

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5132017号
(P5132017)

(45) 発行日 平成25年1月30日 (2013. 1. 30)

(24) 登録日 平成24年11月16日 (2012. 11. 16)

| | |
|--------------------------|---------------|
| (51) Int. Cl. | F 1 |
| A 2 3 L 1/068 (2006. 01) | A 2 3 L 1/068 |
| A 2 3 L 1/05 (2006. 01) | A 2 3 L 1/04 |
| A 2 3 L 1/187 (2006. 01) | A 2 3 L 1/187 |

請求項の数 1 (全 17 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|--------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2000-557707 (P2000-557707) | (73) 特許権者 | 500561528 |
| (86) (22) 出願日 | 平成11年7月2日 (1999. 7. 2) | | コオペラティ・アヴェベ・ユー・エイ |
| (65) 公表番号 | 特表2002-519046 (P2002-519046A) | | オランダ国ヴェエンドム 9 6 4 1 ジーケー |
| (43) 公表日 | 平成14年7月2日 (2002. 7. 2) | | 、プリンス・ヘンドリックブレイン 2 O |
| (86) 国際出願番号 | PCT/NL1999/000416 | (74) 代理人 | 100102978 |
| (87) 国際公開番号 | W02000/001251 | | 弁理士 清水 初志 |
| (87) 国際公開日 | 平成12年1月13日 (2000. 1. 13) | (74) 代理人 | 100119507 |
| 審査請求日 | 平成18年6月23日 (2006. 6. 23) | | 弁理士 刑部 俊 |
| 審判番号 | 不服2010-11022 (P2010-11022/J1) | (74) 代理人 | 100128048 |
| 審判請求日 | 平成22年5月24日 (2010. 5. 24) | | 弁理士 新見 浩一 |
| (31) 優先権主張番号 | 98202232. 9 | (74) 代理人 | 100129506 |
| (32) 優先日 | 平成10年7月2日 (1998. 7. 2) | | 弁理士 小林 智彦 |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | (74) 代理人 | 100130845 |
| | | | 弁理士 渡邊 伸一 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩-安定性変更デンプン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩に安定なでんぷんを含み、前記でんぷんは、少なくとも95%のアミロペクチンを含む非穀物類でんぷんである、肉塩水 (ミートブライン)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、食品産業において使用されるデンプンに関する。

【0002】

食品は、例えば、オートメ化された充填（缶詰め）の間に食品に粘性を与えるように、一定量のデンプンをバインダー、充填材又は濃化剤として含有することによりしばしば濃化される。

【0003】

例えば、固体片を含む食品を工業的にオートクレーブ又は滅菌する場合、容器のへりを超えて液状の中身がはねるのを防ぐために、容器を充填する間に、一定の充填粘性が必要とされる。また、粘性は、充填段階の間に、固体を等しく分布させる。充填の後、缶詰めの際に、粘性の減少が必要とされ、充填の後に食品にあらゆる残った粘性が、多くの用途について望ましくないとされている。しかし、一般的にデンプンの粘性は、長い熱処理の間、またはその後に減少するが、この減少は一般的に、食品中の塩の存在により悪化する。

【0004】

食品を濃化するさらにもう一つの理由は、食品によりよい香り、質感（舌触り）および外観（様子）を与えることである。

【 0 0 0 5 】

食品が、食品をデンプンまたはシリアルのような味にさせてしまうデンプンを過剰に含まず、生の感じを与える“調理が不十分な”デンプンとは対照的に、よく料理されたデンプンの感じがあるならば、デンプンは、それ自身いくらかにおいがあり、これは一般的に消費者に高く評価される。しかし、食品の香りのほとんどは、塩、タンパク質、短ペプチド、アミノ酸、脂肪酸およびその塩、砂糖、短鎖および中鎖アルコールなど（の複雑な組み合わせ）から得られる。

【 0 0 0 6 】

食品に含まれるデンプンの質感は、さまざまな程度のデンプンの添加により達する粘度に非常に依存する。滑らかさ、固さ、粘着性、密度、圧さ、水っぽさ、切り分け性または分離性、噛み砕き性等のようなことはすべて、デンプンにより与えられる粘性および水保持性に依存し得る。過剰な粘着性は、一般的に高く評価されず、消費者はしばしばよりクリーム状で滑らかな感触を好む。食品に使用するデンプンの型の選択は、焼く間、急速冷凍の間、解凍の間および貯蔵の間の安定性のような性質に、大きく影響される。さらに、過剰なデンプンは、所望の粘性を与えられたとしても、食品の味を思わしくない方向に変えてしまい得るし、一般的に、可能であればいつでも、デンプンの量を減少させる必要があることを覚えておかなければならない。

【 0 0 0 7 】

食品に含まれるデンプンの外観は、とりわけ質感と共に述べた特徴に関するが、デンプンはしばしば食品に不透明さと白濁とを与え、おいしくなさそうにみせる。

【 0 0 0 8 】

上記は、魅力的な味覚性をもつ製品を発見することを試みにおいて、それぞれおよび全ての異なった用途について、しばしば少なすぎるのと多すぎるのとの間の正しいバランスの発見を含む、食品産業内におけるデンプンの使用を示す。

【 0 0 0 9 】

ここでの独立した問題は、デンプンはそれ自体、食品に存在する一定量の塩、イオンおよび電解質の効果に対して、安定性が減少するという事実である。例えば、デンプンは初期的に所望の感触（滑らかさ、固さ、粘着性、密度、圧さ、水っぽさ、切り分け性または分離性、噛み砕き性などのような）を食品に与えることが可能であるが、使用されるデンプンの塩安定性が低すぎるか、または適当でないため、時間がたつと、先の感触、粘着性または滑らかさをゆるくする。製品は水っぽくなり、湿った部分と、より湿っていない部分とにばらばらに離れて別れ、においが漏れ、全体的にその外観および感触がゆるくなり、消費者を引き付ける力が弱くなる。感触または外観の損失は、一般的に、食品中の低すぎる塩、電解質、カチオン、アニオンまたは他の成分の安定性により、デンプンの量を増加させる必要があるが、これはしばしば味を損なう効果をもつ。

【 0 0 1 0 】

デンプンの塩の効果は、1世紀以上調査されてきた（例えば、Starch: Chemistry and Technology Eds. Whistler and Paschall, Academic Press, New York and Londonを参照）。

【 0 0 1 1 】

高濃度で電解質が存在する媒質におけるデンプンおよびデンプン誘導体のゲル化は、広範囲に研究されてきた（B. J. Oosten, Die Staerke 31, 228-230 (1979); B. J. Oosten, Die Staerke 32, 272-275 (1980); B. J. Oosten, Die Staerke 34, 233-239 (1982); B. J. Oosten, Die Staerke 35, 160-169 (1983); B. J. Oosten, Die Staerke 42, 327-330 (1990)）。低濃度系において、電解質が存在するポリマーの溶液の性質は、イオン電荷の大きさ、濃度および溶媒のみを考慮に入れて、静電気により適当に説明することが可能である。生物学的システムは、通常は、より濃縮されており、特定のイオン - 溶媒効果が溶液の性質を抑制する。

10

20

30

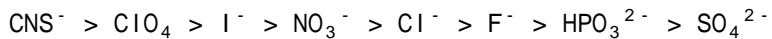
40

50

【 0 0 1 2 】

いくつかの電解質はゲル化を促進し、いくつかの電解質は進行を抑制する。促進または抑制は、主によく知られたホーフマイスター系列または離液系列 (F.

Franks in "Water", Royal Society of Chemistry Paperbacks London 1983) に従う。この系列は、これらがポリマー (およびその結果としてデンプン) 溶解性に影響する順番のリストである。このような系列の例は、



である。左の電解質 (CNS^- 、 ClO_4^- 、 I^- 、 NO_3^-) はゲル化を促進し、右のもの (Cl^- 、 F^- 、 HPO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) はゲル化を抑制する。

【 0 0 1 3 】

この系列は、もちろん他のアニオンに広げることが可能であり、同様の系列はカチオンについてリストすることができるが、一般的に、カチオンについて観察された影響は、アニオンについての影響よりも小さい。この系列について観察される現象についての完全に満足のいく説明は未だ報告されていないが、一般に、右側の電解質は、水の構造を強化し、このため、デンプン - 溶媒相互作用を超えて、溶媒 - 溶媒相互作用を引き立てると考えられている (Franks 1983)。このことは、阻害されたゲル化および水中でのデンプンの安定性の欠如を引き起こす。

【 0 0 1 4 】

ハイドロコロイド、尿素、ソルビトール、カゼインおよびスクロース、フルクトース、ガラクトースのような糖類等の中性の構成要素は、デンプンの安定性に塩と同様の影響を与える。糖類 (砂糖) のような中性の構成要素は、デンプンおよび誘導体の粘性に影響する (I. D. Evans, D. R. Haisman, Die Strach 34, 224-231 (1982))。効果は、塩に見られるのと同様の現象に寄与し、水の構造上において報告されている効果と明白に同様である。

【 0 0 1 5 】

食品システムにおけるデンプン誘導体の適用は、通常、主に塩化物およびリン酸塩である電解質の添加を伴う。特に、塩化物およびリン酸塩は、デンプンおよびデンプン誘導体の粘性の進展または安定性を抑制する。

【 0 0 1 6 】

ジャガイモデンプンまたはジャガイモデンプン誘導体へのカルシウムイオンの添加は、特別の場合である。ジャガイモデンプンは、結合モノリン酸エステル基を含む。水中において、これらのリン酸基は、他のデンプンと比較して、高い粘性を引き起こす、デンプンバックボーンの負の電荷を与える。カルシウムイオンが添加されると、カルシウムイオンはリン酸基と、比較的不可溶性の複合体を形成し、粘性の急激な減少を引き起こす。

【 0 0 1 7 】

このように、デンプンの塩 - 不安定性は、比較的よく理解されているが、食品産業において現在使用されているデンプンは、一般的に塩に対する安定性が低く、少なくとも味覚性、質感、外観および他の食品の特徴に関係するものを損なう。

【 0 0 1 8 】

本発明は、向上された塩 - 安定性 (塩 - 安定デンプン) を有する、変更デンプンおよびこのデンプンから得られる誘導体、このような変更デンプンまたはこのデンプンから得られる誘導体の食品における使用、このような変更デンプンまたはこのデンプンから得られる誘導体の食品における使用を含む、食品への塩安定性の提供のための方法、およびこのような変更デンプンまたはこのデンプンから得られる誘導体を含む食品を提供する。

【 0 0 1 9 】

本発明は、食品に塩 - 安定性デンプンを添加することを含む、食品を向上するための方法を提供する。このようなデンプンは、塩および通常のデンプンの安定性を損なう他の構成要素に対する向上された安定性を有する。本発明は、例えば、肉若しくは肉製品またはベーキングのような比較的固体状の食品の粘着性、またはスープ、ソース、クリームまたはあんのような比較的液体状の製品の滑らかさ等の食品の質感を向上させるための方法を提

10

20

30

40

50

供する。本発明は、塩 - 安定性デンプンが、例えば茎または根から得られる非穀物デンプンであって、実質的にアミロペクチン分子のみが含まれる方法を提供する。

【 0 0 2 0 】

本発明は、食品に、例えば茎または根から得られた、実質的にアミロペクチンのみを含む変更デンプンを添加することを含む、所望の質感をもつ食品を提供するための方法を提供する。変更デンプンは、1つまたはそれ以上の物理的または化学的性質の変更に關する方法で処理された自然のデンプンである。変更デンプンは、デンプンの性質を残している。自然の、または生のデンプンは、所望の性質をもつデンプン製品を製造するために変更される。穀物および茎または根から得られ、アミロースおよびアミロペクチンを含む通常の品種のデンプン、および穀物から得られ、実質的にアミロペクチン分子のみを含む（例えば0-5%のアミロース）含口ウ品種のデンプンの両方とも、広く食品に使用される。

10

【 0 0 2 1 】

通常のデンプンは、実質的に、主に、それぞれアミロースおよびアミロペクチンと呼ばれる、直線 (1-4)-D-グルカン・ポリマー（低レベルでは分枝がみられる）および複雑に分枝した (1-4および1-6)-D-グルカン・ポリマーの、2つの主要な構成要素から成る。アミロースは、溶液中で、分子量 10^4 - 10^5 のヘリックス構造を有する。アミロペクチンは、主に、(1-4)結合により(1-6)分枝と架橋され、 10^7 より大きい分子量をもつ、 α -D-グルコピラノース単位の短鎖から成る。

【 0 0 2 2 】

植物中の自然のデンプンにおけるアミロース / アミロペクチンの比率は、一般的にどこでも10-40%アミロース / 90-60%アミロペクチンであるが、研究された植物の品種にもよる。上記のパーセンテージからかなり外れた多数の植物種の変種が知られている。これらの変種は、トウモロコシ（コーン）および他のいくつかの穀物で長く知られている。含口ウコーンおよび含口ウトウモロコシは、今世紀の初めから研究されている。したがって、含口ウデンプンは、このようなデンプンが一般的にジャガイモのような他のデンプン源からは知られておらず、主にコーンから得られるという事実にも関わらず、しばしば、アミロースの含まれないデンプンと同等とされる。さらに、アミロースの含まれないジャガイモデンプンの工業的使用は、含口ウデンプンのように、広範囲に適応させて大規模に行われることはなかった。本発明は、デンプンが、通常のデンプンを超えて優れた塩 - 安定性を有する、本発明に従った方法を提供する。例えば、本発明は、通常のジャガイモデンプンの粘性に大きな影響を与える塩化ナトリウム溶液中で試験した場合またはカルシウムイオンを含む溶液中で試験した場合において、通常のデンプンを超えて優れた安定性を有する、変更された架橋デンプンを提供する。さらに、本発明は、粘度が低くても優れた安定性を有し、このためその使用を、例えば欧州特許第0796868号で利用されているような高粘性状態に依存しない、架橋デンプンを提供する。本発明のもう一つの例は、通常のデンプンよりも増加して安定した水結合性をもつ、肉製品を調整するのに使用される食品である肉塩水を提供する本発明に従った変更デンプンである。また、粘性を抑制する性質を有するカゼインのような牛乳タンパク質またはその誘導体を食品に添加しても、本発明に従って変更されたデンプンを食品に添加した場合は、もはや食品の質感を損なうことがない。

20

30

【 0 0 2 3 】

本発明は、実質的にアミロペクチン分子のみを含む変更デンプンを、遺伝的に変更された植物から得る方法を提供する。植物におけるアミロース生産は、とりわけ粒子結合デンプン合成酵素（GBSS）により調節され、この酵素はデンプンのアミロース含有生成において含まれ、上記の多くの含口ウ穀物変種は、この酵素およびその活性が欠けており、このことによりこれらの変種にアミロペクチンが過剰な性質をもたらす。

40

【 0 0 2 4 】

本発明により提供される塩 - 安定性デンプンの例は、例えばGBSS活性またはGBSSタンパク質が完全に欠け、このためアミロースが欠け、実質的にアミロペクチン分子のみを有する、アミロースの含まれないジャガイモ植物から得られるデンプンである。

【 0 0 2 5 】

50

本発明の好適実施例において、デンプンは、遺伝的に変更されたジャガイモ、ヤムイモ、マニホット (manihot) 又はキャッサバのような植物から得られる。このような茎または根植物の遺伝的な変更は、技術者が使用できる技術であり、例えば、デンプンのアミロース含量を決定することを含む、粒子結合デンプン合成酵素 (GBSS) をコードする遺伝子のような遺伝子の (部分的な) 変更、欠失または挿入または (アンチセンス) 転換を含む。このような栽培植物を操作するために、特にジャガイモの、有効な形質転換システムおよび分離された遺伝子を手に入れることが可能であり、他のものは類推によってみつけることができる。栽培植物のある変種で導入されるアミロース欠如のような特徴は、交配により、もう一つの変種へと容易に導入することができる。

【 0 0 2 6 】

この詳細な説明の実験のところで、遺伝的に変更されたジャガイモから変更デンプンが得られる方法が提供される。

【 0 0 2 7 】

好適実施例において、デンプンが架橋デンプンであるところの方法および変更デンプンが提供される。架橋デンプン自体は、技術者から得られる方法により入手可能で、様々な架橋剤が知られており、例えば、エピクロロヒドリン、トリメタリン酸ナトリウム、オキシ塩化リン、モノクロル酢酸、アクロレイン、ジクロル酢酸、アジピン酸無水物または他の2つまたはそれ以上の無水物との試薬、ハロゲン、ハロヒドリン、エポキシド若しくはグリシジル基、またはこれらの組み合わせは、すべて架橋剤として使用することができる。このような架橋剤の典型的な例は、デンプンモノ - リン酸塩である。

【 0 0 2 8 】

さらに、本発明は、安定したデンプンを提供する。デンプンのヒドロキシアルキル化またはカルボキシメチル化による安定化は、例えば反応部位として、ハロゲン、ハロヒドリン、エポキシド若しくはグリシジル基を含む試薬により得られる。モノクロル酢酸 (またはその塩) は、カルボキシメチル化試薬として使用される。本発明の一実施例において、先のデンプンはヒドロキシプロピル化、ヒドロキシブチル化および / またはカルボキシメチル化により安定化される。

【 0 0 2 9 】

本発明のさらにもう一つの実施例において、デンプンは、入手可能なアミロペクチン分子のヒドロキシル基のいくつか、またはすべてがアセチル基によりエステル化されて安定化されたデンプンである。アセチル基の添加は、一般的に、アルカリ条件の下で、反応体として無水酢酸または酢酸ビニルを使用して、デンプンの水性懸濁液中で行われる。

【 0 0 3 0 】

本発明により提供されるような変更デンプンは、好適にはアミロースの含まれない根または茎から得られるか、またはジャガイモデンプン、タピオカ、サツマイモの根のデンプン、カンナデンプンまたはマニホットデンプンから得られるようなアミロペクチンの自然のデンプンから得られる。本発明の好適実施例において、根または茎のデンプンは、遺伝的に変更された植物から得られ、例えば、遺伝的に変更したジャガイモ植物の変種から得られる。このようなジャガイモ植物の変種の例は、変種AprioriまたはApropect、またはこれらから得られる変種である。

【 0 0 3 1 】

さらに好適な実施例において、本発明は、根または茎から得られ、実質的にアミロペクチン分子のみを含み、向上された塩 - 安定性 (塩 - 安定性デンプン) を有する変更デンプンおよびこの変更デンプンから得られる誘導体、このような変更デンプンおよびこの変更デンプンから得られる誘導体の食品における使用、およびこのような変更デンプンまたはこの変更デンプンから得られる誘導体を含む食品を提供する。

【 0 0 3 2 】

遺伝的に加工された穀物から得られるデンプンの使用は、一般的に、このような穀物を遺伝的に変更することが可能となったときから、示唆されてきた (例えば、Bruinenberg et al., Chemistry and Industry, 6 November 1995, page 881-884; de Vries, Foodmarke

10

20

30

40

50

ting and Technology, April 1997, page 12-13))。缶詰めにおけるアミロペクチン型ジャガイモデンプンの充填剤および粘性剤としての特別の使用は、通常使用されるデンプンに見られる、望ましくなく残る粘性を防ぐために、WO/97/03573に示唆されている。さらに、欧州特許 0 796 868号は、食品の粘性を増加させるための、ヒドロキシプロピル化された、高度に架橋された含ロウジャガイモデンプンの使用を示唆する。しかし、これらのいずれも、どのようにして食品産業において、一般的に塩に対して安定性が低く、少なくとも味覚、感触、外観および他の食品の特徴に関係するものを損なうデンプンの使用を避けるべきかについての指示を与えない。反対に、例えばWO/97/03573は、一定期間だけ粘性を保持し、その後は粘性が残らないアミロペクチン型ジャガイモデンプンを示唆し、これらの型の製品はそれよりも安定性が劣ることを示唆し、欧州特許第0 796 868号は、高温、低温および高せん断条件、また、防腐充填、レトルトまたは冷凍のような条件下におけるヒドロキシプロピル化し、高度に架橋された含ロウジャガイモデンプンの使用を示唆し、ここで十分な粘性を必要とされ、塩安定性は問題ない。

10

【 0 0 3 3 】

好適実施例において、本発明は、本発明に従い、変更デンプンが即席デンプンである方法を提供する。一般的に、食品産業のためのデンプンおよびデンプン誘導体は、冷水に不溶である。粘性および水結合性は、加熱または調理によって達成される。これらのデンプンは、調理デンプンと呼ばれる。時々、便宜的に、デンプンはプレゲル化、すなわち予め加熱されて乾燥される。これらのデンプンは、即席デンプンと呼ばれ、食品において加熱または調理しないで行われる。プレゲル化は、水性水混和有機溶媒中または高圧中での噴射加熱、噴射乾燥、回転乾燥、ドラム乾燥、押出し、加熱、または従来技術で知られた他の方法により達成することができる。

20

【 0 0 3 4 】

さらに、本発明は、少なくとも0.1(w/w) %、好適には0.5または1(w/w) %またはさらに少なくとも2-10(w/w) %のナトリウム塩またはナトリウム塩の組み合わせ、例えば塩が塩化ナトリウムを含み、または例えば塩がモノグルタミン酸ナトリウム (vetsin) を含む方法を提供する。

【 0 0 3 5 】

また、本発明は、食品が少なくとも0.5(w/w) %、好適には少なくとも1または2(w/w) %またはさらに少なくとも10-20(w/w) %の牛乳タンパク質またはその誘導体を含む方法を提供し、ここで例えばタンパク質はカゼインである。

30

【 0 0 3 6 】

さらに、本発明は、食品が少なくとも0.5(w/w) %、好適には少なくとも1(w/w) %またはさらに少なくとも3-5(w/w) %のカルシウム塩を含む方法を提供し、ここで例えば塩は塩化カルシウムである。

【 0 0 3 7 】

さらに、本発明は、食品が少なくとも5(w/w) %、好適には少なくとも10(w/w) %、さらに好適には少なくとも20(w/w) %またはさらに少なくとも30-70(w/w) %の砂糖を含む方法を提供し、ここで例えば砂糖はスクロースである。

【 0 0 3 8 】

この詳細な説明の実験のところで、本発明に従った向上された食品の例が与えられ、様々な塩および牛乳タンパク質または砂糖のような他の構成要素およびこれらの組み合わせが、食品に所望の質感を提供する本発明に従ったデンプンと組み合わせて、様々な濃度で使用される。

40

【 0 0 3 9 】

本発明のさらにもう一つの実施例は、食品が肉塩水であり、これはそれ自体が食品であり（一般的に一次消費を意図していないが）、例えば肉製品の調整のために使用される。このような肉塩水は、一般的に、肉製品の質感を向上させるために使用される。

【 0 0 4 0 】

本発明はさらに、本発明に従った方法において使用するための変更デンプンを提供する。

50

このような変更デンプンの例は、上記および本発明の実験のところで説明される。

【 0 0 4 1 】

さらに、本発明は、本発明に従った方法により得られる食品を提供する。例えば、本発明は、本発明により提供される変更デンプンを含む肉塩水を提供する。

【 0 0 4 2 】

本発明はさらに、本発明をそこに限定することなく、詳細な説明の実験のところで説明される。

【 0 0 4 3 】

【実験】

例 1

交叉結合 (cross-bond) または架橋され、アセチル化された標準的なジャガイモデンプン (PS) の安定性は、塩含有製剤食品に適用されると負の影響を及ぼすが、本発明は、標準的なジャガイモデンプン誘導体よりも粘性があるか、または水保持安定性がある、アミロペクチンジャガイモデンプン (APS) に基づいた製品を提供する。特に、肉または肉製品用途のために開発された肉注入塩水のような製品は、例えばハムまたは“感謝祭”の七面鳥のような鶏肉製品のような肉の調整または注入に使用される。可能な製品は、例えばトリメタリン酸ナトリウムと架橋し、無水酢酸とアセチル化した標準的なジャガイモデンプン誘導体であり、ここでアミロペクチンジャガイモデンプン (APS) 誘導体と比較される。APSは、PSのように、同量のNaTMPと交叉結合され、無水酢酸により安定化された。製品は、純水 (そのまま (as is)) および1% NaCl 溶液中で、ブラベンダーゲル化で特徴付けられた。

【 0 0 4 4 】

物質

- A - 標準的なジャガイモデンプン誘導体
- B - アミロペクチンジャガイモデンプン誘導体
- C - 標準的なジャガイモデンプン誘導体
- D - アミロペクチンジャガイモデンプン誘導体

【 0 0 4 5 】

A、B、C および D と NaTMP との架橋および無水酢酸によるエステル化が、通常の方法により行われた。

【 0 0 4 6 】

- E - 標準的なジャガイモデンプン誘導体
- F - アミロペクチンジャガイモデンプン誘導体

【 0 0 4 7 】

E および F と POCl_3 との架橋が、通常の方法により行われた。

【 0 0 4 8 】

製品は、ブラベンダーゲル化により特徴付けられた。ゲル化は、純水中で、ブラベンダー・ビスコグラフの型 E により250cmgで3% (乾燥物質) 懸濁が測定された。ゲル化反応はまた、1% NaCl 溶液中でも測定された。

【 0 0 4 9 】

表 1 : ブラベンダーゲル化、そのままおよび1% NaCl 溶液中、ブラベンダー型 E、250cmg、75rpm、3% (乾燥物質)。

【表 1】

10

20

30

40

| 製品 | デンプン | ブラベンダー懸濁 | Tg °C | Tpeak °C | BUpeak | ブラベンダー BU °C | | | |
|----|------|----------|-------|----------|--------|--------------|--------|--------|--------|
| | | | | | | 75° | 00°90° | 10°90° | 20°90° |
| A | PS | そのまま | 59.5 | -- | -- | 795 | 1405 | 1825 | 1915 |
| B | APS | そのまま | 60.5 | 73.0 | 3110 | 2800 | 2730 | 2520 | 2410 |
| A | PS | 1% NaCl | 61.5 | -- | -- | 35 | 110 | 155 | 175 |
| B | APS | 1% NaCl | 62.0 | -- | -- | 940 | 1010 | 1080 | 1095 |
| C | PS | そのまま | 59.5 | -- | -- | 805 | 1335 | 1710 | 1800 |
| D | APS | そのまま | 64.5 | -- | -- | 1515 | 1735 | 1805 | 1820 |
| C | PS | 1% NaCl | 61.0 | -- | -- | 65 | 145 | 200 | 220 |
| D | APS | 1% NaCl | 66.0 | -- | -- | 125 | 365 | 1065 | 1290 |

10

PS = ジャガイモデンプン、APS = アミロペクチンジャガイモデンプン

【 0 0 5 0 】

標準的なジャガイモデンプンに基づいた製品の純水中での粘性レベルは、それほど異ならない。また、APSに基づいた製品Dは、対応するジャガイモデンプンと同じ最終粘性を有しているが、ゲル化の温度がはるかに高いことが明らかである。APSに基づいた製品Bは、まだピークの粘性を有している。表より、APSに基づいた製品は、標準的なPSに基づいた製品よりも、塩安定性があることが理解できる。ジャガイモデンプンおよび対応するAPSにより調整されたサンプルの最終粘性レベルは、純水中におけるゲル化と異ならない。アミロペクチンジャガイモデンプンに基づく製品BおよびDは、標準的なジャガイモデンプンにより調整されたサンプルよりも、塩溶液中における安定性に優れ、このためより低い濃度でも使用することができる。

20

【 0 0 5 1 】

表2において、POCl₃架橋デンプンエーテルの同様の効果が示されている。

【 0 0 5 2 】

表2：製品EおよびFそのままおよび1%NaCl溶液におけるBrookfield粘性

Brookfield：RVDV II+#5, 50rpm

【表2】

30

| 製品 | デンプン | 架橋 | 量/kg | 置換 | DS | 溶液 | 粘性 mPas |
|----|------|-------------------|---------|----|------|---------|---------|
| E | PS | POCl ₃ | 19.5 μL | HP | 0.15 | そのまま | 6150 |
| F | APS | POCl ₃ | 19.5 μL | HP | 0.15 | そのまま | 4400 |
| E | PS | POCl ₃ | 19.5 μL | HP | 0.15 | 1% NaCl | 1960 |
| F | APS | POCl ₃ | 19.5 μL | HP | 0.15 | 1% NaCl | 2450 |

標準的なジャガイモデンプン誘導体の粘性の減少：70%

40

アミロペクチンジャガイモデンプンの粘性の減少：40%

【 0 0 5 3 】

標準的なデンプン誘導体の水（そのまま）における粘性は、APS誘導体よりも高い。塩溶液において、反対のことが観察される。

【 0 0 5 4 】

例2

脱イオン水、5% (w/w) ナトリウム・カゼイン溶液および1% (w/w) CaCl₂ 溶液における架橋された即席デンプン誘導体の粘性測定

【 0 0 5 5 】

重量10 gの製品。混合物を手で攪拌しながら、所望の溶液を212ml添加する。次に混合物

50

は、Ultra-Turraxを使用して、4000rpmの速度で1分間攪拌される。29分後、分散液は再び手で1/2分間攪拌され、次にBrookfield LVFを使用して、6rpm、no. 4のスピンドルで粘性が測定される。粘性は、架橋の増加の程度について決定される。結果の比較は、図1、3、4。

【0056】

例3

牛乳粉末の存在下における即席デンプン誘導体の粘性測定

【0057】

重量10gの製品および28gの牛乳粉末。混合物を手で攪拌しながら、212mlの脱イオン水を添加する。次に混合物は、Ultra-Turraxを使用して、4000rpmの速度で1分間攪拌される。29分後、分散液は再び手で1/2分間攪拌され、次にBrookfield LVFを使用して、6rpm、no. 4のスピンドルで粘性が測定される。粘性は、架橋の増加の程度について決定される。結果の比較は、図1、2。

【0058】

例4

水結合

【0059】

肉注入塩水は、赤身肉全体に注入される。これらは、加熱の際に凝固する肉のタンパク質を溶解することにより、肉に所望の質感を提供する。デンプンは、“ポンプ・レベル”（肉製品に混ぜ合わせられる水の量）および製品の質感を増加させるために、水を結合させるように使用される。これらはまた、塩水が塩を含むために、保存の役割も果たす。これらの実験において、異なった成分の含有の実際的な推定を得るために、水は肉を取りかえるために使用される。肉注入塩水の成分は、次の通りである。

| | |
|----------|-------|
| 純水 | 480 g |
| 塩 | 8 g |
| デンプン | 5.5 g |
| デキストロース | 4 g |
| リン酸ナトリウム | 2.5 g |

【0060】

塩水の水結合能力は、次のように測定される。成分は混合され、ブラベンダー・ビスコグラフに入れられる、ブラベンダーの初期温度は、30 に設定され、混合物は1.5 /分の傾斜で75 まで加熱される。75 に5分間保持した後、温度は3 /分の傾斜で25 まで下げられる。混合物はブラベンダーから除去され、400mlが2つの透明な遠心チューブに移され、894 g、25 で、15分間遠心機にかけられる。ペレットおよび沈殿物と上澄み液との間の分離線にマークがつけられ、この後チューブは空にされて乾燥された。次に、チューブはマークのところまで水が充填され、この水の重量は沈殿物の量である。水結合能力は、デンプンのグラム当たりの沈殿物のミリリットルで表すことができる。

【0061】

それぞれのデンプンサンプルにつき、少なくとも2回反復された。標準偏差は平均で5ml沈殿物 / 500mlであり、これは78ml沈殿物 / 500mlの平均と比較して、意味がある。

【0062】

図5において、3つの交叉結合されたヒドロキシプロピル化された誘導体の水結合が示される。水結合は、ミリリットル当たりのデンプンのグラムで表される。Farinex VA 15は、標準的なジャガイモデンプンに基づいた製品であり、HW 3294は、アミロペクチンジャガイモデンプンに基づいた製品であり、B 990は、トウモロコシデンプンに基づいた製品である。左のグレーの棒は、純水における水結合能力であり、右の黒い棒は、塩水における能力である。図からわかるように、純水において、ジャガイモデンプンとアミロペクチンジャガイモデンプンに基づいた製品の結合能力は、ほぼ同じである。トウモロコシデンプンに基づいた製品のの水結合能力は、非常に低い。

【0063】

10

20

30

40

50

塩水において、アミロペクチンに基づいた誘導体の結合能力は、実質的に水の場合と同じである。9%より低い結合能力の下落のみが観察される。ジャガイモに基づいた（30%）、およびコーンに基づいた製品（23%）は、はるかに大きい水結合能力の下落を示す。

【0064】

例 6

砂糖の存在下でのデンプン誘導体の粘性の測定

【0065】

糖類（砂糖）のような中性の構成要素が、デンプンおよび誘導体の粘性に影響することがわかっている（I. D. Evans, D. R. Haisman, Die staerke 34, 224-231 (1982)）。影響は、塩の場合と同じ現象（水の構造）の一因となる。例 6 は、砂糖溶液における、デンプンから得られるAPSを使用する粘性への影響を提供する。

【0066】

通常のデンプンへの比較的多量のスクロースの添加は、粘性の減少をもたらす。非常に驚くべきことに、アミロペクチンジャガイモデンプン誘導体は、表 3 に示すように、反対の効果を示す。

【0067】

【表 3】

| 製品 | デンプン | ブラベンダー懸濁 | Tg | Tpeak | Bupeak | ブラベンダー BU °C | | |
|----|------|-----------|------|-------|--------|--------------|--------|--------|
| | | | | | | 75 | 00°90° | 20°90° |
| A | PS | そのまま | 59.5 | -- | -- | 795 | 1405 | 1915 |
| B | APS | そのまま | 0.5 | 73.0 | 3110 | 2800 | 2730 | 2410 |
| A | PS | 30% スクロース | 61.5 | -- | -- | 360 | 920 | 1320 |
| B | APS | 30% スクロース | 63.0 | 73 | 4960 | 4800 | 3920 | 3520 |

【0068】

例 7

冷凍保存でのソーセージの水分損失

ボローニャ・ソーセージが摂氏マイナス5.5 の冷蔵庫に 1 週間保存された。ソーセージは、貯蔵の前後に重量を測られ、これより水分損失が計算された。

【0069】

ソーセージについての調理法において、4 つの型のデンプンが使用された。

- Farinex VA15 架橋され、アセチル化されたジャガイモデンプン（トリメタリン酸ナトリウム、無水酢酸）

- Amylo VA15 架橋され、アセチル化されたアミロペクチンジャガイモデンプン（トリメタリン酸ナトリウム、無水酢酸）

- Perfectabind M10 架橋され、ヒドロキシプロピル化されたジャガイモデンプン（POC13、酸化プロピレン）

- Amylo M10 架橋され、ヒドロキシプロピル化されたアミロペクチンジャガイモデンプン（POC13、酸化プロピレン）

【0070】

ボローニャ・ソーセージの調理法

| | |
|------------------|-------|
| 赤身牛肉 | 44.7% |
| 脂肪牛肉 | 11.2% |
| 水 | 34.4% |
| 塩 | 2.0% |
| トリポリリン酸ナトリウム | 0.3% |
| 砂糖 | 1.7% |
| ミルウォーキー調味料S79608 | 2.3% |

亜硝酸塩（150ppm） 0.14%
デンプン 3.3%

【 0 0 7 1 】

ボローニャ・ソーセージの調整

牛肉は、ひかれて水と混合され、デンプンを除いた成分が添加されて再び混合され、デンプンが添加され、均一な塊が得られるまで再び混合された。これは乳化され、ボローニャ・ソーセージの皮に詰められた。続いて、ソーセージは燻製所で燻製にされた。

【 0 0 7 2 】

表 4

1週間冷凍した後のボローニャ・ソーセージの水分損失

10

| デンプンの型 | 水分損失* |
|------------------|-------|
| Farinex VA15 | 2.0% |
| Amylo VA15 | 1.5% |
| Perfectabind M10 | 3.8% |
| Amylo M10 | 1.8% |

*これらの数字は、デンプンの型ごとの6つのソーセージの平均である。

【 0 0 7 3 】

本発明に従った、向上された食品の例

【 0 0 7 4 】

即席フルーツの具

20

| 成分： | % | g |
|----------|------|------|
| 即席変更デンプン | 33.3 | 15.0 |
| 粉砂糖 | 66.7 | 30.0 |

【 0 0 7 5 】

調整方法：

- 乾燥成分が混合され、
- 粉末ミックス（45 g）が200mlのフルーツジュースに添加され、1分間（低速で）攪拌される。

【 0 0 7 6 】

即席レモンホイップデザート

30

| 成分： | % |
|------------|------|
| 粉砂糖 | 32.0 |
| 即席スキムミルク粉末 | 22.2 |
| 泡立てられる脂肪粉末 | 22.0 |
| デンプン誘導体 | 22.0 |
| レモン香料 | 1.0 |
| クエン酸 | 0.5 |
| 着色料 | 0.3 |

冷水150mLに対して、50 gの乾燥ミックスを使用する。

【 0 0 7 7 】

40

脂肪のないポローニャ

脂肪のないポローニャの調理法

| 成分： | % |
|----------------------------------|-------|
| 赤身部分（脂肪1.2%-1.5%） | 28.55 |
| 赤身七面鳥（脂肪0.7%） | 24.37 |
| 水 | 27.30 |
| 変更デンプン | 7.62 |
| デキストロース | 3.13 |
| 塩 | 2.12 |
| 牛乳タンパク質加水分解物 | 2.06 |
| ポローニャ風味／調味料 | 1.79 |
| 乳酸ナトリウム | 1.25 |
| 七面鳥ストック（乾燥） | 0.38 |
| トリポリリン酸ナトリウム | 0.25 |
| 塩漬－すべて（6.25%のNaNO ₂ ） | 0.12 |

10

【 0 0 7 8 】

低脂肪ホットドッグ

| 成分： | % |
|-----------------------|-------|
| B90赤身牛肉 | 39.17 |
| B65脂肪牛肉 | 9.36 |
| 水 | 1.27 |
| 塩 | 2.05 |
| トリポリリン酸ナトリウム（TSP） | 0.243 |
| スクロース | 1.69 |
| 牛肉フランクフルトソーセージ調味料 | 2.20 |
| 塩漬塩（6.25%亜硝酸ナトリウムを含む） | 0.121 |
| エリソルビン酸ナトリウム | 0.022 |
| ひいたマスタード | 0.58 |
| 変更デンプン | 3.38 |
| 全生肉混合物： | 100.0 |

20

30

【 0 0 7 9 】

市販のスープ

| 成分： | % | g |
|----------|------|-------|
| 即席変更デンプン | 2.6 | 5.5 |
| 肉汁粉末 | 1.9 | 4.0 |
| 水 | 95.5 | 200.0 |

【 0 0 8 0 】

調整方法：

- 250ml ビーカー中で、乾燥構成要素の重量を量る
- 熱湯を加えて攪拌する

40

【 0 0 8 1 】

即席プディング

| 成分： | % | g |
|-----------------|------|------|
| 即席変更デンプン | 24.2 | 20.0 |
| 粉砂糖 | 48.5 | 40.0 |
| デキストロース・モノヒドレート | 24.2 | 20.0 |
| ピロリン酸テトラナトリウム | 2.0 | 1.8 |
| 酢酸カルシウム | 1.0 | 0.8 |
| 着色料／バニラ香料 | 0.1 | 0.4 |

【 0 0 8 2 】

50

調整方法：

- 乾燥成分を混合する
- 500mlの冷たい牛乳に粉末ミックス（80 g）を添加し、電気ハンドミキサー（高速）で1分間攪拌する
- デザート皿にプディングを注ぎ、冷蔵庫に30分間置く

【 0 0 8 3 】

コケモモパイの具

| 成分： | % | g | |
|------------|-------|-------|----|
| A 砂糖 | 19.0 | 47.5 | |
| 変更デンプン | 5.4 | 13.5 | 10 |
| 塩 | 0.2 | 0.5 | |
| B コケモモジュース | 30.0 | 75.0 | |
| 水 | 45.4 | 113.5 | |
| 全量： | 100.0 | 250.0 | |

【 0 0 8 4 】

調整方法：

- 乾燥成分（ミックス A）を混合する
- コケモモジュースと水をなべで混合する（ミックス B）
- ミックス A をミックス B に添加し、泡立て器でかきまぜる
- 泡立て器でかきまぜながら、煮え立つまで加熱する
- 1分間加熱を続ける

【 0 0 8 5 】

UHTロブスタースープ

| 成分： | % | |
|------------------|-------|----|
| 牛乳 | 12.1 | |
| クリーム | 6.0 | |
| ロブスターミックス** | 5.1 | |
| Lecimulthin 100* | 0.02 | |
| 即席変更デンプン | 4.3 | |
| 水 | 72.48 | 30 |

* 供給者 Lucas Meyer

** 供給者 Rieber & Son

【 0 0 8 6 】

ロブスタースープの加工ステップ

- PHEを予め70 に加熱する
- 50barで均質化する
- 135 で殺菌する
- 28秒そのまま保つ
- チューブで20 まで冷却する（20 QC heb ik veranderd in ）
- 20 の温度で充填する

【 0 0 8 7 】

40

UHT スパイシー・スープの調理方法

| | |
|------------------|-------|
| 成分： | % |
| 塩 (NaCl) | 0.8 |
| バター | 0.6 |
| トマトペースト | 12.5 |
| 即席変更デンプン | 2.0 |
| スパイスミックス | 0.8 |
| 鶏肉肉汁 | 0.2 |
| Lecimulthin 100* | 0.03 |
| 水 | 83.07 |

10

* 供給者 Lucas Meyer

【 0 0 8 8 】

トマトスープの加工ステップ

- PHEを、予め70 に加熱する
- 50barで均質化する
- 135 で殺菌する
- 28秒そのまま保つ
- チューブで20 まで冷却する
- 20 の温度で充填する

【 0 0 8 9 】

20

即席パンククリーム

| | | |
|-----------|------|-------|
| 成分： | % | g |
| 即席変更デンプン | 20.0 | 80.0 |
| 全牛乳粉末 | 30.0 | 120.0 |
| 粉砂糖 | 47.5 | 130.0 |
| アルギン酸混合物 | 2.25 | 20.0 |
| 着色料／バニラ香料 | 0.25 | 1.0 |

【 0 0 9 0 】

調整方法：

- 乾燥成分を混合する
- 粉末ミックス (400 g) を1000mlのタップ水に添加し、Hobart mixer (高速) を使用して3分間攪拌する

30

【 0 0 9 1 】

ホットドッグおよびポローニャ (低脂肪製品15%)

| | |
|------------------------|---------|
| 肉の調整 | 50Lbs |
| 成分 | % |
| B85赤身牛肉 | 44.740% |
| B50脂肪牛肉 | 11.180% |
| 水 | 34.380% |
| 塩 | 2.030% |
| トリポリリン酸ナトリウム | 0.280% |
| スクロース | 1.692% |
| ミルウォーキー調味料 | 2.280% |
| 亜硝酸塩 (150 PPM) | 0.140% |
| エリソルビン酸ナトリウム (550 PPM) | 0.000% |
| デンプン | 3.288% |
| 全量 | 99.997% |

40

【図面の簡単な説明】

【図 1】 脱イオン水における架橋即席デンプン誘導体の粘性の測定。

50

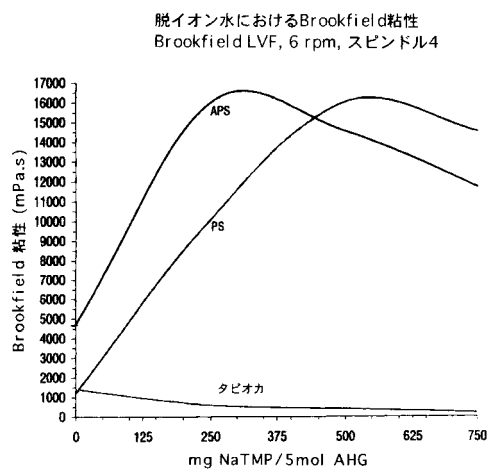
【図 2】 牛乳粉末を添加することにより調整される、乳白溶液における架橋即席デンプン誘導体の粘性の測定。

【図 3】 1% (W/W) CaCl_2 溶液における架橋即席デンプン誘導体の粘性の測定。

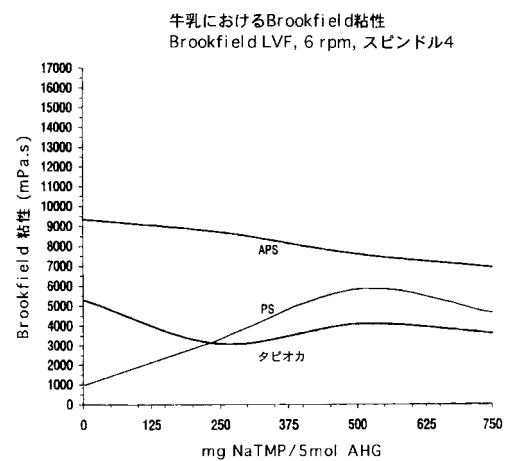
【図 4】 5% (W/W) カゼインナトリウム溶液における架橋即席デンプン誘導体の粘性の測定。

【図 5】 水および塩水における架橋されてヒドロキシプロピル化されたデンプン誘導体の水結合性。

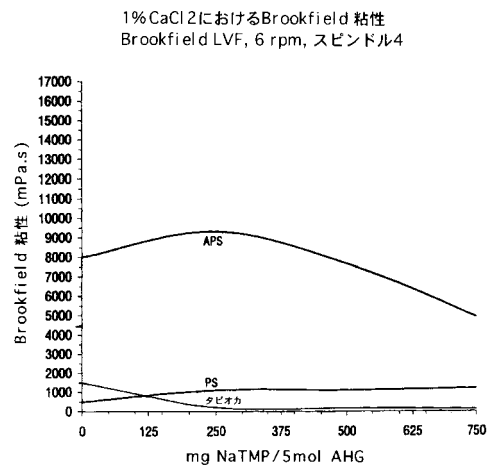
【図 1】



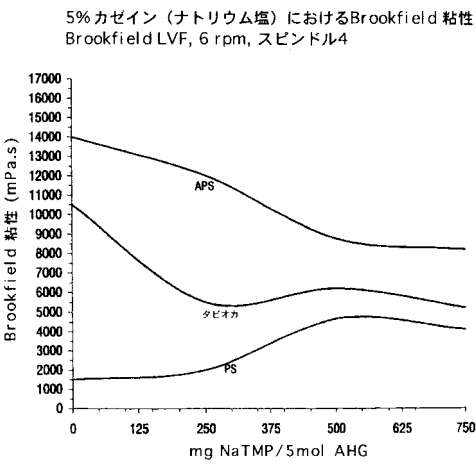
【図 2】



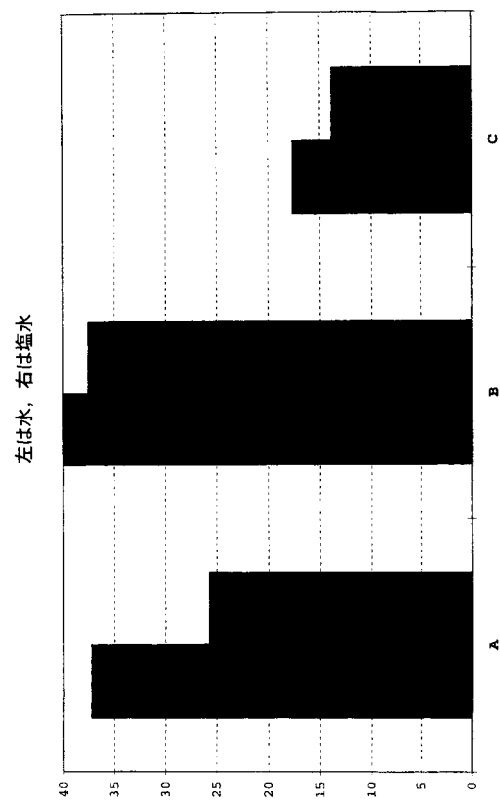
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(74)代理人 100142929

弁理士 井上 隆一

(74)代理人 100114340

弁理士 大関 雅人

(72)発明者 ブワルダ・ピーター・リクル

オランダ国 Groningen、エヌ・エル - 9 7 1 8 エム・ジェイ、モンドリアアンストラアト 3 2

(72)発明者 ミエマ・ハイネ・ロルフ

オランダ国 Bollenburg、エヌ・エル - 9 6 3 1 ティ・ジェイ、ボルゲルコンパニエ 2 3 9

(72)発明者 ブライン・チャールズ・ジェイムズ

アメリカ合衆国 Princeton、ティ - アール・ブレイス 2 8

合議体

審判長 秋月 美紀子

審判官 齊藤 真由美

審判官 菅野 智子

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 0 7 8 4 2 (J P , A)

特表平 7 - 5 0 5 5 2 0 (J P , A)

国際公開第 9 7 / 0 3 5 7 3 (W O , A 1)

特開平 4 - 2 1 1 3 4 3 (J P , A)

欧州特許第 0 3 5 4 2 6 2 (E P , B 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

A23L 1/00-1/48