



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 143102

(51) Int. Cl.³ C 07 H 3/00, C 07 C 31/18,
C 13 L 1/10

(21) Patentsøknad nr. 257/70
(22) Inngitt 23.01.70
(23) Løpedag 23.01.70
(61) Tillegg til patent nr. 136372

(41) Alment tilgjengelig fra 25.07.70
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 08.09.80
(30) Prioritet begjært 24.01.69, Japan, nr. 5124/69

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av
varmebestandig stivelsessirup.

(71)(73) Søker/Patenthaver HAYASHIBARA COMPANY,
198, Shimoishii, Okayama-shi, Okayama,
Japan.

(72) Oppfinner HIROMI HIJIYA, Kibi-gun,
MAMORU HIRAO, Akaiwa-gun,
begge: Okayama, Japan.

(74) Fullmektig Siv. ing. Erling Quande,
Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) utl. skrift nr. 117422
Norsk (NO) alment tilgjengelig
søknad nr. 236/69 (Patent nr. 130991)

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte ved fremstilling av en stivelsessirup som er stabil overfor varme, som er meget søt, og som vanskelig lar seg krystallisere.

- 5 I hovedpatentskriftet, nr. 136 372, beskrives en fremgangsmåte ved fremstilling av stivelsessukkerprodukter inneholdende rettkjededede oligosaccharider med lavere viskositet enn vanlige stivelsessukker, hvilke stivelsessukkerprodukter inneholder glucose, fructose og maltose i mindre
10 mengder (unntatt er fremstillingen av pulverformige stivelsessukkerprodukter ifølge krav 1 i patent nr. 134 955). Ved denne fremgangsmåte blir rensede stivelsesoppslemninger inneholdende 30 - 40% stivelse fremstilt fra forskjellige stivelsesarter, etter forvæskning ved oppvarming til en temperatur på
15 80 - 180°C og anvendelse av en syre eller forskjellige amy-laser, f.eks. α -amylase, β -amylase og glucoamylase, og isomeraser, avkjølt til en temperatur på 40 - 70°C, og det forvæskede, avkjølte materiale underkastet innvirkning av en α -1,6-glucosidase og ett eller flere enzymer valgt blant
20 α -amylase, glucoamylase og isomerase, forutsatt at mengden av β -amylase ikke er høyere enn 10 μ /g, i valgfri rekkefølge.

- Ved kombinert anvendelse av en α -1,6-glucosidase og α - eller β -amylase kan man oppnå stivelsessiruper med varierende kombinasjoner av søthet og viskositet. En på denne
25 måte fremstilt sirup har en annen sammensetning enn mer konvensjonelle produkter, og dens aroma og smak kan varieres innen vide grenser. Ved den ovenfor beskrevne fremgangsmåte kan man fremstille mange egenartede produkter, inklusive stivelsessirup med lav viskositet og liten søthet. Dette hadde
30 man inntil da ikke trodd var mulig.

- Da disse stivelsessirupprodukter inneholder en viss mengde glucose eller maltose, har de imidlertid begrenset varmebestandighet, og ved anvendelse der oppvarming inngår eller hvor forurensninger eller forbindelser som kan angripe
35 carbonylgruppene tilsettes, kan produktene iblant bli farvet på en ufordelaktig måte.

Det har nu vist seg at denne ulempe kan unngås når en stivelsessirup fremstilt i henhold til ovenstående underkastes hydrering. Med basis i denne erkjennelse tilveie-

bringes der en fremgangsmåte ved fremstilling av stivelses-
sirup bestående i det vesentlige av sorbitol, maltitol og
oligosaccharidalkoholer fra stivelse, hvor en stivelses-
suspensjon med en konsentrasjon på 30 - 40% forvæskes, hvor-
5 etter suspensjonen avkjøles til en temperatur i området
45 - 60°C og den forvæskede stivelse hydrolyseres med α -amy-
lase og eventuelt β -amylase, samt før, under eller etter
behandlingen med amylase underkastes virkningen av én eller
flere α -1,6-glucosidaser, i henhold til hovedpatentet
10 nr. 136 372, hvilken fremgangsmåte utmerker seg ved at den
erholdte stivelsessirup, for å gjøres mer varmeresistent,
reduseres ved katalytisk hydrogenering inntil alle sukker-
komponenter er omdannet til sukkeralkoholer.

Når således en stivelsessirup i en konsentrasjon på
15 50% omsettes med hydrogen ved et trykk på 100 kp/cm² i nær-
vær av en Raney-nikkelkatalysator erholdes en sukkeralkohol-
stivelsessirup som ikke oppviser noen reduserbarhet.
Analyse av sirupen viste at molekylene av oligosaccharider
ikke var blitt nedbrudt, men at stivelsessirupen var omdannet
20 til sukkeralkoholer. Ved Smith's metode ble det bekreftet
at molekylene i produktene var praktisk talt fri for for-
greninger. Etter sammenlignende undersøkelser mellom pro-
duktene fremstilt i henhold til oppfinnelsen og konven-
sjonelle produkter med hensyn på varmebestandighet, viskositet,
25 søthet, fuktighetsabsorpsjon og smak fant man at maltose var
omdannet til den søtere forbindelse maltitol, hvorved pro-
duktenes søthet i vesentlig grad hadde øket og deres smak
var blitt forbedret. De erholdte stivelsesprodukter var
mindre viskøse enn vanlige produkter med omtrent samme DE-
30 verdi, og de oppviste en større evne til tråddannelse. Det
ikke minst viktige var produktenes forbedrede varmebestandig-
het.

Når vanlig stivelsessirup konsentreres ved oppvarming
over åpen flamme i henhold til den vanlige prøve for karamell-
35 dannelselse, motsto den varmen opp til 130°C, mens sirupen som
var fremstilt ved anvendelse av isomylase og som hadde den
samme DE-verdi, motsto varmen opp til 155°C. Sukkeralkohol-
sirup undergikk ingen nedbrytning eller farvning opp til
200°C eller nesten til den vannfrie tilstand. Man fant videre

at produktene ble bare ubetydelig farvet eller på annen måte påvirket ved tilsetning av aminosyrer eller lignende eller ved oppvarming.

Vedrørende andre vanlige kjennetegn så omdannes glucose og maltose til sorbitol og maltitol, som er ikke-krystalliserbare eller vanskelig å krystallisere, og de produkter, fremstilt ifølge oppfinnelsen, som inneholder disse bestanddeler, har begrenset krystallinitet. Evnen til å holde på fuktighet forbedres, og denne evne virker synergistisk sammen med søtheten når sirupen tilsettes næringsmidlet, uten at det derved oppstår for høy viskositet.

Man har således erholdt sirup, for tilsetning til næringsmidler, som ikke har de vanlige produkters ulemper, og som kan anvendes innenfor mange nye områder. Oppfinnelsen har muliggjort kommersiell fremstilling av produkter som hittil har vært savnet. Oppfinnelsen illustreres i de følgende eksempler.

Eksempler 1 - 6

Som utgangsmateriale kan anvendes maisstivelse, potetstivelse, hvetestivelse eller sagostivelse. Det foretrukne råmateriale er amylomaisstivelse eller amylose, som separeres fra vanlig stivelse, men et slikt materiale er kostbart. Derfor ble maisstivelse eller potetstivelse anvendt i de beskrevne forsøk. På grunn av naturen av de anvendte enzymer ble stivelsessuspensjonene fremstilt i en konsentrasjon på 30 - 40%, hvilket er noe lavere enn konsentrasjonen for vanlige stivelsessuspensjoner.

Forvæskningen ble utført kontinuerlig. Da forsukskringen tok lang tid, ble dette trinn utført satsvis. Gangen i operasjonene illustreres på den vedføyede tegning, som skjematisk viser et eksempel på et kontinuerlig anlegg for gjennomføring av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen.

Regulerte mengder enzym og syre settes til en dispergeringsbeholder (1) for stivelsessuspensjonen, og blandingspH-verdi og konsentrasjon justeres. Den resulterende stivelsessuspensjon pumpes til et forvæskningsapparat 2, der den oppvarmes direkte med damp under kraftig omrøring, slik at stivelsen gelatineres og oppløses. I en oppholdsbeholder 3

- justeres oppløsningens DE-verdi ved regulering av oppholds-
tiden. Deretter ledes oppløsningen gjennom en reduksjons-
ventil og sprøytes inn i en vakuumkjøler 4 for rask ned-
kjøling til en viss temperatur. Samtidig tilsettes kontinuer-
lig det enzym som er nødvendig for den primære omsetning, og
blandingens omrøres kraftig i en første forhåndsomsetnings-
beholder 6, hvorfra den pumpes til en første omsetningsbe-
holder 7 og derfra til en andre omsetningsbeholder 8, der en
sekundær omsetning finner sted under tilsetning av enzymet.
Tiden for forvæskning reguleres ved økning eller reduksjon
av antall gjennomganger gjennom oppholdsbeholderen 3.

- Vedrørende forvæskningsbetingelsene så forvæskes mais-
stivelse, som er en vanskelig forvæskbar stivelsestype, ved
en høy temperatur på ca. 160°C , for å sikre fullstendig
forvæskning (se tabellen).

- Potetstivelse ble forvæsket kontinuerlig med en for-
væskningsamylase ved 90°C , og reaksjonen ble avbrutt ved en
passende DE-verdi. Da pH-verdien ble senket noe ved til-
setning av en liten mengde syre i stedet for enzymet, gikk
forvæskningen lettere.

- De for omsetning anvendte enzymer var de følgende:
Som forvæskningsamylase ble det anvendt en kommersielt
tilgjengelig bakterieprodusert α -amylase (C), og som
 β -amylase (B) ble det benyttet et enzym ekstrahert fra hvete-
kli. Glucoamylasen forelå i form av en kulturvæske av
Rhizopus delemar. Som α -1,6-glucosidase ble det benyttet
tre arter, nemlig bakterieprodusert pullulanase (P), iso-
amylase (I) produsert av bakterier av stammen Pseudomonas
amyloderamose (ATCC Nr. 21262) og enzymet (L) produsert av
Lactobacillus plantarum (ATCC Nr. 8008).

De eksperimentelle resultater er vist i tabellen
nedenfor.

TABELL

Eksempel nr.	1	2	3	4	5	6
Stivelsetype	Mais-stivelse	Mais-stivelse	Mais-stivelse	Stivelse med høyt amylose-innhold	Potet-stivelse	Potet-stivelse
Stivelse, kons. (%)	35	35	35	30	40	35
Forvæknings-enzym eller syre	-	-	Oxal-syre	Oxal-syre	Forvæknings-enzym 10 enh/g	Forvæknings-enzym 15 enh/g
Forvæknings-temp. (°C)	163	165	120	120	90	90
1ste omsetning	L 40	L 40 B 10	L 30 R 2	B 10	P 30 B 5	C 5
Enzym (enheter/g stivelse)						
Temp. (°C)	50	50	45	60	45	60
pH	6,0	6,0	5,5	5,5	6,0	6,0
2ndre omsetning						
Enzym (enhet - C 20 er/g stivelse)	C 20	C 20	C 20	I 30	-	P 20
Temp. (°C)	45	50	45	45	45	45
pH	6,0	6,0	6,0	5,5	6,0	6,0
D.E.-verdi	40	48	70	51	55	51
Hoved-komponent	Oligo-sacc.	Maltose Olig.	Glucose Olig.	Maltose Olig.	Maltose Olig.	Oligo-sacc.
Reduksjon						
Kons. (%)	50	50	45	45	45	45
Raney-nikkel-katalysator (%)	8	8	10	10	8	10
Temp. (°C)	50-90	50-90	50-90	50-90	50-90	50-90
Hydrogentrykk (kp/cm ²)	30-100	30-100	30-100	40-100	40-90	40-90
Tilsatt CaCO ₃ (%)	-	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2
Gjenværende reduserbare sukkerarter (%)	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1

- I eksemplene I og II var hydrolysehastighetene lave og viskositetene meget høye, og derfor avkjøltes oppløsningene raskt. Samtidig med tilsetningen av ett eller flere enzymer, ble hver stivelsesoppløsning omrørt kraftig i forhåndsomsetningsbeholderen for å unngå retrogradasjon. pH-verdien ble justert til 6,0, og temperaturen ble holdt lavere enn 50°C. I eksemplene 3 - 5, hvor tiden for den primære omsetning strakte seg over 20 timer, ble mengden av β -amylase eller glucoamylase regulert slik at en passende DE-verdi ble oppnådd.
- Den sekundære omsetning er det trinn som bestemmer den endelige sammensetning av stivelsessirupen som fremstilles. Følgelig må den tilsatte enzymmengde og reaksjonstiden avpasses på hensiktsmessig måte. Den amylose som i eksempel 1 ble erholdt ved nedbrytning av stivelsens α -1,6-glucosidbindinger, ble fullstendig brutt ned av α -amylase til en stivelsessirup med lav søthet, som hovedsakelig besto av oligosaccharider og inneholdt lite glucose og maltose. I eksempel 2 ble en stivelsessirup, som hovedsakelig inneholdt maltose, underkastet påvirkning av α -amylase, og de gjenværende dextriner ble nedbrutt, slik at viskositeten ble redusert. Man erholdt en stivelsessirup som hovedsakelig besto av maltose, og som var meget varmebestandig når den ble tørret ved hensiktsmessig koking, og som var egnet for anvendelse i søtsaker. I eksempel 3 ble det erholdt en stivelsessirup som var meget søt, da den for en stor del besto av glucose. Eksemplene 4 og 5 ga stivelsessirup inneholdende maltose som hovedbestanddel. I eksempel 6 ble stivelsen grundig hydrolysert med α -amylase, og de dannede oligosaccharider og dextriner hadde relativt lave molekylvekter, idet de gjenværende dextriner ble befridd for forgreninger ved innvirkning av α -1,6-glucosidase. Det ble erholdt en fremragende sirup som var mindre viskøs enn konvensjonell sirup.
- Til tross for det faktum at produktene er omsatt med enzymer, inneholder stivelsessirupsproduktene som fremstilles på den beskrevne måte, ingen makromolekulære dextriner, og de kan lett renses med pulverisert trekull eller ionebytterharpiks. De behandlede produkter er farveløse, klare og rene siruper.

- Hver og én av de ifølge eksemplene fremstilte stivelsessiruper ble etter regulering av konsentrasjonen til mellom 40 og 60% innført i en autoklav. 4 - 8% Raney-nikkelkatalysator ble tilsatt og hydrogen pumpet inn i autoklaven.
- 5 Autoklavens innhold ble omrørt, slik at reaksjonen med hydrogen fant sted. Temperaturen ble gradvis øket ved et hydrogentrykk på 20 - 100 kp/cm², og innholdet ble redusert til mengden av gjenværende reduserbare sukkerarter var mindre enn 0,5%. Reaksjonen ble avbrutt ved en temperatur som ikke
- 10 var så høy at man fikk nedbrytning av glucosidbindingene, eller høyst 100°C. Etter at reaksjonen var avsluttet, ble katalysatoren filtrert fra og oppløsningen renses ved hjelp av ionebytter, hvorved nikkelet ble fjernet, slik at man
- 15 beholdt en farveløs, klar væske. Om pH-verdien utviste en tendens til å synke under reaksjonens løp, ble den holdt konstant på et passende nivå ved tilsetning av en base, f.eks. kalsiumcarbonat. De erholdte sluttprodukters sammensetning ble analysert ved hjelp av papirkromatografi. Produktene
- 20 viste seg hovedsakelig å bestå av hydrerte substanser, som sorbitol og maltitol, samt oligosaccharider. Produktene var meget søte, men hadde likevel en utsøkt og aromatisk smak samt en moderat viskositet. De var bemerkelsesverdig varmebestandige og forble upåvirket av temperaturer opp til 200°C. Selv ikke når de ble oppvarmet i blanding med en nitrogen-
- 25 holdig forbindelse, ble de farvet, hvilket er meget fordelaktig.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte ved fremstilling av stivelsessirup bestående i det vesentlige av sorbitol, maltitol og oligo-
5 saccharidalkoholer fra stivelse, ved hvilken en stivelses-
suspensjon med en konsentrasjon på 30 - 40% forvæskes, hvor-
etter suspensjonen avkjøles til en temperatur i området
45 - 60°C og den forvæskede stivelse hydrolyseres med α -amy-
lase og eventuelt β -amylase, samt før, under eller etter
10 behandlingen med amylase underkastes virkningen av én eller
flere α -1,6-glucosidaser, i henhold til hovedpatentet
nr. 136 372,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den erholdte stivelses-
sirup, for å gjøres mer varmeresistent, reduseres ved kata-
15 lytisk hydrogenering inntil alle sukkerkomponenter er om-
dannet til sukkeralkoholer.

20

25

30

35

143102

