



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 19 178 T2** 2009.02.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 362 919 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 19 178.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 009 858.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **14.05.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.11.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **20.02.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.02.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C12P 19/16** (2006.01)

C08B 30/20 (2006.01)

A23L 1/09 (2006.01)

A23L 1/0522 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

145264 **14.05.2002** **US**

(73) Patentinhaber:

National Starch and Chemical Investment Holding Corporation, New Castle, Del., US

(74) Vertreter:

Meissner, Bolte & Partner GbR, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(72) Erfinder:

Shi, Yong-cheng, Hillborough, New Jersey 08844, US; Cui, Xiaoyuan, Belle Mead, New Jersey 08502, US; Birkett, Anne M., Somerville, New Jersey 08876, US; Thatcher, Michael G., Bridgewater, New Jersey, 08807, US

(54) Bezeichnung: **Langsamverdauliches Stärkeprodukt**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein langsam verdauliches Stärkeprodukt, das durch enzymatisches Entzweigen von Amylose enthaltenden Stärken und Kristallisierenlassen der resultierenden linearen Ketten zu einer hochkristallinen Form hergestellt wird.

[0002] Stärke ist eine Hauptenergiequelle in der typischen amerikanischen Ernährung. Raffinierte Stärken werden meist gekocht gegessen, und haben in dieser Form im Allgemeinen einen hohen glykämischen Index, werden schnell und substantiell verdaut. Einige raffinierte Stärken sind gegenüber einer enzymatischen Hydrolyse im Dünndarm resistent, so dass die Stärke nicht substantiell abgebaut wird, bis sie den Dickdarm erreicht, wo sie durch angesiedelte Mikroorganismen verwertet wird (resistente Stärke).

[0003] Es wurde ein Bedarf für eine langsam verdauliche Stärke erkannt, eine, die den Konsumenten über einen ausgedehnten Zeitraum mit Glucose versorgt. Eine derartige langsam verdauliche Stärke wäre sowohl für Nahrungsmittel- als auch für Arzneimittel-Anwendungen nützlich.

[0004] Eine derartige langsam verdauliche Stärke wäre ein ausgezeichnetes Kohlenhydrat zur Verwendung in Nahrungsmitteln, einschließlich medizinischen Nahrungsmitteln und Nahrungsergänzungsmitteln, sowohl für Diabetiker als auch für pre-diabetische Individuen. Eine derartige langsam verdauliche Stärke wäre auch für gesunde Personen nützlich, die ihre Glucose-Antwort moderieren möchten oder eine anhaltende Energiefreisetzung durch Verzehr von Nahrungsmitteln erreichen möchten.

[0005] Die wissenschaftliche Literatur weist auf eine Rolle für langsam verdauliche Stärken als Resultat einer Glucose-Freisetzung über einen längeren Zeitraum für die Gesundheit hin. Die Forschung legt nahe, dass gesundheitsbezogene günstige Eigenschaften einer erhöhten Sättigung für längere Zeiträume (d. h. zur Verwendung bei der Gewichtskontrolle) anhaltende Energiefreisetzung (d. h. für eine verstärkte sportliche Leistungsfähigkeit, einschließlich Training) und Verbesserungen bei der Aufrechterhaltung der Konzentration und beim Gedächtnis umfassen können.

[0006] Solche langsam verdaulichen Stärken könnten als Arzneimittel einsetzbar sein, zum Beispiel zur Verringerung des Risikos einer Entwicklung von Diabetes. Darüber hinaus können die langsam verdaulichen Stärken für die Behandlung von Hyperglykämie, Insulin-Resistenz, Hyperinsulinämie, Dyslipidämie und Dysfibrinolyse nützlich sein. Sie kann auch zur Behandlung von Adipositas verwendbar sein.

[0007] Überraschenderweise wurde nun entdeckt, dass eine langsam verdauliche Stärke durch enzymatisches Entzweigen von Amylose enthaltenden Stärken unter Erhalt eines Gemisches von langen und kurzen linearen Ketten hergestellt werden kann.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Dieses Patent bezieht sich auf ein langsam verdauliches Stärkeprodukt, hergestellt durch Entzweigen von Amylose enthaltenden Stärken und Kristallisierenlassen der resultierenden hochlinearkettigen Stärken zu einer hochkristallinen Form. Die langsam verdaulichen Stärken stellen eine anhaltende Energiefreisetzung mit einem niedrigen glykämischen Index bereit.

[0009] Wie der Ausdruck schnell verdauliche Stärke hierin verwendet wird, soll er eine Stärke oder Teile davon bezeichnen, die innerhalb von 20 Minuten Verdauung verdaut wird/werden, wie es von Englyst et al., 1992 (Englyst et al., European Journal of Clinical Nutrition, 1992, 46, S33–S50) gemessen wird.

[0010] Der Ausdruck resistente Stärke bzw. Reststärke, wie er hierin verwendet wird, soll eine Stärke oder die Fraktion davon bezeichnen, die im Dünndarm nicht verdaut wird, wie sie von Englyst et al., 1992 (Englyst et al., European Journal of Clinical Nutrition, 1992, 46, S33–S50) gemessen wird.

[0011] Der Ausdruck langsam verdauliche Stärke, wie er hierin verwendet wird, soll eine Stärke oder eine Fraktion davon bezeichnen, die weder eine schnell verdauliche Stärke noch eine resistente Stärke ist.

[0012] Vollständig oder komplette entzweigte Stärke, wie der Ausdruck hierin verwendet wird, soll theoretisch bedeuten, dass sie 100 Gew.-% lineare Ketten umfasst, und soll in der Praxis bedeuten, dass sie so hoch ent-

zweigt ist, dass weitere Enzymaktivität keine messbare Änderung im prozentualen Gehalt an linearen Ketten produziert.

[0013] Glykämischer Index, wie der Ausdruck hierin verwendet wird, soll die Flächenzunahme unter der Blutglucose-Antwortkurve einer 50 g Kohlenhydratportion eines Testnahrungsmittels, ausgedrückt als Prozentwert der Antwort auf dieselbe Kohlenhydratmenge aus einem Standardnahrungsmittel, das von demselben Subjekt aufgenommen wurde, bezeichnen. Typischerweise ist das Kohlenhydrat auf einer verfügbaren Basis und als das Standardnahrungsmittel wird entweder Weißbrot oder Glucose verwendet. Siehe Carbohydrates in human nutrition, FAO Food and Nutrition Paper, 66, Report of a Joint FAO/WHO Expert Consultation, Rom 14.–18. April 1997.

[0014] US 5 849 090 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer granulären resistenten Stärke; dieses Verfahren beinhaltet einen enzymatischen Entzweigungsschritt. EP 688 872 offenbart ebenfalls ein Verfahren zur Produktion von resistenten Stärken, das ebenfalls einen Entzweigungsschritt umfasst. WO 0121011 offenbart ein Verfahren zur Produktion eines Stärkeprodukts, wobei die native oder vernetzte Stärke in einem im Wesentlichen ungelatinierten Zustand mit einem Entzweigungsenzym behandelt wird.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0015] Dieses Patent bezieht sich auf ein langsam verdauliches Stärkeprodukt, hergestellt durch enzymatisches Entzweigen von Amylose enthaltenden Stärken und Kristallisierenlassen der resultierenden linearen Ketten zu einer hochkristallinen Form. Die langsam verdaulichen Stärken sorgen für eine anhaltende Energiefreisetzung mit einem niedrigen glykämischen Index.

[0016] Stärke, wie der Ausdruck hierin verwendet wird, soll alle Stärken, die aus einer beliebigen nativen Quelle stammen, umfassen, von denen eine beliebige zur Verwendung hier geeignet sein kann. Eine native Stärke, so wie der Ausdruck hierin verwendet wird, ist eine, welche in der Natur gefunden wird. Auch geeignet sind Stärken, die von einer Pflanze stammen, welche durch Standardzüchtungstechniken, einschließlich Kreuzzüchtung, Translokation, Inversion, Transformation oder ein beliebiges anderes Verfahren der Gen- oder chromosomen Manipulation unter Einschluss von Variationen davon, erhalten wurde. Außerdem sind Stärken, die von einer Pflanze stammen, die aus künstlichen Mutationen und Variationen der obigen allgemeinen Zusammensetzung gewachsen ist, die durch bekannte Standardverfahren der Mutationszüchtung produziert werden kann, hierin geeignet.

[0017] Typische Quellen für die Stärken sind Getreide, Knollen, Wurzeln, Gemüse und Früchte. Die native Quelle kann eine beliebige Amylose enthaltende Varietät von Getreide (Mais), Erbse, Kartoffel, Süßkartoffel, Banane, Gerste, Weizen, Reis, Hafer, Sago, Amaranth, Tapioka, Pfeilwurz, Canna, Sorghum und Varietäten derselben mit hohem Amylose-Gehalt sein. Der Ausdruck "Amylose enthaltend", wie er hierin verwendet wird, soll eine Stärke umfassen, die wenigstens etwa 10 Gew.-% Amylose enthält. Der Ausdruck "hoher Amylose-Gehalt", wie er hierin verwendet wird, soll eine Stärke umfassen, die wenigstens etwa 40 Gew.-%, insbesondere wenigstens etwa 70 Gew.-%, bevorzugter wenigstens etwa 80 Gew.-% Amylose enthält. Besonders geeignet sind Stärken mit nicht hohem Amylose-Gehalt (d. h. etwa 10 bis etwa 40 Gew.-% Amylose).

[0018] Die Stärke wird unter Verwendung von Techniken, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, enzymatisch entzweigt. Geeignete Enzyme sind endo-alpha-1,6-D-Glucanohydrolasen, insbesondere Pullulanase und Isoamylase, bevorzugter Isoamylase.

[0019] Die verwendete Menge an Enzym hängt von der Enzymquelle und -aktivität und dem verwendeten Basismaterial ab. Wenn zum Beispiel Isoamylase verwendet wird, wird das Enzym typischerweise in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 10 Gew.-%, insbesondere von etwa 0,2 bis etwa 5 Gew.-%, der Stärke eingesetzt.

[0020] Die optimalen Parameter für Enzymaktivität werden in Abhängigkeit von dem verwendeten Enzym variieren. Die Rate des Enzymabbaus hängt von Faktoren ab, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, einschließlich des Enzymtyps und der Enzymkonzentration, der Substratkonzentration, pH, Temperatur, Vorliegen oder Fehlen von Inhibitoren und des Grads und des Typs der Modifikation, wenn vorhanden. Diese Parameter können eingestellt werden, um die Verdaurrate der Stärkegrundlage zu optimieren.

[0021] Die Stärke wird unter Verwendung von Techniken, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, vor einer Entzweigung durch Enzym gelatiniert bzw. verkleistert. Techniken, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, umfassen solche, die in den US-Patenten Nr. 4 465 702, 5 037 929, 5 131 953 und 5 149 799 offenbart sind. Siehe

auch Kapitel XXII "Production and Use of Pregelatinized Starch", Starch: Chemistry and Technology, Bd. III, Industrial Aspekts, R. L. Whistler und E. F. Paschall, Herausgeber, Academic Press, New York, 1967. Der Gelatinierungsprozess entfaltet die Stärkemoleküle aus der granulären Struktur, wodurch dem Enzym erlaubt wird, die Stärkemoleküle einfacher und gleichmäßig abzubauen.

[0022] Im Allgemeinen wird die Enzymbehandlung in einer wässrigen oder gepufferten Aufschlämmung bei einer Stärkefeststoffkonzentration von etwa 10 bis etwa 40%, abhängig von der Basisstärke, die behandelt wird, durchgeführt. Eine Feststoffkonzentration von etwa 15 bis etwa 35% ist in der vorliegenden Erfindung besonders nützlich, von etwa 18 bis 30% ist noch zweckmäßiger. Alternativ kann das Verfahren ein Enzym, immobilisiert an einem festen Träger, verwenden.

[0023] Typischerweise wird ein Enzymverdau bei dem höchsten Feststoffgehalt, der ohne Verringerung der Reaktionsraten machbar ist, durchgeführt, um ein gewünschtes anschließendes Trocknen der Stärkezusammensetzung zu erleichtern. Reaktionsraten können durch einen hohen Feststoffgehalt verringert werden, da Rühren schwierig oder ineffektiv wird, und die Stärkedispersion schwieriger zu handhaben wird.

[0024] Der pH und die Temperatur der Aufschlämmung sollten so eingestellt werden, dass sie eine effektive Enzymhydrolyse bereitstellen. Diese Parameter sind von dem zu verwendenden Enzym abhängig und sind auf dem Fachgebiet bekannt. Wenn zum Beispiel Isoamylase verwendet wird, ist eine Temperatur von etwa 25 bis etwa 70°C, insbesondere von etwa 50 bis etwa 60°C, typisch. Der pH wird typischerweise auf etwa 4,5 bis etwa 6,5, insbesondere von etwa 5,0 bis etwa 6,0, unter Verwendung von Techniken, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, eingestellt.

[0025] Die Enzymreaktion wird fortgesetzt, bis eine langsam verdauliche Stärke erreicht ist. Im Allgemeinen wird die Enzymreaktion von etwa 1 bis etwa 24 Stunden, insbesondere von etwa 4 bis etwa 12 Stunden, dauern. Die Zeit der Reaktion ist vom Typ der verwendeten Stärke, dem Typ und der Menge des verwendeten Enzyms und den Reaktionsparametern, dem Prozentwert der Feststoffe, dem pH und der Temperatur abhängig.

[0026] Der Hydrolysegrad kann überwacht werden und durch Messen der Konzentration von reduzierenden Gruppen definiert werden, welche durch alpha-1,6-D-Glucanohydrolase-Aktivität freigesetzt werden, und zwar nach Verfahren, die auf dem Fachgebiet gut bekannt sind. Andere Techniken, zum Beispiel Überwachen der Änderung der Viskosität, Iodreaktion oder Änderung des Molekulargewichts, können verwendet werden, um den Reaktionsendpunkt zu definieren. Wenn die Stärke vollständig entzweigt ist, wird sich die überwachte Messung nicht länger ändern. Die Stärke kann zu einem beliebigen Grad, insbesondere wenigstens etwa 90%, bevorzugter mindestens etwa 95%, entzweigt werden.

[0027] Gegebenenfalls kann das Enzym durch eine beliebige Technik, die auf dem Fachgebiet bekannt ist, deaktiviert (denaturiert) werden, zum Beispiel durch Wärme-, Säure- oder Basendeaktivierung. Eine Säuredeaktivierung kann zum Beispiel erreicht werden, indem der pH auf niedriger als 3,0 für wenigstens 30 Minuten eingestellt wird, oder eine Wärmedeaktivierung bzw. Hitzedeaktivierung kann erreicht werden, indem die Temperatur auf etwa 80 bis etwa 90°C erhöht wird, und für wenigstens etwa 20 Minuten diese Temperatur gehalten wird, um das Enzym vollständig zu deaktivieren.

[0028] Die Stärke kann auch weiter modifiziert werden, entweder vor oder nach der enzymatischen Hydrolyse. Eine solche Modifikation kann eine physikalische, enzymatische oder chemische Modifikation sein. Eine physikalische Modifikation umfasst Scherung oder thermische Inhibierung, zum Beispiel durch das Verfahren, das in US-Patent Nr. 5 725 676 beschrieben ist.

[0029] Eine chemische Modifikation umfasst ohne Beschränkung Vernetzung, Acetylierung und organische Veresterung, Hydroxyalkylierung, Phosphorylierung und anorganische Veresterung, kationische, anionische, nicht-ionische und zwitterionische Modifikationen und Succinierung. Solche Modifikationen sind auf dem Fachgebiet bekannt, zum Beispiel aus Modified Starches: Properties and Uses, Herausg. Wurzburg, CRC Press, Inc., Florida (1986).

[0030] Die Stärken können konvertiert werden und dies ist vorgesehen, um Fluiditäts- oder dünn siedende Stärken, hergestellt durch Oxidation, saure Hydrolyse, enzymatische Hydrolyse, Stärke- und/oder Säuredextrinierung, einzuschließen. Diese Verfahren sind auf dem Fachgebiet gut bekannt.

[0031] Eine beliebige Basisstärke, die geeignete Eigenschaften zur Verwendung hierin hat, kann durch ein beliebiges Verfahren, das auf dem Fachgebiet bekannt ist, gereinigt werden, um Stärke-Off-Flavor und Farben

zu entfernen, die für das Polysaccharid nativ sind, oder während der Verarbeitung erzeugt werden. Geeignete Reinigungsverfahren zur Behandlung von Stärke sind in der Patentfamilie, die durch EP 554 818 (Kasica et al.) repräsentiert werden, offenbart. Alkaliwaschtechniken sind ebenfalls verwendbar und werden in der Patentfamilie, die durch US 4 477 480 (Seidel) und 5 187 272 (Bertalan et al.) repräsentiert werden, beschrieben. Unter Verwendung dieser Verfahren können auch entzweigte Stärken gereinigt werden.

[0032] Die resultierende Lösung wird typischerweise entsprechend ihrer vorgesehenen Endverwendung auf einen gewünschten pH eingestellt. Im Allgemeinen wird der pH von etwa 5,0 bis etwa 7,5, insbesondere von etwa 6,0 bis etwa 7,0, unter Verwendung von Techniken, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, eingestellt. Außerdem können lineare Ketten, die aus der Stärkedispersion präzipitiert sind, redispersiert werden. Wenn eine Reinigung der entzweigten Stärkezusammensetzung gewünscht wird, können Reaktionsverunreinigungen und Nebenprodukte durch Dialyse, Filtration, Zentrifugation oder ein beliebiges anderes Verfahren, das auf dem Fachgebiet zur Isolierung und Konzentrierung von Stärkezusammensetzungen bekannt ist, entfernt werden. Zum Beispiel kann die abgebaute Stärke unter Verwendung von Techniken, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, gewaschen werden, um lösliche Fraktionen mit niedrigem Molekulargewicht, zum Beispiel Oligosaccharide, die aus einer höher kristallinen Stärke resultieren, zu entfernen.

[0033] Die entzweigte Stärke wird durch Verfahren, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, kristallisieren gelassen, zum Beispiel indem die Stärke stehen und retrogradieren gelassen wird. Die Stärke wird dann unter Verwendung von Verfahren, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, gewonnen, insbesondere durch Filtration oder Trocknung, einschließlich Sprühtrocknung, Gefriertrocknung, Flash-Trocknung oder Lufttrocknung, insbesondere durch Filtration oder Flash-Trocknung. Es ist wichtig, die Kristallisation zu kontrollieren, typischerweise durch Kontrollieren der Retrogradation und Trocknung, um den notwendigen Kristallinitätsgrad zu erhalten, der für die vorliegende Erfindung von Bedeutung ist. Es ist außerdem wichtig, dass das Verfahren der Trocknung und anderer Nachkristallisationsprozesse die Kristalle nicht wesentlich zerstört.

[0034] Die resultierende Stärke ist in der Form von hochkristallinen linearen alpha-Glucanen aus der entzweigten Stärke, und ist als langsam verdauliche Stärke einzigartig funktionell. Die Stärke ist durch eine Schmelzpunkttemperatur, T_p , wie sie durch DSC unter Verwendung des unten beschriebenen Verfahrens gemessen wird, von wenigstens etwa 70°C, insbesondere von wenigstens etwa 80°C, vorteilhafter wenigstens etwa 90°C, und eine Enthalpie, ΔH , wie sie durch DSC unter Verwendung des unten beschriebenen Verfahrens gemessen wird, von wenigstens etwa 25 J/g, insbesondere wenigstens etwa 30 J/g, gekennzeichnet. Solche DSC-Werte sind ein Zeichen für die kristalline Natur des Produkts.

[0035] Die resultierende Stärke ist dahingehend langsam verdaulich, dass sie eine lang anhaltende Verdauung hat, insbesondere über einen Zeitraum von wenigstens zwei Stunden, speziell über einen Zeitraum von wenigstens vier Stunden, signifikant etwa 6 Stunden nach Aufnahme verdaut ist. Insbesondere werden weniger als etwa 50%, insbesondere weniger als etwa 30%, in den ersten zwanzig Minuten nach Verzehr verdaut, und wenigstens etwa 20%, insbesondere wenigstens etwa 30%, werden zwischen 20 Minuten und zwei Stunden nach Verzehr verdaut, wie es durch das unten beschriebene Verfahren gemessen wird. Außerdem werden wenigstens etwa 50%, insbesondere wenigstens etwa 60%, innerhalb von zwei Stunden nach Verzehr verdaut.

[0036] Stärke kann in ihrem Rohzustand konsumiert werden, typischerweise wird sie aber nach Verarbeitung unter Bedingungen hoher oder niedriger Feuchtigkeit verarbeitet. Daher ist es beabsichtigt, dass die Erfindung solche Stärken umfasst, die den Vorteil haben, in dem Zustand, in dem sie konsumiert werden, langsam verdaulich zu sein. Ein solcher Zustand wird durch die Verfahren, die in den Beispielen unten beschrieben werden, entwickelt.

[0037] Darüber hinaus produziert die resultierende langsam verdauliche Stärke keinen großen schnellen Anstieg beim Blutzuckerspiegel, was für Stärken mit hohem glykämischen Index typisch ist, sondern stellt statt dessen eine moderatere Erhöhung über der Basislinie bereit, die für einen längeren Zeitraum aufrechterhalten wird. Sie ist auch verfahrenstolerant, indem der langsam verdauliche Teil beim Kochen und/oder bei anderen typischen Nahrungsmittel-Verarbeitungsbedingungen nicht wesentlich abnimmt.

[0038] Die Stärke kann in einer Vielzahl von essbaren Produkten verwendet werden; diese umfassen, sind aber nicht beschränkt auf: Cerealien, Riegel, Pizza, Pasta, Dressings, einschließlich gießfähiger Dressings und löffelfähiger Dressings; Pie-Füllungen, einschließlich Frucht- und Sahnefüllungen; Soßen, einschließlich weißer Soßen und Soßen auf Milchbasis, zum Beispiel Käsesoßen; Bratensäfte; leichte Sirupe; Pudding; Vanillesoßen (custards); Jogurt; saure Sahnen; Getränke, einschließlich Getränke auf Milchbasis; Glasuren; Backwaren, einschließlich Salzgebäck, Brote, Muffins, Bagels, Biscuits, Plätzchen, Pastetenhüllen und Ku-

chen; Gewürzmischungen, Süßwaren und Gummi, und Suppen.

[0039] Essbare Produkte sollen auch essbare Nahrungsmittel und Getränke, einschließlich Nahrungsergänzungsmittel, diabetische Produkte, Produkte für eine anhaltende Energiefreisetzung, zum Beispiel Sportgetränke, nutritionale Riegel und Energieriegel, umfassen.

[0040] Die vorliegende Stärke kann in einer beliebigen gewünschten oder notwendigen Menge, um die Funktionalität der Zusammensetzung zu erhalten, zugesetzt werden. Im Allgemeinen kann die Stärke in einer Menge von etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 100 Gew.-%, insbesondere von etwa 1 bis etwa 50 Gew.-% der Zusammensetzung zugesetzt werden. Die Stärke kann dem Nahrungsmittel oder dem Getränk in der gleichen Weise wie jede andere Stärke zugesetzt werden, typischerweise indem sie direkt in das Produkt gemischt wird oder indem sie in Form eines Sols zugesetzt wird.

[0041] Die folgenden Ausführungsformen werden angeführt, um die vorliegende Erfindung weiter beispielhaft zu erläutern, und sollen in keiner Weise als beschränkend angesehen werden.

[0042] Ausführungsform 1: Eine Stärkezusammensetzung, hergestellt aus Amylose enthaltender Stärke, umfassend kristalline lineare α -Glucane, gekennzeichnet durch:

- a) wenigstens etwa 20% langsam verdauliche Stärke;
- b) weniger als etwa 50% schnell verdauliche Stärke;
- c) eine Schmelzpunkttemperatur, T_p , wie sie durch DSC gemessen wird, von wenigstens etwa 70°C; und
- d) eine Enthalpie, ΔH , wie sie durch DSC gemessen wird, von wenigstens etwa 25 J/g.

[0043] Ausführungsform 2: Die Stärkezusammensetzung von Ausführungsform 1, wobei wenigstens etwa 50% innerhalb von zwei Stunden Verdauung verdaut werden.

[0044] Ausführungsform 3: Die Stärkezusammensetzung von Ausführungsform 1, wobei wenigstens etwa 60% innerhalb von zwei Stunden Verdauung verdaut werden.

[0045] Ausführungsform 4: Die Stärkezusammensetzung von Ausführungsform 1, wobei die Stärkezusammensetzung aus Stärke, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Maisstärke, Sagostärke, Tapiokastärke und Kartoffelstärke, hergestellt ist.

[0046] Ausführungsform 5: Die Stärkezusammensetzung von Ausführungsform 1, wobei die Schmelzpunkttemperatur wenigstens etwa 80°C ist.

[0047] Ausführungsform 6: Die Stärkezusammensetzung von Ausführungsform 1, wobei die Schmelzpunkttemperatur wenigstens etwa 90°C ist.

[0048] Ausführungsform 7: Die Stärkezusammensetzung von Ausführungsform 1, wobei die Enthalpie wenigstens etwa 30 J/g ist.

[0049] Ausführungsform 8: Die Stärkezusammensetzung von Ausführungsform 1, gekennzeichnet durch wenigstens etwa 30% langsam abbaubare Stärke.

[0050] Ausführungsform 9: Ein Verfahren zur Herstellung der Stärkezusammensetzung von Ausführungsform 1, umfassend:

- a) Entzweigen einer Amylose enthaltenden Stärke;
- b) Kristallisierenlassen der entzweigten Stärke; und
- c) Trocknen der hochkristallisierten entzweigten Stärke.

[0051] Ausführungsform 10: Das Verfahren von Ausführungsform 9, wobei die Stärkezusammensetzung unter Verwendung von Pullulanase oder Isoamylase entzweigt wurde.

[0052] Ausführungsform 11: Ein essbares Produkt, umfassend die Stärkezusammensetzung von Ausführungsform 1.

[0053] Ausführungsform 12: Das Produkt von Ausführungsform 11, wobei das Produkt ein nutritionales Lebensmittel ist.

BEISPIELE

[0054] Die folgenden Beispiele werden präsentiert, um die vorliegende Erfindung näher darzustellen und zu erläutern, und sollten in keiner Hinsicht als beschränkend genommen werden. Alle verwendeten Prozentangaben sind auf Gewicht/Gewicht-Basis. Die folgenden Testverfahren werden in den Beispielen verwendet:

Differential-Scanning-Calorimetrie – Differential-Scanning-Calorimetrie-Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer-DSC-7 (Norwalk, CT, USA) durchgeführt. Das Gerät wurde mit Indium geeicht. Proben von etwa 10 mg Stärke wurden mit einem Stärke:Wasser-Verhältnis von 1:3 hergestellt und mit 10°C/min von 5°C bis 160°C erwärmt. Als Referenz wurde eine leere Edelstahlschale verwendet.

Dextrose-Äquivalent (DE) – Für eine "in-process"-DE-Messung wurde das volumetrische Fehling-Titrationsverfahren verwendet. Ein 500 ml-Erlenmeyer-Kolben wurde mit entionisiertem (D. I.) Wasser gewaschen. Dann wurden 50 ml D. I.-Wasser zugegeben. Es folgte ein Zusatz von je 5 ml der Fehling-Lösungen A und B, und 2 Tropfen Methylenblau mit zwei Siedesteinchen. Nach Bestimmung der Reaktionsfeststoffe unter Verwendung eines Refraktometers, wurde eine Stärkelösung, die 2–4 Prozent Stärkefeststoffe enthielt, unter Verwendung von D. I.-Wasser durch Verdünnen der Reaktionslösung in einem Becher hergestellt. Vor dem Beginn des nächsten Schritts wurden die Feststoffe mittels Refraktometer untersucht, um sicherzustellen, dass die Lösung korrekt hergestellt war. Der Becher mit Stärkelösung wurde gewogen und das Gewicht wurde aufgezeichnet. 15 Gramm der Stärkelösung wurden in dem Erlenmeyer-Kolben, der mit Fehling-Lösung präpariert war, gegeben. Nachdem sie unter Rühren für 2 Minuten auf einer Heizplatte zum Sieden erhitzt worden waren, trat normalerweise eine bläuliche Färbung auf. Stärkelösung aus dem Becher wurde nach und nach unter Verwendung einer Pipette aus dem Becher zugegeben, bis die bläuliche Färbung verschwand, und sich ein deutliches rötliches Kupferoxid bildete. Die Stärkelösung wurde mit einer Kunststoffpipette kontinuierlich gerührt, um die Lösung einheitlich zu halten. Als der rötliche Endpunkt erreicht war, wurde der Becher, der die Stärkelösung enthielt, erneut gewogen, um das Gewicht der verbrauchten Stärke zu bestimmen. Die Berechnung von D. E. ist aus der folgenden Gleichung zu ersehen:

$$D. E. = [\text{Fehling-Faktor} \times 100] / [(\text{erforderliche Gramm aus Stärkelösung}) \times (\text{konz. Stärkelösung})]$$

Stimulierter Verdau: (Englyst et al., European Journal of Clinical Nutrition, 1992, 46, S33–S50) – Nahrungsmittelproben werden zerkleinert/gehackt, wie wenn sie gekaut wurden. Pulverstärkeproben werden auf eine Partikelgröße von 250 Mikrometer oder weniger durchgemastert. Eine 500–600 mg \pm 0,1 mg-Probe wird abgewogen und zu dem Probenröhrchen gegeben. 10 ml einer Pepsin- (0,5%), Guargummi- (0,5%) und HCl- (0,05 M) Lösung wird in jedes Röhrchen gegeben.

[0055] Blindproben- und Glucose-Standard-Röhrchen werden hergestellt. Die Blindprobe ist 20 ml eines Puffers, der 0,25 M Natriumacetat und 0,02% Calciumchlorid enthält. Glucose-Standards werden hergestellt, indem 10 ml Natriumacetatpuffer (oben beschrieben) und 10 ml einer 50 mg/ml-Glucoselösung vermischt werden. Standards werden in doppelter Ausführung hergestellt.

[0056] Die Enzymmischung wird hergestellt, indem 18 g Schweine-Pancreatin (Sigma P-7545) zu 120 ml entionisiertem Wasser gegeben werden, gut gemischt wird, dann mit 3000 g für 10 Minuten zentrifugiert wird. Der Überstand wird gesammelt und 48 mg trockene Invertase (Sigma I-4504) und 0,5 ml AMG 400 (Novo Nordisk) werden zugesetzt.

[0057] Die Probenröhrchen werden bei 37°C für 30 min vorinkubiert, dann aus dem Bad entfernt, und es werden 10 ml Natriumacetatpuffer zusammen mit Glaskugeln/Marmorkugeln (um einen physikalischen Abbau der Probe während des Schüttelns zu unterstützen) zugesetzt.

[0058] 5 ml Enzymmischung werden zu den Proben, zu der Blindprobe und den Standards gegeben. Die Röhrchen werden horizontal in einem 37°C-Wasserbad mit etwa 180 Schlägen/min geschüttelt. Die Zeit "Null" stellt die erste Zugabe des Enzymgemischs zu den ersten Röhrchen dar.

[0059] Nach 20 und 120 Minuten werden 0,5 ml-Aliquots aus den Inkubationsproben entfernt und in ein getrenntes Röhrchen mit 20 ml 66%igem Ethanol gegeben (um die Reaktion zu stoppen). Nach 1 Stunde wird ein Aliquot mit 3000 g für 10 Minuten zentrifugiert.

[0060] Die Glucosekonzentration in jedem Röhrchen wird unter Verwendung des Glucoseoxidase/Peroxidase-Verfahrens (Megazyme Glucose Assay Procedure GLC9/96) gemessen. Dies ist ein colorimetrisches Verfahren. In diesem Experiment kann auch eine HPLC eingesetzt werden, um Glucose zu detektieren, wie es in der früheren Literatur offenbart ist.

[0061] Der Grad des Stärkeverdaus wird bestimmt, indem die Glucose-Konzentration gegen die Glucose-Standards errechnet wird, wobei ein Umwandlungsfaktor von 0,9 verwendet wird. Resultate werden als "% Stärke verdaut" (Trockengewichtsbasis) nach 20 und 120 Minuten angegeben. SDS (langsam verdauliche Stärke) ist der 120 Minuten-Wert minus dem 20 Minuten-Wert.

[0062] Jede Probenanalysephase umfasst eine Referenzprobe von ungekochter Maisstärke (cornstarch). Der akzeptierte Bereich von % Verdauung-Werte für Maisstärke sind:

Probe	s20	s120	SDS
Maisstärke ¹	17,5 ± 2,5	80 ± 5	etwa 62.5

¹Melogel^(R) Stärke, im Handel verfügbar von National Starch and Chemical Company, Bridgewater, NJ, USA.

[0063] Gekochte Modelle – Zwei allgemeine Modelle werden verwendet, um kommerzielle Nahrungsmittelverfahren nachzuahmen: hohe Feuchtigkeit und niedrige Feuchtigkeit. Das Nahrungsmittelmodell mit hoher Feuchtigkeit verwendet Stärke in Wasser mit 20% Feststoffen, gekocht in einem Dampfbad mit 90°C für 5 Minuten. Diese Kochung wird dann in einem Trockeneis/Aceton-Bad gefroren, gefriergetrocknet, vermahlen und bezüglich der Verdauung getestet. Das Lebensmittelmodell mit niedriger Feuchtigkeit verwendet Stärke in Wasser mit 50% Feststoffen, und bäckt den Teig in einem Ofen mit 190°C für etwa 20 Minuten. Die gekochte Stärke wird vermahlen und auf 250 Mikrometer oder weniger gesiebt und auf das Stärkeverdaungsprofil getestet.

Beispiel 1 – Herstellung von entzweigter und kristallisierter Tapioka- und Sagostärke für eine Verdauungsstudie

A. 3 kg Tapiokastärke wurden in 8423 g Wasser aufgeschlämmt. Der pH der Probe wurde unter Verwendung von 3:1 Wasser:HCl auf 5,5 eingestellt. Die Probe wurde strahlgekocht und in ein 59°C-Wasserbad gestellt. Als die Probentemperatur bei 59°C war, wurde 5% Pullulanase (Promozyme 2001 von Novo Nordisk) zugesetzt. Die Probe wurde über Nacht (16 Stunden) entzweigt, und dann wurde das Enzym durch Erhitzen der Probe in einem 95°C-Bad für eine halbe Stunde denaturiert. Nach dem Erhitzen wurde die Probe auf einen Arbeitstisch gestellt und über Nacht unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur kristallisiert. Das Produkt wurde durch Sprühtrocknung mit einer Einlasstemperatur von 210°C und einer Auslasstemperatur von 116°C sprühgetrocknet. Das End-D. E. der Probe war 5,3.

B. Das Verfahren von Beispiel 1A wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass die Stärke Sagostärke war. Das End-D. E. war 4,0.

C. Das Verfahren von Beispiel 1A wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass Tapiokastärke unter Verwendung von Isoamylase vollständig entzweigt wurde. Die Reaktionstemperatur war 55°C und der pH war 4,0. Es wurde 0,2% Isoamylase (Hayashibara Inc., Japan) zugesetzt. Die Probe wurde über Nacht (16 Stunden) entzweigt, und dann wurde das Enzym durch Senken des pH auf 2,0 und Halten für 30 Minuten denaturiert. Nachdem der pH zurück auf 6,0 gebracht worden war, wurde das Produkt durch Sprühtrocknung mit einer Einlasstemperatur von 210°C und einer Auslasstemperatur von 116°C gewonnen.

[0064] Die Proben wurden auch bezüglich der Verdauung getestet. Die Proben 1A und 1B wurden unter Verwendung des Modells mit niedriger Feuchtigkeit gekocht und Probe 1C blieb ungekocht. Die Proben wurden dann bezüglich ihres Verdauungsprofils getestet. Tabelle 1 zeigt die Verdauungsergebnisse zusammen mit den errechneten SDS-Gehalten sowie die Ausgangsmaterial-DSC-Daten.

Tabelle 1 Resultate der Verdauung und Ausgangsmaterial-DSC für entzweigte und kristallisierte Tapioka- und Sagostärke

Probe	20 m	120 m	SDS	DSC			
1A	40,9	63,0	22,1	89,7	106,7	120,0	24,0
1B	47,5	68,4	20,9	41,0	76,3	110,8	34,0
1C	36,0	56,5	26,5	48,8	86,8	113,6	33,5

[0065] Proben für dieses Beispiel zeigten einen SDS-Gehalt von mehr als 20%.

[0066] Die Probe 1A dient lediglich als Vergleichsbeispiel.

Patentansprüche

1. Stärkezusammensetzung, hergestellt aus einer gelatinierten Stärke, die 10 bis 40 Gew.-% Amylose enthält, die wenigstens zu 95% zu kristallinen linearen α -Glucanen entzweigt worden ist, gekennzeichnet durch:
 - a) wenigstens 20% langsam verdauliche Stärke;
 - b) weniger als 50% schnell verdauliche Stärke;
 - c) eine Schmelzpunkttemperatur, T_p , gemessen mit DSC, von wenigstens etwa 70°C; und
 - d) eine Enthalpie ΔH , gemessen mit DSC, von wenigstens etwa 25 J/g,wobei wenigstens etwa 50% innerhalb von zwei Stunden verdaut werden, wie in Englyst et al., European Journal of Clinical Nutrition, 46, Seiten 33–50 (1992) beschrieben, und wobei die schnell verdauliche Stärke eine Stärke oder Teile davon, die innerhalb von 20 Minuten Verdauung verdaut werden, umfasst, und die langsam verdauliche Stärke eine Stärke oder eine Fraktion davon, die weder schnell verdauliche Stärke noch resistente Stärke ist, umfasst und zu weniger als 50% in den ersten 20 Minuten nach Verzehr verdaut wird und zu wenigstens 20% zwischen 20 Minuten und 2 Stunden nach Verzehr verdaut wird.
2. Stärkezusammensetzung nach Anspruch 1, wobei wenigstens etwa 60% innerhalb von zwei Stunden verdaut werden.
3. Stärkezusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Stärkezusammensetzung aus Stärke, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Maisstärke, Sagostärke, Tapiocastärke und Kartoffelstärke, hergestellt ist.
4. Stärkezusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Schmelzpunkttemperatur wenigstens etwa 80°C ist.
5. Stärkezusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Schmelzpunkttemperatur wenigstens etwa 90°C ist.
6. Stärkezusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Enthalpie wenigstens etwa 30 J/g ist.
7. Stärkezusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch wenigstens etwa 30% langsam verdauliche Stärke.
8. Verfahren zur Herstellung der Stärkezusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend:
 - a) Gelatinieren einer Stärke, die 10 bis 40 Gew.-% Amylose enthält;
 - b) Entzweigen der Stärke zu wenigstens 95%;
 - c) Kristallisierenlassen der entzweigten Stärke; und
 - d) Trocknen der hochkristallisierten entzweigten Stärke.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Stärkezusammensetzung unter Verwendung von Pullulanase oder Isoamylase entzweigt wird.
10. Essbares Produkt, das die Stärkezusammensetzung nach Anspruch 1 umfasst.
11. Produkt nach Anspruch 10, wobei das Produkt ein nutritionales Lebensmittel ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen