化作用的影响，将一个样品的温度升高至 127℃（样品 B），另一个样品至 138℃（样品 C），另外一个样品至 149℃（样品 D）。

每个样品各自温度保持 60 分钟。

对于每个淀粉磷酸单酯样品结合磷含量和反应效率如表 1 所示。经传统工艺在连续蒸煮器中热处理产生 0.19% 的结合磷量。相应的反应效率 (RE=结合 P/P 总量×100) 是 18%。在流化床反应器中在 127 至 149℃ 温度范围内磷酸化, 产生 0.25 至 0.40% 的结合磷量 (RE: 23 至 38%)。如下所示, 对于样品 B 至 D, 反应温度的升高增加了最终产品的结合磷量, 导致反应效率的升高。

流化床工艺和传统工艺产品的对照显示, a) 流化床反应器中淀粉在较低温度的热处理产生显著较大量的结合磷, 和 b) 略高温度 (149℃) 的热处理产生两倍于传统磷酸化淀粉的结合磷量。该数据确认流化床工艺制备的产品比经传统工艺制备的产品具有明显较高含量的结合磷和更高的反应效率。

表 1

样品	工艺	反应温度	反应时间	反应期间淀粉水分	结合磷	反应效率
		(°C)	(分钟)	(%)	(%)	(%)
样品 A	连续蒸煮器	146	45	2-4	0.19	18
样品 B	流化床反应器	127	60	0	0.25	24
样品 C	流化床反应器	138	60	0	0.32	30
样品 D	流化床反应器	149	60	0	0.40	38

实施例 3

本实施例显示与常规工艺制备的淀粉磷酸单酯相比, 本工艺赋予改良非降解淀粉磷酸单酯的能力。

淀粉磷酸单酯的降解, 通过高浓度氢氧化钾溶液中产品的布洛克菲尔德粘度非直接测量。这种方法完整地描述在美国专利 Nos.4176335 和 4964953 中, 并且公知该方法可消除电荷对带电荷淀粉粘度的影响, 从而使得带电荷淀粉的相对降解程度的非直接测量成为可能。

蜡质玉米淀粉按照本发明实施例 1 的方法磷酸化。三聚磷酸钠浸渍的淀粉水分含量在流化床反应器中减至小于 1%。然后, 在 149℃ 加热该浸渍过的淀粉 60 分钟以实现磷酸化。

按照也在实施例 1 中描述的常规方法制备第二个样品。具有大约 4% 最初水分含量的、三聚磷酸钠样品浸渍过的蜡质玉米淀粉样品在连续蒸煮器中于 143℃

加热 45 分钟。

两克的每种磷酸化淀粉接着加入 50ml 水和 50ml 5.0M 氢氧化钾的混合物，溶液的粘度以布洛克菲尔德 RV 粘度计测量。已经经受过更严格反应条件的本发明淀粉磷酸单酯，出乎意料地显示 700 厘泊(“cps”)的相对高粘度。与传统制备的
5 仅仅 418cps 粘度的淀粉磷酸单酯相比，粘度提高了 40%以上。

由于测量粘度的条件消除了有效电荷对粘度的影响，本发明工艺的产品粘度提高显示，经本发明工艺制备的改良淀粉磷酸单酯产品比常规工艺制备的产品更少降解。

实施例 4

10 本实施例介绍了向本发明工艺加入低聚糖，与未加入低聚糖制备的产品相比，提高了淀粉磷酸单酯的粘度。

两种淀粉磷酸单酯，一种加入低聚糖制备、一种未加入，制备如下。对于样品 A，三聚磷酸钠(150g，以淀粉干重计 5%)溶于去离子水(4500g)，同时以盐酸或氢氧化钠保持 pH 为 6。接着，将 C-Dry® GL 01928 (300g，以淀粉干重计 10%
15 的低聚糖)溶解在该三聚磷酸钠水溶液中，并加入蜡质玉米淀粉(3000g)以制备浆液。淀粉浆液的 pH 调节至 6，搅拌 30 分钟并以布氏漏斗过滤。空气干燥淀粉并采用 Prater 碾磨机磨碎。

未添加低聚糖的样品 B 制备如下。三聚磷酸钠(150g，以淀粉干重计 5%)溶于去离子水(4500g)，同时维持 pH 为 6。接着，加入蜡质玉米淀粉(3000g)于该三
20 聚磷酸钠水溶液中，浆液的 pH 调节至 6。浆液搅拌 30 分钟并以布氏漏斗过滤。空气干燥淀粉并采用 Prater 碾磨机磨碎。

在流化床中样品 A 和 B 在下列条件下磷酸化。反应器预热至 104℃的温度。淀粉(大约 3kg)装入反应器并且将淀粉温度升高至 104℃。淀粉温度保持在 104℃直至水分含量小于 1%。然后，温度升高至 149℃并保持 30 分钟。

25 用制备出的样品，以 Brabender 粘度—淀粉粘焙力测量器按以下方法测定淀粉磷酸单酯(样品 A 和 B)的粘度曲线：固形淀粉在 5 至 5.5 的 pH 下于 500g 淀粉浆液中占 5.4%。接着该浆液以 1.5℃/分钟的速率从 40℃开始温度升高至 95℃。当达到 95℃时，温度保持 20 分钟。

发现两种样品结合磷量非常相似：样品 A：0.40%，样品 B：0.41%。样品 A
30 和 B 的 Brabender 粘度曲线图以及温度曲线如图 2 所示。Brabender 粘度曲线图显

示在低聚糖存在下磷酸化的淀粉（样品 A）显示超过 2000 BU 的最大粘度。相反，未加入低聚糖的磷酸化样品（样品 B）显示仅仅约 1250 BU 的最大粘度。

实施例 5

该实施例介绍以本发明的实质上无水的流化床加工方法制备的淀粉磷酸单酯，与按照传统磷酸化方法制备的产品相比，在颜色上的改善。

采用玉米作为淀粉基质制备样品 A 和 B。按照本发明的工艺，在流化床反应器中于 149℃ 反应温度加热干燥、浸渍淀粉 30 分钟，以三聚磷酸盐磷酸化样品 A，产生 0.32% 的结合磷。样品 B 按照传统方法磷酸化。按照 US4166173 描述的方法，通过在烘箱中在大约 50℃ 干燥浸渍的淀粉至大约 4% 的水分实施淀粉的浸渍。随后的热处理在烘箱中于 149℃ 进行 45 分钟。

接着以 Hunterlab ColorQuest II 仪测量 L 值，借以比较淀粉磷酸单酯的颜色。L 值为 0 代表色黑，L 值为 100 表示白色。色值揭示样品 A（L 值 93.4）比样品 B（L 值 80.4）明显色浅。

实施例 6

此实施例介绍了以淀粉单磷酸酯制备的 Surimi 体系与以目前工业中采用的相应天然淀粉制备的 Surimi 产品相比，凝胶硬度和水分保持的改善。

由蜡质玉米和木薯淀粉制备淀粉磷酸酯样品。通过在水(6000g)中溶解三聚磷酸钠（对于蜡质玉米淀粉 200g，对于木薯样品 240g）并向该溶液中加入淀粉（4000g，干重）。淀粉浆液接着搅拌 30 分钟并以布氏漏斗过滤。浸渍淀粉接着空气干燥至约 10% 的水分含量，并采用 Prater 碾磨机磨碎。

这两种浸渍淀粉（蜡质玉米和木薯淀粉）在下列条件下于流化床反应器中磷酸化。流化床反应器预热至 115℃，淀粉（大约 4kg）装入反应器，温度升高至 115℃。干燥淀粉直至水分小于 1%，接着温度升高至 149℃ 的反应温度并保持 30 分钟。所得的蜡质玉米淀粉磷酸单酯具有 0.38% 的结合磷量。木薯淀粉磷酸酯具有 0.34% 的结合磷量。

以 surimi 模型系统评价淀粉磷酸酯，并将其与天然玉米淀粉和木薯淀粉进行比较。surimi 样品具有下列组成：

Surimi（青鳉）：	57%
水/冰	35%
盐：	2%

L/8 淀粉:6%

surimi 由中级阿拉斯加青鳕制成，含有固定的防冻剂（4%糖、5%山梨糖醇和0.3%磷酸钠）。分析 surimi 的凝胶硬度（剪切应力质地测量）和 10 次冰冻—解冻循环之后的水分保持。下表 II 列出的数据表明，与天然淀粉相比，surimi 模型系统中淀粉磷酸酯的采用显著改善了凝胶硬度和水分保持能力。

5表 II

样品	凝胶硬度（剪切应力）	水分保持能力（10 次冰冻—解冻循环之后）
	(kPa)	(%)
木薯淀粉	32.1	66.7
木薯淀粉磷酸酯	34.4	75.5
蜡质玉米淀粉	30.6	59.4
蜡质玉米淀粉磷酸酯	36.4	76.8

实施例 7

本实施例介绍本发明的淀粉磷酸单酯制备的干酪，与工业标准淀粉制备的干酪相比，切细、熔化、表面粗糙性和硬度的改善。

10 将通常工业中采用的淀粉制备的人造干酪的切细、熔化、表面粗糙性和硬度与本发明的淀粉磷酸单酯制备的人造干酪比较。具体来说，将蜡质、无分枝的辛烯基琥珀酸酐改性淀粉（样品 A）和酸转化玉米淀粉（样品 B），与按照本发明制备的结合磷量 0.36%的淀粉磷酸单酯（样品 C）相比。

由下列成分以所述重量比例制备人造干酪。

水	47.60%
321 号脂 ¹	24.30%
酶凝酪素 ²	18.30%
淀粉	6.00%
枸橼酸钠	2.50%
乳酸(88%)	0.80%
磷酸二钠	0.25%
磷酸三钠	0.25%

¹Loders Crokiaan USA 产品

²新西兰奶制品

- 将水、磷酸二钠、磷酸三钠和枸橼酸钠在 Groen 夹层锅中混合，加热至 38 °C，并搅拌以溶解盐。接着向溶液中加入酶凝酪素并混合 5 分钟。然后熔化 321 号脂（小于 38 °C）并慢慢地加入到溶液中。锅的温度缓慢升高直至 85 °C，接着保持 5 分钟。从锅中除去所得的产品，置于模中并冷却。

评价人造干酪产品的切细、熔化、表面粗糙性和硬度（凝胶特征）。切细质量基于切细的弹性（硬度）、表面粗糙性（当施加压力时碎片保持轮廓有多好）评价。通过在烘箱中于 350°F 熔化 100 克的干酪碎片 3 分钟，测定熔化的均匀性，熔化的弹性，以及是否油/脂从干酪物质中分离出。

- 10 在 Texture Technologies TAX-T2 质地分析仪上，测量 $1 \times 3.5 \times 3.5 \text{ cm}^3$ 立方块人造干酪的硬度。以 Texture Technologies TAX.T2 质地分析仪测定切片样品的加压实验结果，可通过(i)压缩样品至其产品高度一定百分比，(ii)使该样品静置固定时间，(iii)重复原用压缩力精确地重复原来穿透的同样距离诸步骤进行。压缩之前样品于室温调和半天。压缩参数如下设置：1 英寸塑料圆柱探针，5mm/s 预速度，1.7mm/s 的压缩速度，5mm/s 的后速度，5mm 距离，时间 10 秒，触发力 5 克。

表III的数据表明，与工业标准淀粉处理的产品相比，以本发明的淀粉磷酸单酯处理的干酪得出坚硬的产品、切细和弹性得到改善，同时合乎希望地保持标准熔化特性。

表 III

淀粉	切细	熔化	表面粗糙性	硬度 (kPa)
样品 A	良好	良好	良好	6551
样品 B	一般 边缘有一些擦碎	一般 出现少量油	一般 碎片相互粘着	6475
样品 C	极好 平滑	一般 出现少量油	极好	10963

实施例 8

本实施例以本发明的改良淀粉磷酸单酯制备的肉食样品为例说明其收率、排散和质地均优于以天然和工业中通常采用的某些改性淀粉处理的肉类。

5 肉食样品由火鸡、按照实施例 1 的流化床工艺制备的淀粉磷酸单酯、以及天然马铃薯淀粉、工业标准淀粉制备。最终的产品具有下列组成：淀粉(3.0%)，磷酸酯(0.4%)，盐(0.4%)和葡萄糖(1.95%)。

10 按照下列工艺制备样品。在水中分散和混合淀粉(11.70%)，磷酸酯(1.56%)，盐(1.56%)和葡萄糖(1.95%)。该混合物接着转移至注入罐（Townsend 注入系统®）并注入完整火鸡片中。经肾形板(Biro Grinder®)磨碎火鸡片，并在真空下翻转一小时。所得的产品包装入 T-PAK Faserin 6G 肠衣，然后 77℃蒸煮，切片和真空包装。

然后评价注入的肉产品的收率、排散和质地。注入的火鸡样品在煮之前和之后称重以测定损失的重量。本发明的火鸡产品样品显示 91.72%的收率，相比之下，工业标准马铃薯淀粉收率为 86.11%。

15 称重真空包装的火鸡样品，接着在样品贮藏 15、45 和 75 天干燥之后重新打开和称重。如下表 IV 介绍的，按照本发明制备的产品（“蜡质玉米磷酸酯”）与工业标准的马铃薯淀粉制备的样品相比，具有优异的排散性能（很少失水）。

表 IV

样品	排散		
	15 天	45 天	75 天
	(%)	(%)	(%)
马铃薯淀粉	3.411	3.495	3.458
蜡质玉米磷酸酯	0.951	1.785	1.493

通过测量肉样的硬度和粘结性评价质地。以 Texture Technologies TA.XT2 质地分析仪, 通过(i)压缩样品至其产品高度一定百分比, (ii)使该样品静置固定时间, (iii)重复原用压缩力精确地重复原来穿透的同样距离, 以切片的样品测量压缩和切割试验结果。测试条件如下: 试验前速度是 2.0mm/sec; 试验和试验后速度为 5mm/sec; 样品压缩至其高度的 35%; 穿透时间是 0.5 秒; 自动触发力设置在 5.0g; 在 TA-30 3 英寸直径的丙烯酸板上收集数据。

下表 V 显示关于硬度和粘结性的质地数据。采用按照本发明制备的磷酸化淀粉, 与工业上常用的马铃薯淀粉制备的肉制品相比, 产生合乎希望的低硬度和粘结性的肉制品。下表的“SD”代表硬度和粘结性的各中值或平均值的标准偏差。

表 V

样品	硬度		粘结性	
	平均	SD	平均	SD
蜡质玉米磷酸酯	11820	2153	0.599	0.03
马铃薯	15663	1444	0.65	0.03

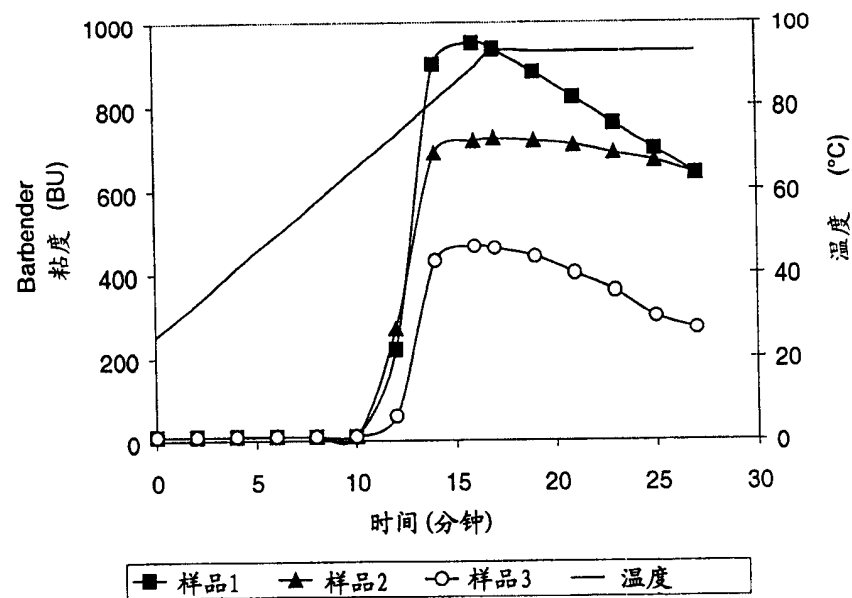


图 1

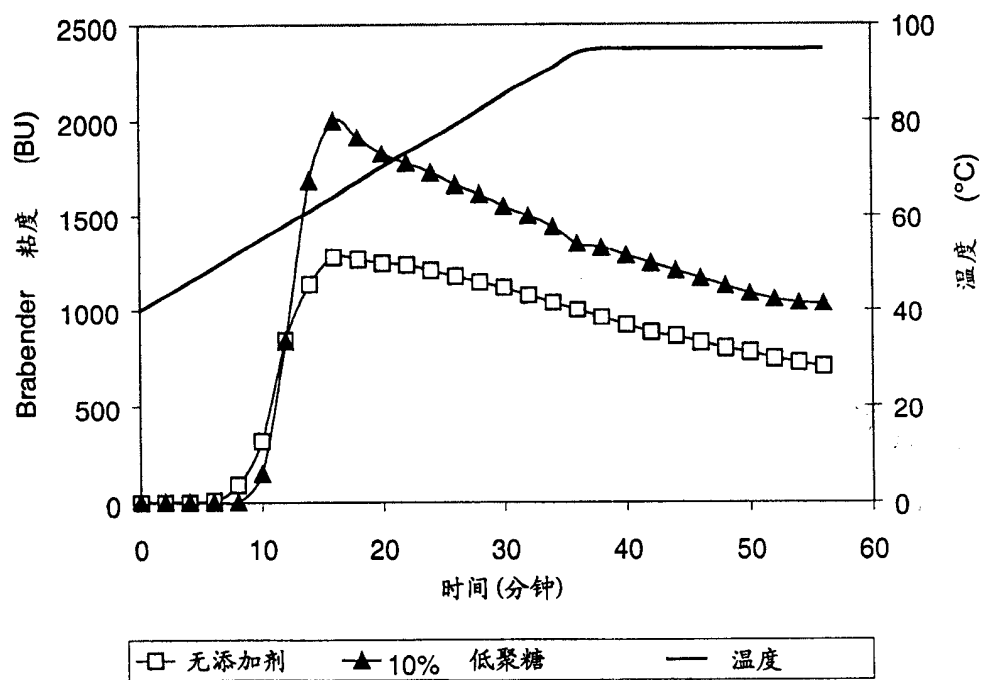


图 2