

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **037606**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2021.04.20**

(51) Int. Cl. *A23L 29/212* (2016.01)  
*A23L 29/219* (2016.01)

(21) Номер заявки  
**201990891**

(22) Дата подачи заявки  
**2017.10.13**

**(54) ХИМИЧЕСКИ НЕМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПИЩЕВЫЕ КРАХМАЛЫ**

(31) **16193765.1**

(32) **2016.10.13**

(33) **EP**

(43) **2019.08.30**

(86) **PCT/EP2017/076255**

(87) **WO 2018/069535 2018.04.19**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**СТИХТИНГ ВАГЕНИНГЕН РИСЕРЧ  
(NL)**

(72) Изобретатель:  
**Эссерс Морис Карел Хюбертина, Ван  
Грунестейн Йоханнес Ваутерус (NL)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

(56) US-A-5932017  
US-A1-2013309386  
WO-A1-9623104  
US-A-5187272  
US-B1-6235894  
Rolf Stute: "Hydrothermal Modification of Starches: The Difference between Annealing and Heat/Moisture-Treatment\*", Starch/Stärke, 1 January 1976 (1976-01-01), pages 205-214, XP055340367, Weinheim Retrieved from the Internet: URL: [http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/star.19920440603/asset/19920440603\\_ftp.pdf?v=1&t=iyk7tlgg&s=5682b9c3ed9d1420f2172b8c8bff1ee7f1a23b2f](http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/star.19920440603/asset/19920440603_ftp.pdf?v=1&t=iyk7tlgg&s=5682b9c3ed9d1420f2172b8c8bff1ee7f1a23b2f) [retrieved on 2017-01-31] abstract, page 206, page 210  
US-B1-6468355

(57) Описывается способ получения термически ингибированного крахмала, в частности термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, обеспечивающий получение вязкостабильного крахмального продукта. Способ включает получение щелочного крахмала, в частности щелочного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, имеющего pH по меньшей мере 8; гидротермическую обработку крахмала, в частности с получением гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, где указанную обработку проводят при температуре 45-200°C с использованием пара при давлении 0,1-15 бар или газовой смеси, содержащей водяной пар при парциальном давлении 0,1-15 бар; дегидратацию крахмала, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, до содержания влаги 2 мас.% или ниже и термическую обработку крахмала путем нагревания его до температуры 120-190°C с достижением вязкостабильности, охлаждение и необязательно дальнейшую обработку крахмала.

**037606 B1**

**037606 B1**

Изобретение относится к термически ингибированному крахмалу, в частности к термически ингибированному не прежелатинизированному гранулированному крахмалу, и к способу его получения. Изобретение применимо ко всем типам крахмалов, независимо от их происхождения. Конкретно используют не прежелатинизированные гранулированные крахмалы. Как правило, в способе настоящего изобретения можно использовать более низкие исходные значения рН крахмала, а именно не прежелатинизированного гранулированного крахмала и термически ингибированного крахмала, в частности, термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал в соответствии с изобретением достигает вязко-стабильности после более коротковременной термической обработки. Изобретение также относится к термически ингибированному крахмалу, в частности к термически ингибированному не прежелатинизированному гранулированному крахмалу, обладающему улучшенными характеристиками белизны и способному сохранять стабильные характеристики вязкости в условиях кислых и нейтральных значений рН, а также в условиях сдвига, и к его применению в пищевой промышленности.

#### **Уровень техники изобретения**

Крахмал используют для разных пищевых и непищевых применений. Его можно использовать в качестве клеящего вещества, в качестве модификатора вязкости в композициях для нанесения покрытий, улучшителя консистенции в хлебобулочных изделиях, заменителя жира в маргарине и т.д. Применение крахмала в пищевой промышленности широко распространено вследствие не только его калорийности (углеводы), но и его способности служить загустителем или эмульгатором. Однако природные крахмалы требуют предварительной обработки, придающей им необходимые загущающие и подобные свойства *in situ*. Перед добавлением крахмала (например, в композицию для нанесения покрытия) его необходимо высвободить из гранулированной структуры. Это осуществляют путем разжижения (подогревания) крахмала в суспензии. Природный крахмал можно подогревать только при низких уровнях концентрации (<10%), что ограничивает его применение в тех случаях, когда требуется высокое содержание твердых веществ. Другим недостатком крахмала является то, что его вязкость может изменяться при хранении.

Чтобы преодолеть вышеупомянутые проблемы, улучшить положительные свойства и устранить недостатки природного крахмала, его модифицируют. Это можно осуществить с помощью химических, физических, физико-химических или ферментативных способов. Большинство из таких модификаций проводят в суспензии или в полусухих условиях, за исключением ферментативных реакций, которые проводят в растворе (после разжижения).

Крахмалы, модифицированные путем химической сшивки, такой как фосфатная сшивка, обладают необходимыми свойствами *in situ*, такими как сдвигоустойчивость, устойчивость к кислотам и нагреванию. Однако при пищевом применении химическая модификация менее желательна.

Термическое ингибирование, используемое в качестве эквивалента химической сшивке крахмала, позволяет получать продукты с "чистой этикеткой" и имеет преимущество, заключающееся в том, что оно не требует применения химических веществ для сшивания крахмала. Пищевые продукты с "чистой этикеткой" получают без обработки химическими веществами, они не содержат искусственные добавки и химические вещества. Как следствие, список ингредиентов является ясным, простым, понятным и привлекательным для потребителя.

В US 6221420 описан термически ингибированный крахмал, полученный путем ингибирования возврата в природное состояние. Продукт получают дегидратацией крахмала до содержания влаги ниже 1 мас.% при температуре 100-125°C с последующей термообработкой сухого крахмала при температуре около 140°C в псевдооживленном слое. US 2001/0017133 раскрывает аналогичный способ. Эти традиционные способы ингибирования крахмала основаны на убеждении, что присутствие воды во время термообработки является вредным для ингибирования и приводит к получению продукта более низкого качества. Например, в патенте США № 5725676 описано, что нагревание крахмала в присутствии воды может приводить к кислотному гидролизу или деградации крахмала. Гидролиз или деградация могут препятствовать ингибированию или предотвращать ингибирование; следовательно, условия для дегидратации крахмала должны быть выбраны так, чтобы ингибирование было предпочтительным по сравнению с гидролизом или деградацией. Следовательно, в традиционных способах ингибирования крахмала проводят термическую обработку безводного (то есть содержащего <1 мас.% влаги) крахмала в сухих условиях.

В WO 2014/042537 описан способ получения термически ингибированного крахмала, приводящий к получению вязкого крахмального продукта. Щелочной крахмал с исходным рН 9,1-11,2 и содержанием воды 2-22 мас.% относительно сухого крахмала сначала нагревают при 130-190°C, поддерживая содержание воды в крахмале выше 1 мас.% в течение времени и при давлении, достаточных для инициирования ингибирования крахмала с образованием карбоновых кислот до того, как рН упадет ниже 9. После этого нагревание крахмала продолжают при температуре от 140 до 190°C до достижения вязкости, после чего следует охлаждение и, возможно, дальнейшая обработка крахмала. Предпочтительно, по меньшей мере, первую часть термообработки проводят с активным удалением водяного пара.

Однако, хотя традиционные процессы термического ингибирования применимы ко всем типам крахмалов (независимо от их происхождения), требуемые условия сильно различаются для каждого типа крахмала. Например, для ингибирования (воскообразного) картофельного крахмала обычно требуется

сочетание высоких температур, длительного времени реакции и высоких (исходных) значений pH. Это вызывает окрашивание крахмального продукта, и обработанный крахмал имеет более темный цвет, чем необработанный крахмал. Считается, что более темный цвет может быть вызван образованием и наличием обуглившихся частиц, что является следствием использования сочетания высоких температур, длительного времени реакции и высоких (исходных) значений pH для традиционного термического ингибирования.

Кроме того, крахмалы, полученные с использованием условий термического ингибирования, используемых в данной области техники, обычно не проявляют вязкостабильного поведения в кислых условиях и/или в условиях сдвига. Под воздействием кислоты такой крахмал обычно разлагается со временем. Это нежелательно с точки зрения срока годности, качества и внешнего вида продукта, а также его оценки потребителем и т.д. Кроме того, если крахмал, термически ингибированный традиционными способами, нагреть и приложить усилия сдвига, гранулы крахмала могут фрагментироваться, что приводит к снижению вязкости.

Таким образом, существует потребность в создании способов получения термически ингибированных крахмалов, в частности термически ингибированных нежелатинизированных гранулированных крахмалов с улучшенной вязкостью в условиях сдвига (характерных для условий сдвига, присутствующих при обработке пищевых продуктов), а также при кислых и нейтральных значениях pH, позволяющих сохранить повышение вязкости и приемлемое значение белизны. Так, существует потребность в способе, который сопровождается меньшим цветообразованием и, следовательно, в снижении исходных значений pH крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала. Также существует потребность в крахмале, в частности в не прежелатинизированном гранулированном крахмале, который может достичь таких характеристик за более короткое время реакции и позволяет использовать меньше ресурсов (например, энергии для нагревания и времени проведения процесса), следовательно, способ его получения может быть более экономичным. Также существует потребность в вязкостабильном крахмале, в частности в вязкостабильном, не прежелатинизированном гранулированном крахмале с меньшей интенсивностью окраски, который является устойчивым в нейтральной и кислой среде, а также в условиях сдвига.

#### Варианты осуществления

1. Способ получения термически ингибированного крахмала, предпочтительно термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, включающий

(i) получение щелочного крахмала, предпочтительно щелочного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, имеющего pH по меньшей мере 7,2 или по меньшей мере 8;

(ii) гидротермическую обработку крахмала, предпочтительно с получением гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, где указанную гидротермическую обработку проводят при температуре 45-200°C, предпочтительно 100-170°C, с использованием пара при давлении 0,1-15 бар, где

при заданной температуре T давление пара на 0,3 бар выше равновесного давления пара p(e), равно указанному p(e) или ниже указанного p(e); или

при данном давлении пара p температура на 10°C ниже точки конденсации или точки испарения T(e), равна указанной T(e) или выше указанной T(e); или

газовой смеси, содержащей водяной пар при парциальном давлении водяного пара 0,1-15 бар, где при заданной температуре T парциальное давление водяного пара на 0,3 бар выше равновесного парциального давления водяного пара p(e), равно указанному p(e) или ниже указанного p(e); или

при заданном парциальном давлении p водяного пара температура на 10°C ниже точки конденсации или точки испарения T(e), равна указанной точке T(e) или выше точки T(e);

(iii) обезвоживание крахмала, предпочтительно гидротермически обработанного, не прежелатинизированного гранулированного крахмала с содержанием влаги 2 мас.% или ниже, и термическую обработку крахмала путем нагревания его до температуры 120-190°C с целью достижения вязкостабильности;

(iv) охлаждение и необязательно дальнейшую обработку крахмала.

2. Способ по варианту осуществления 1, где крахмал, предпочтительно гидротермически обработанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, полученный на стадии (ii), дегидратируют до содержания влаги 1,5 мас.% или ниже, более предпочтительно 1 мас.% или ниже.

3. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, где щелочной крахмал, предпочтительно щелочной не прежелатинизированный гранулированный крахмал, полученный на стадии (i), имеет pH по меньшей мере 7,5, предпочтительно по меньшей мере 8 или pH 8-11, предпочтительно 8,5-10,5.

4. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, где крахмал, подвергнутый гидротермической обработке, имеет исходное содержание влаги 30 мас.% или ниже, предпочтительно 25 мас.% или ниже, более предпочтительно более 2 мас.%.

5. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, где гидротермическую обработку проводят при температуре 80-170°C, более предпочтительно 100-150°C, наиболее предпочтительно

110-140°C, или при температуре 100-160°C, более предпочтительно 105-155°C, наиболее предпочтительно 110-150°C.

6. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, где гидротермическая обработка включает давление пара или парциальное давление водяного пара  $p$  0,3-10 бар, предпочтительно 0,5-7 бар, более предпочтительно 1-5 бар.

7. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, где гидротермическую обработку проводят в течение по меньшей мере 5 мин, предпочтительно 5-180 мин, или по меньшей мере 15 мин, предпочтительно 15-180 мин.

8. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, в котором гидротермическую обработку проводят с использованием перегретого или насыщенного пара.

9. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, где термическую обработку (iii) проводят при температуре 130-190°C, предпочтительно 140-185°C, в течение периода 1-4 ч, предпочтительно 1-3 ч.

10. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, где крахмал, предпочтительно не прежелатинизированный гранулированный крахмал, представляет собой крахмал, предпочтительно не прежелатинизированный гранулированный крахмал, или крахмалосодержащий продукт, предпочтительно не прежелатинизированный гранулированный крахмалосодержащий продукт, где крахмал, предпочтительно не прежелатинизированный гранулированный крахмал, предпочтительно представляет собой маисовый или кукурузный крахмал, рисовый крахмал, пшеничный крахмал, крахмал из тапиоки и/или картофельный крахмал, более предпочтительно, не прежелатинизированный гранулированный крахмал представляет собой корневой и/или клубневой крахмал, предпочтительно крахмал воскового корня и/или воскового клубня, более предпочтительно крахмал представляет собой картофельный крахмал и/или крахмал тапиоки, еще более предпочтительно крахмал представляет собой крахмал воскового картофеля и/или крахмал восковой тапиоки, еще более предпочтительно крахмал представляет собой картофельный крахмал, наиболее предпочтительно крахмал представляет собой крахмал воскового картофеля.

11. Термически ингибированный крахмал, предпочтительно термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, полученный по способу, описанному в любом из предшествующих вариантов осуществления.

12. Термически ингибированный крахмал, предпочтительно термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал согласно варианту осуществления 11, обладающий вязкостабильностью при pH 2,5-7,5.

13. Термически ингибированный крахмал, предпочтительно термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал по любому из вариантов осуществления 11-12, характеризующийся значением белизны L, составляющим по меньшей мере 80, предпочтительно по меньшей мере 85, более предпочтительно по меньшей мере 90 в соответствии со шкалой международной комиссии l'Eclairage (CIE).

14. Применение термически ингибированного крахмала, предпочтительно термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала по любому из воплощений 11-13, в пищевом продукте.

### Описание изобретения

Обнаружено, что способ получения термически ингибированного крахмала, в частности термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, с использованием крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, с исходным щелочным pH, можно улучшить с точки зрения времени реакции и достижения белизны, вязкости и вязкостабильности (при кислых и нейтральных значениях pH, а также в условиях сдвига) продукта, подвергая крахмал, в частности, не прежелатинизированный гранулированный крахмал, гидротермической обработке, в частности, с получением гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала до термической обработки крахмала. После термической обработки крахмал охлаждают и при необходимости дополнительно обрабатывают. Способ согласно изобретению позволяет использовать крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, с более низкими щелочными исходными значениями pH, что приводит к уменьшению окрашивания конечного продукта крахмала, в частности конечного продукта не прежелатинизированного гранулированного крахмала. Таким образом, указанный способ не только приводит к улучшению качества продукта, тот факт, что крахмал, в частности, не прежелатинизированный гранулированный крахмал, окрашивается в меньшей степени, также означает, что требуется меньше обработки (менее экстенсивная обработка), предпочтительно меньше стадий извлечения (менее экстенсивные стадии извлечения), более предпочтительно извлечение крахмала не требуется. В настоящем способе используют меньше стадий промывания (менее экстенсивные стадии промывания), предпочтительно промывание продукта не требуется.

Не желая быть связанными с какой-либо теорией, авторы изобретения полагают, что гидротермическая обработка, в частности для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного

гранулированного крахмала, позволяет контролировать уровень влажности крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, во время инициации и исходных стадий ингибирования, поскольку она создает влажную среду для крахмала, в которой наступает химическое равновесие между содержанием воды в крахмале и в окружающей среде. Авторы изобретения полагают, что контролирование содержания влаги в крахмале, в частности в не прежелатинизированном гранулированном крахмале, во время инициации и на исходных стадиях ингибирования играет важную роль в достижении желаемой белизны и вязкостабильности продукта. Кроме того, авторы изобретения обнаружили, что стадия гидротермической обработки, в частности, приводящая к получению гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, позволяет использовать такие более низкие щелочные исходные значения pH крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, и, следовательно, указанная стадия гидротермической обработки вносит важный вклад в улучшение белизны. Во время и/или после гидротермической обработки степень кристалличности крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, уменьшается по сравнению со степенью кристалличности природного крахмала. Считается, что указанное уменьшение степени кристалличности повышает эффективность основания в механизме ингибирования, что позволяет использовать его в меньшем количестве, и, следовательно, достичь лучшего контроля условий процесса и снизить цветообразование. Подробное описание можно найти в примерах 4 и 6.

Крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, более конкретно гидротермически обработанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, подвергают дегидратации до практически безводного состояния (то есть до содержания влаги 2 мас.% или ниже, предпочтительно менее 1,5 мас.%), предпочтительно до безводного состояния (то есть до содержания влаги 1 мас.% или ниже), и затем крахмал предпочтительно подвергают термической обработке при температуре, например, 120-190°C, чтобы продолжить ингибирование крахмала и достичь вязкостабильности. Такая термическая обработка соответствует обычному процессу ингибирования, хотя предшествующая гидротермическая обработка, в частности приводящая к получению гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, позволяет использовать экономически выгодные более низкие значения температуры и более короткие периоды времени, дает меньшую нагрузку на ингибированный крахмал, в частности ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал. Время реакции термической обработки, необходимое для достижения вязкостабильности, можно уменьшить, например, на 1 ч. Считается, что процесс ингибирования происходит путем образования поперечных связей в молекулах крахмала.

В способе согласно изобретению поперечную сшивку крахмала осуществляют термической обработкой. Нет никакой необходимости использовать химические сшивающие средства или другие химические добавки, такие как поверхностно-активные вещества, что позволяет получить продукт с "чистой этикеткой", а также делает процесс экологически чистым. В качестве продукта получают вязкий крахмал, в частности вязкий не прежелатинизированный гранулированный крахмал, например, пригодный для применения в качестве загустителя или эмульгатора. Особое преимущество вязкого крахмала, в частности вязкого нежелатинизированного гранулированного крахмала, согласно изобретению состоит в том, что он обладает вязкостью в условиях сдвига, которые могут быть применены к пищевым продуктам, а также в условиях pH, которые обычно присутствуют в пищевых продуктах, то есть при кислых и нейтральных значениях pH. Это позволяет расширить диапазон пищевых применений, в которых можно использовать вязкостабильный крахмал, в частности вязкостабильный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, с включением в него, например, применение в кислых пищевых продуктах, таких как супы или соусы. Указанный способ также позволяет повысить срок годности, стабильность, качество, внешний вид и оценку клиентов.

Другое конкретное преимущество способа согласно изобретению состоит в том, что он позволяет получить крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, с гораздо меньшей степенью окрашивания. Окрашивание ингибированного крахмала, особенно ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, является нежелательным, поскольку оно может также вызвать окрашивание пищевого продукта, в котором он применяется. Следовательно, вязкостабильный крахмал, в частности вязкостабильный не прежелатинизированный гранулированный крахмал согласно изобретению, как правило, также имеет желательный белый цвет, что отражается в высокой степени белизны.

Другое преимущество способа согласно изобретению заключается в том, что способ можно проводить на относительно простом оборудовании, не требующем псевдооживленных слоев и т.п.

Таким образом, изобретение относится к способу получения термически ингибированного крахмала, в частности термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, включающему

(i) получение щелочного крахмала, в частности щелочного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, имеющего pH по меньшей мере 7,2;

(ii) гидротермическую обработку крахмала, в частности с получением гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, причем указанную гидротермическую

обработку проводят при температуре 45-200°C с использованием пара при давлении 0,1-15 бар, где при заданной температуре  $T$  давление пара на 0,3 бар выше равновесного давления пара  $p(e)$ , равно указанному  $p(e)$  или ниже указанного  $p(e)$ ; или при данном давлении пара  $p$  температура на 10°C ниже точки конденсации или точки испарения  $T(e)$ , равна  $T(e)$  или выше  $T(e)$ ; или газовой смеси, содержащей водяной пар с парциальным давлением 0,1-15 бар, где при заданной температуре  $T$  парциальное давление водяного пара на 0,3 бар выше равновесного парциального давления водяного пара  $p(e)$ , равно указанному  $p(e)$  или ниже указанного  $p(e)$ ; или при заданном парциальном давлении водяного пара  $p$  температура на 10°C ниже точки конденсации или точки испарения  $T(e)$ , равна указанной  $T(e)$  или выше указанной  $T(e)$ ; или (iii) дегидратацию крахмала, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала с содержанием влаги 2 мас.% или ниже, и термическую обработку крахмала путем нагревания крахмала до температуры 120-190°C до достижения вязкостабильности; (iv) охлаждение и необязательно дальнейшую обработку крахмала.

Другими словами, при гидротермической обработке (ii), специально проводимой для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала для пара с давлением 0,1-15 бар при заданной температуре  $T$  давление пара на 0,3 бар выше или ниже равновесного давления пара  $p(e)$ ; или при данном давлении пара  $p$  температура на 10°C ниже или выше точки конденсации или точки испарения  $T(e)$ ; или для газовой смеси, содержащей водяной пар с парциальным давлением 0,1-15 бар, при заданной температуре  $T$  парциальное давление водяного пара на 0,3 бар выше или ниже равновесного парциального давления водяного пара  $p(e)$ ; или при заданном парциальном давлении водяного пара  $p$  температура на 10°C ниже или выше точки конденсации или точки испарения  $T(e)$ .

В одном варианте осуществления дегидратации, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, и термическую обработку (iii) проводят последовательно, что означает, что крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, более конкретно гидротермически обработанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, сначала обезвоживают до содержания влаги 2 мас.% или ниже и затем подвергают указанной термической обработке. Например, дегидратацию, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, и термическую обработку можно проводить в разных системах или реакторах, или дегидратацию, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, и термическую обработку можно проводить разными способами. В другом варианте осуществления дегидратацию, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, и термическую обработку объединяют. Например, дегидратацию, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, и термическую обработку можно проводить в одной и той же системе или реакторе, или дегидратацию, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, можно проводить с использованием процессов термической обработки, таких как нагревание.

Крахмал, полученный и/или используемый в способе согласно изобретению, в частности, представляет собой не прежелатинизированный гранулированный крахмал. Иначе говоря, способ согласно изобретению предпочтительно не позволяет получать, и/или в способе согласно изобретению не используют прежелатинизированные или желатинизированные не гранулированные крахмалы. Природные крахмальные гранулы обычно характеризуются двойным лучепреломлением или типичным мальтийским крестом при просмотре в поляризованном свете. Это свойство обусловлено тем, что молекулы крахмала радиально ориентированы внутри гранулы. Когда крахмал нагревают в воде, двойное лучепреломление или мальтийский поперечный рисунок в поляризованном свете могут утрачиваться, что может быть связано с нарушением гранулярной структуры крахмала и образованием не гранулярного крахмала. Это называется желатинизацией крахмала. Под прежелатинизированным или желатинизированным крахмалом в контексте изобретения предпочтительно подразумевают крахмал, утративший по меньшей мере 70%, предпочтительно по меньшей мере 80%, более предпочтительно по меньшей мере 90%, наиболее предпочтительно практически 100% двойного лучепреломления и/или гранулированной структуры, в частности крахмал, который больше не характеризуется гранулированной структурой и/или двойным лучепреломлением или мальтийским крестом при облучении поляризованным светом, предпочтительно после обработки крахмала, более предпочтительно после нагревания крахмала, более предпочтительно после нагревания крахмала в присутствии воды, особенно более 5 мас.%, более конкретно более 2 мас.%, наиболее конкретно более 1 мас.% воды, наиболее предпочтительно после гидротермической обработки и/или термической (ингибирующей) обработки крахмала. Не прежелатинизированный крахмал в контек-

сте изобретения предпочтительно означает, что крахмал утратил менее 30%, предпочтительно менее 20%, более предпочтительно менее 10%, еще более предпочтительно менее 5%, еще более предпочтительно менее чем 1%, наиболее предпочтительно по существу 0% двойного лучепреломления и/или гранулярной структуры, в частности, что крахмал по существу по-прежнему характеризуется гранулярной структурой и/или двойным лучепреломлением или мальтийским крестом при облучении поляризованным светом, предпочтительно после обработки крахмала, более предпочтительно после нагревания крахмала, более предпочтительно после нагревания крахмала в присутствии воды, в частности более 5 мас.%, более конкретно более 2 мас.%, наиболее конкретно более 1 мас.% воды, наиболее предпочтительно после гидротермической обработки и/или термической (ингибирование) обработки крахмала. Предпочтительно во время указанной обработки, указанного нагревания, указанной гидротермической обработки и/или указанной термической (ингибирующей) обработки крахмала не используют растворитель, в частности никакой другой растворитель, кроме воды, предпочтительно в указанном процессе, указанном нагревании, указанной гидротермической обработке и/или указанной термической (ингибирующей) обработке крахмала не используют спирт или спиртовую среду. Степень гранулярной структуры крахмала, и/или двойного лучепреломления, или мальтийского креста может определить специалист в данной области техники с использованием широко известных в технике методов, таких как освещение поляризованным светом и наблюдение под (световым) микроскопом. Крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, используемый в способе согласно изобретению, может представлять собой крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, или продукт, содержащий крахмал, в частности продукт, содержащий не прежелатинизированный гранулированный крахмал, такой как мука, предпочтительно содержащая 0,1-100 мас.%, предпочтительно 1-90 мас.%, предпочтительно 5-80 мас.%, предпочтительно 10-70 мас.% крахмала по отношению к общей массе продукта. Если не указано иное, мас.%, используемые в описании и формуле изобретения, рассчитывают относительно сухого крахмала.

Крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, может содержать по меньшей мере, например, 70% (мас./мас.) амилопектина. Крахмал или крахмал, содержащийся в продукте, содержащем крахмал, может представлять собой крахмал любого распространенного типа, в частности любой распространенный тип не прежелатинизированного гранулированного крахмала, или сочетания крахмалов, в частности, сочетания не прежелатинизированных гранулированных крахмалов. Указанный крахмал может представлять собой природный крахмал и/или его производные, в частности не прежелатинизированный гранулированный природный крахмал и/или его производные. Указанный крахмал, в частности, указанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, может быть получен подходящим способом из корней, клубней, сердцевин, зерна и/или бобов. Бобы получают из гороха, фасоли и чечевицы. Указанный крахмал, в частности указанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, также можно выделить из других растений. Указанный крахмал, в частности указанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, можно, например, получить из маиса или кукурузы, ржи, ячменя, сорго, пшеницы, риса, тритикале, проса, тапиоки, корня стрелы, канны, банана, картофеля, сладкого картофеля, сердцевины, например, саго и/или бобов, таких как бобы фасоли, гороха и чечевицы. В контексте настоящего изобретения под (не прежелатинизированным, гранулированным) картофельным крахмалом предпочтительно понимают (не прежелатинизированный, гранулированный) крахмал, полученный не из сладкого картофеля. В дополнительном варианте осуществления изобретения используют так называемые воскообразные крахмалы, в частности не прежелатинизированные гранулированные воскообразные крахмалы. Эти крахмалы содержат более 93 мас.% амилопектина. Воскообразные крахмалы, в частности не прежелатинизированные гранулированные воскообразные крахмалы, которые можно использовать в изобретении, представляют собой крахмал восковой кукурузы, крахмал восковой пшеницы, крахмал воскового ячменя, крахмал воскового сорго, крахмал воскового риса, крахмал воскового картофеля и/или крахмал восковой тапиоки. Предпочтительно крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, представляет собой маисовый или кукурузный крахмал, рисовый крахмал, пшеничный крахмал, крахмал из тапиоки и/или картофельный крахмал, более предпочтительно крахмал представляет собой картофельный крахмал и/или крахмал из тапиоки, еще более предпочтительно крахмал представляет собой крахмал из воскового картофеля и/или крахмал из восковой тапиоки, еще более предпочтительно крахмал представляет собой картофельный крахмал, наиболее предпочтительно крахмал представляет собой крахмал из воскового картофеля. В предпочтительном варианте осуществления крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, представляет собой крахмал, полученный из корней и/или клубней, предпочтительно крахмал, полученный из воскового корня и/или из восковых клубней, более предпочтительно крахмал представляет собой картофельный крахмал и/или крахмал из тапиоки, еще более предпочтительно крахмал представляет собой крахмал из воскового картофеля и/или крахмал из восковой тапиоки, еще более предпочтительно крахмал представляет собой картофельный крахмал, наиболее предпочтительно крахмал воскового картофеля. При использовании традиционного способа термического ингибирования крахмала, например, описанного в US 6221420 и US 2001/0017133, а также усовершенствованного способа, описанного в WO2014/042537, как правило, очень трудно достичь вязкостойкости крахмалов, в частности, не прежелатинизированных гранулированных крахмалов, представляющих собой крахмалы (восковых)

корней и/или (восковых) клубней, особенно крахмала (воскового) картофеля и/или (восковой) тапиоки, более конкретно картофельного крахмала, более предпочтительно крахмала воскового картофеля. В WO 2014/042537 описаны эксперименты, демонстрирующие вязкостабильность крахмала воскового картофеля при высоких исходных значениях pH, длительном времени термической обработки при высокой температуре. Однако способ согласно настоящему изобретению позволяет достичь вязкостабильности, в частности, крахмалов, в частности не прежелатинизированных гранулированных крахмалов, представляющих собой крахмалы (восковых) корней и/или (восковых) клубней, особенно крахмала (воскового) картофеля и/или (восковой) тапиоки, в частности картофельного крахмала, в особенности крахмала воскового картофеля, при более низких исходных значениях pH и более коротком времени термической обработки.

Крахмалы альтернативно классифицируют по гранулярной структуре. Молекулы амилозы и амилопектина расположены в гранулах крахмала, которые представляют собой сложные структуры, состоящие из кристаллических и аморфных участков. Молекулы амилопектина находятся в виде двойных спиралей, некоторые из которых образуют кристаллические пластинки или кристаллиты. Эти кристаллиты упакованы в полиморфные структуры или кристаллические формы с трехмерным расположением кристаллитов в гранулах крахмала. Что касается гранул крахмала, то в данной области известна кристалличность типа А, В и С. Крахмалы с кристалличностью типа А обычно включают в себя зерновые крахмалы, такие как рисовый, ржаной, маисовый или кукурузный и пшеничный крахмалы, а также крахмал из сладкого картофеля. Крахмалы с кристалличностью типа В обычно включают крахмалы корнеплодов и/или клубней, а также крахмалы с высоким содержанием амилозы. Примерами крахмалов с кристалличностью типа В являются крахмал канны и картофельный крахмал. В контексте изобретения картофельный крахмал предпочтительно понимают как крахмал не сладкого картофеля. Крахмалы с кристалличностью типа С обычно включают крахмал саго, крахмал стреловидного корня и крахмал бобов, таких как горох, фасоль и/или чечевица. Также существуют смеси кристалличности типов А, В и/или С. Крахмал тапиоки, например, характеризуется смесью кристалличностей типов А и С. Кристалличности типа А и В отличаются геометрией отдельных элементарных ячеек, плотностью упаковки двойных спиралей и количеством связанной воды в кристаллической структуре: структура А обычно является более плотной и связывает меньше воды, чем структура В (например, 36 молекул воды может присутствовать в ячейке структуры типа В и 8 в ячейке структуры типа А). С представляет собой смесь полиморфных модификаций А и В. Крахмалы с кристалличностью типа А, В и С обычно отличают друг от друга с помощью методов, широко известных в данной области, таких как, например, дифракция рентгеновских лучей (XRD). Крахмалы с кристалличностью типа А, В и С дают разные картины на рентгеновских дифрактограммах, с помощью которых их можно отличить друг от друга.

Согласно изобретению используют крахмалы, в частности не прежелатинизированные гранулированные крахмалы с кристалличностью типа А, В и/или С или их смеси, предпочтительно крахмалы с кристалличностью В и/или С, их смеси, и/или крахмалы со смесью кристалличностей А и С, более предпочтительно крахмалы с кристалличностью В и/или С, и/или их смеси, наиболее предпочтительно крахмалы с кристалличностью В. В одном варианте осуществления используют крахмалы, в частности не прежелатинизированные гранулированные крахмалы, с кристалличностью В и/или со смесью кристалличностей А и С. Другими словами, в варианте осуществления изобретения крахмалы, в частности не прежелатинизированные гранулированные крахмалы с кристалличностью типа А, не используют, предпочтительно не используют крахмалы с кристалличностью типа А и/или С.

Соответственно щелочной крахмал, в частности щелочной не прежелатинизированный гранулированный крахмал, полученный на стадии (i), имеет pH, составляющий по меньшей мере 7,2, предпочтительно по меньшей мере 7,5, предпочтительно по меньшей мере 8, предпочтительно 8-11,5, предпочтительно 8-11, предпочтительно 8,5-10,5, еще более предпочтительно 8,5-10, наиболее предпочтительно 9-10. В частности, указанный pH ниже чем 1,5, в частности ниже чем 11. При таких относительно низких щелочных исходных значениях pH достигают меньшего окрашивания полученного крахмального продукта, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмального продукта.

Щелочной крахмал, в частности щелочной не желатинизированный гранулированный крахмал, полученный на стадии

(i), предпочтительно имеет исходное содержание влаги 45 мас.% или ниже, предпочтительно 40 мас.% или ниже, предпочтительно 35 мас.% или ниже, предпочтительно 30 мас.% или ниже, предпочтительно 25 мас.% или ниже, предпочтительно 20 мас.% или ниже, более предпочтительно 15 мас.% или ниже, предпочтительно 10 мас.% или ниже. Предпочтительно, чтобы указанное исходное содержание влаги составляло более 2 мас.%, более предпочтительно более 3 мас.%, еще более предпочтительно более 5 мас.%. В частности, указанное исходное содержание влаги составляет 2,1-45 мас.%, предпочтительно 2,1-40 мас.%, предпочтительно 2,1-35 мас.%, предпочтительно 2,1-30 мас.%, предпочтительно 2,5-25 мас.%, предпочтительно 3-20 мас.%, более предпочтительно 4-15 мас.%, предпочтительно 5-10 мас.%. В частности, указанный щелочной крахмал, в частности указанный щелочной не прежелатинизированный гранулированный крахмал, полученный на стадии (i), подвергают гидротермической обработке на стадии

(ii), в частности с получением гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала.

Важной особенностью способа согласно изобретению является гидротермическая обработка на стадии (ii), в частности, приводящая к получению гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, паром или газовой смесью, содержащей водяной пар, как определено ниже. Гидротермическую обработку проводят при температуре 45-200°C, предпочтительно 50-195°C, предпочтительно 60-190°C, предпочтительно 65-185°C, предпочтительно 70-180°C, предпочтительно 75-175°C, предпочтительно 80-170°C, более предпочтительно 85-160°C, еще более предпочтительно 90-160°C, предпочтительно 95-155°C, предпочтительно 100-150°C, предпочтительно 105-145°C и наиболее предпочтительно 110-140°C. В одном варианте осуществления гидротермическую обработку проводят при температуре 80-180°C, предпочтительно 90-170°C, предпочтительно 100-170°C, более предпочтительно 100-160°C, более предпочтительно 105-155°C, еще более предпочтительно 110-150°C, еще более предпочтительно 115-145°C, наиболее предпочтительно 120-140°C. В одном варианте осуществления гидротермическую обработку проводят при температуре 115-160°C, предпочтительно 115-155°C, более предпочтительно 120-155°C, еще более предпочтительно 120-150°C, наиболее предпочтительно 120-145°C.

Если не указано иное, значения давления, упомянутые в описании и формуле изобретения, представляют собой значения абсолютного давления (то есть нулевые относительно идеального вакуума), измеренные в барах. В варианте осуществления с использованием пара гидротермическую обработку проводят при давлении пара  $p$ ; в варианте осуществления с использованием газовой смеси, содержащей водяной пар, гидротермическую обработку проводят при парциальном давлении водяного пара  $p$ . Таким образом, гидротермическую обработку проводят при давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$  0,1-15 бар, предпочтительно 0,1-12 бар, предпочтительно 0,1-1 бар, предпочтительно 0,1-10 бар, предпочтительно 0,2-9 бар, предпочтительно 0,3-8 бар, предпочтительно 0,4-7 бар, предпочтительно 0,5-6 бар, предпочтительно 0,6-5 бар, предпочтительно 0,7-4,5 бар, предпочтительно 0,8-4 бар, предпочтительно 0,9-4 бар, предпочтительно 1-4 бар, предпочтительно 1,1-4 бар, предпочтительно 1,2-4 бар, предпочтительно 1,3-4 бар, предпочтительно 1,4-4 бар, наиболее предпочтительно 1,5-4 бар. В одном варианте осуществления гидротермическую обработку, следовательно, проводят при давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$  1 бар или выше, предпочтительно 1-10 бар, более предпочтительно 1-7 бар, более предпочтительно 1-5 бар, более предпочтительно 1-3 бар, наиболее предпочтительно 1-2 бара.

Гидротермическую обработку, в частности, используемую для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, можно проводить в общей сложности в течение по меньшей мере 5 мин, предпочтительно по меньшей мере 10 мин, предпочтительно по меньшей мере 15 мин, предпочтительно по меньшей мере 20 мин, предпочтительно по меньшей мере 25 мин, предпочтительно по меньшей мере 30 мин, предпочтительно 5-240 мин, предпочтительно 10-240 мин, предпочтительно 15-240 мин, предпочтительно 5-180 мин, предпочтительно 10-180 мин, предпочтительно 15-180 мин, предпочтительно 20-180 мин, более предпочтительно 20-150 мин, более предпочтительно 20-120 мин, более предпочтительно 25-90 мин, наиболее предпочтительно 30-60 мин. В одном варианте осуществления температура и/или давление, применяемые при гидротермической обработке, в частности, для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, варьируют, но в пределах диапазонов изобретения.

Гидротермическую обработку, в частности, используемую для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, можно проводить с использованием пара или газовой смеси, содержащей водяной пар, причем водяной пар предпочтительно составляет 15-100 об.% газовой смеси, более предпочтительно 20-90 об.%, предпочтительно 25-80 об.%, предпочтительно 30-70 об.%, предпочтительно 30-60 об.%, предпочтительно 35-50 об.%. Далее термин "пар" используют для обозначения как "пара", так и "водяного пара", содержащегося в газовой смеси. Пар может представлять собой перегретый пар или насыщенный пар, более предпочтительно пар является насыщенным. В данном контексте насыщенный пар представляет собой состояние, в котором сосуществуют пар (газ) и нагретая вода (жидкость). Насыщенный пар присутствует в точке испарения (также называемой точкой кипения) или точке конденсации воды,  $T(e)$ . Указанная температура  $T(e)$ , при которой происходит насыщение водяного пара, зависит от давления подаваемого пара  $p$ , или, в случае газовой смеси, от парциального давления водяного пара  $p$ . Таким образом, вариант осуществления изобретения включает гидротермическую обработку (ii), в частности используемую для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, при таком сочетании температуры и давления, которое приводит к образованию насыщенного пара. Для данной температуры  $T$  специалист может найти в приведенной ниже "таблице пара" соответствующее значение давления пара  $p$  или, в случае газовой смеси, парциального давления водяного пара  $p$ , позволяющее получить насыщенный пар. Такое соответствующее давление называется давлением насыщенного или равновесного пара  $p(e)$  или парциальным давлением насыщенного или равновесного водяного пара  $p(e)$  соответственно.

Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления способа согласно изобретению при заданной температуре  $T$  гидротермическую обработку, в частности, используемую для получения гидро-

термически обработанного нежелатинизированного гранулированного крахмала, проводят с использованием пара или газовой смеси, содержащей пары воды при  $p(e)$  или при давлении, отличие которого от  $p(e)$  находится в пределах 0,3 бар, предпочтительно при  $p(e)$  или при давлении, отличие которого от  $p(e)$  находится в пределах 0,2 бар, более предпочтительно при  $p(e)$  или при давлении, отличие которого от  $p(e)$  находится в пределах 0,1 бар, наиболее предпочтительно при  $p(e)$ . Или, другими словами, при заданном давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$  гидротермическую обработку, в частности, используемую для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, проводят при температуре  $T(e)$  или при температуре, отклонение которой от  $T(e)$  находится в пределах  $10^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно при  $T(e)$  или при температуре, отклонение которой от  $T(e)$  находится в пределах  $5^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно при  $T(e)$  или при температуре, отклонение которой от  $T(e)$  находится в пределах  $2^{\circ}\text{C}$ , еще более предпочтительно при  $T(e)$  или при температуре, отклонение которой от  $T(e)$  находится в пределах  $1^{\circ}\text{C}$ , наиболее предпочтительно при температуре точки конденсации или точки испарения  $T(e)$ .

Соответственно в одном варианте осуществления гидротермическую обработку можно проводить при давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$  10,3 бар или ниже, предпочтительно 10,2 бар или ниже, более предпочтительно 10,1 бар или ниже, еще более предпочтительно 10 бар или ниже. В одном варианте осуществления гидротермическую обработку можно проводить при давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$  7,3 бар или ниже, предпочтительно 7,2 бар или ниже, более предпочтительно 7,1 бар или ниже, еще более предпочтительно 7 бар или ниже. В одном варианте осуществления гидротермическую обработку можно проводить при давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$  5,3 бар или ниже, предпочтительно 5,2 бар или ниже, более предпочтительно 5,1 бар или ниже, еще более предпочтительно 5 бар или ниже. В одном варианте осуществления гидротермическую обработку можно проводить при давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$  4,3 бар или ниже, предпочтительно 4,2 бар или ниже, более предпочтительно 4,1 бар или ниже, еще более предпочтительно 4 бар или ниже. В одном варианте осуществления гидротермическую обработку можно проводить при давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$  1,7 бар или выше, предпочтительно 1,8 бар или выше, более предпочтительно 1,9 бар или выше, еще более предпочтительно 2 бар или выше. В одном варианте осуществления гидротермическую обработку можно проводить при давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$  0,7 бар или выше, предпочтительно 0,8 бар или выше, более предпочтительно 0,9 бар или выше, еще более предпочтительно 1 бар или выше.

В частности, гидротермическую обработку можно проводить при давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$  в диапазоне, включающем любое сочетание вышеуказанных значений нижнего и верхнего пределов.

Соответственно в варианте осуществления гидротермическую обработку можно проводить при температуре в диапазоне, включающем любое сочетание значений нижнего предела  $99,6^{\circ}\text{C}$  или  $120,2^{\circ}\text{C}$  и верхнего предела  $143,6^{\circ}\text{C}$ ,  $151,8^{\circ}\text{C}$ ,  $165,0^{\circ}\text{C}$  или  $179,9^{\circ}\text{C}$ .

В одном варианте осуществления гидротермическую обработку, в частности используемую для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, проводят при температуре  $70\text{--}200^{\circ}\text{C}$ , что в соответствии с приведенной ниже таблицей пара означает, что  $p(e)$  предпочтительно составляет 0,3-15 бар. В другом варианте осуществления гидротермическую обработку, в частности используемую для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, проводят при давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$  0,1-15 бар, что в соответствии с приведенной ниже таблицей пара означает, что  $T(e)$  предпочтительно составляет  $45,8\text{--}198,3^{\circ}\text{C}$ . Все значения температуры  $T(e)$ , давления пара или парциального давления водяного пара  $p(e)$  и их сочетания, приведенные в таблице ниже, являются вариантами осуществления изобретения.

ТАБЛИЦА ПАРА	
Температура точки конденсации или точки испарения $T(e)$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Давление насыщенного или равновесного пара или парциальное давление водяного пара $p(e)$ (бар)
7,0	0,01
17,5	0,02
24,1	0,03
29,0	0,04
32,9	0,05
39,0	0,07
45,8	0,1

60,1	0,2
69,1	0,3
75,9	0,4
81,4	0,5
90,0	0,7
99,6	1
120,2	2
133,5	3
143,6	4
151,8	5
165,0	7
179,9	10
198,3	15
212,4	20
223,9	25
233,8	30
242,5	35
250,3	40

Таким образом, насыщенный пар представляет собой пар, который не нагревают выше точки испарения или точки кипения  $T(e)$  при давлении  $p(e)$ . В контексте изобретения содержание воды в используемом паре или в используемой газовой смеси составляет 1-100 мас.%, предпочтительно 5-99 мас.%, предпочтительно 10-95 мас.%, предпочтительно 15-90 мас.%, предпочтительно менее чем 80 мас.%, более предпочтительно менее 70 мас.% по отношению к общей массе пара или газовой смеси.

Если насыщенный пар с температурой точки испарения  $T(e)$  и давлением  $p(e)$  дополнительно нагревают, поддерживая давление постоянным, он становится перегретым паром. Это сухой пар с температурой  $T$ , превышающей точку испарения или точку конденсации  $T(e)$ , связанную с используемым давлением пара или парциальным давлением водяного пара  $p$ . Способом получения перегретого пара является нагревание выше пределов точки испарения  $T(e)$  при используемом постоянном давлении пара или постоянном парциальном давлении водяного пара  $p$ , или снижение давления пара или парциального давления водяного пара ниже  $p(e)$  при используемой постоянной температуре  $T$ . Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления способа согласно изобретению при заданной температуре  $T$  гидротермическую обработку, в частности используемую для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, проводят с использованием пара или газовой смеси, содержащей водяной пар, при давлении ниже  $p(e)$ . Или другими словами, при данном давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$  гидротермическую обработку, в частности используемую для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, проводят при температуре выше  $T(e)$ .

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения гидротермическую обработку, в частности используемую для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, проводят при давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$  в диапазоне 0,1-15 бар, при этом температура гидротермической обработки  $T$  превышает соответствующую  $T(e)$  (согласно таблице паров). В другом варианте осуществления настоящего изобретения гидротермическую обработку, в частности используемую для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, проводят при температуре 70-200°C, при этом давление пара или парциальное давление водяного пара  $p$  ниже соответствующего  $p(e)$  (снова см. таблицу пара).

В одном варианте осуществления способа согласно изобретению гидротермическая обработка (ii), в частности используемая для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, предпочтительно включает в пределах указанных выше диапазонов значений температуры и давления сочетание  $T$  и  $p$  в соответствии с экспериментальной корреляцией Гоффа-Гратча:

$$\begin{aligned} \log e^* = & -7.90298(T_{st}/T - 1) + 5.02808 \log(T_{st}/T) \\ & - 1.3816 \times 10^{-7} (10^{11.344(1-T/T_{st})} - 1) \\ & + 8.1328 \times 10^{-3} (10^{-3.49149(T_{st}/T-1)} - 1) + \log e_{st}^* \end{aligned}$$

где

$\log$  обозначает логарифм с основанием 10;

$e^*$  обозначает давление насыщенного водяного пара (гПа);

$T$  обозначает абсолютную температуру воздуха в К;

$T_{st}$  обозначает температуру точки парообразования (то есть температуру кипения при 1 атм=1 бар) (373,15 К);

$e^*_{st}$  обозначает  $e^*$  при давлении парообразования (1 атм=1 бар=1013,25 гПа).

Предпочтительно при заданной  $T$   $p$  на 0,3 бар, предпочтительно на 0,2 бар, более предпочтительно на 0,1 бар выше или ниже давления, соответствующего заданной температуре согласно экспериментальной корреляции Гоффа-Гратча, или равно этому давлению; или при заданном  $p$   $T$  на 10°C, предпочтительно на 5°C, более предпочтительно на 2°C ниже или выше температуры, соответствующей заданному давлению согласно экспериментальной корреляции Гоффа-Гратча, или равна этой температуре. Более предпочтительно при заданной  $T$   $p$  равно значению, соответствующему экспериментальной корреляции Гоффа-Гратча, или отклоняется от него не более чем на 0,3 бар, предпочтительно не более чем на 0,2 бар, более предпочтительно не более чем на 0,1 бар; или при заданном  $p$   $T$  равна значению, соответствующему экспериментальной корреляции Гоффа-Гратча, или отклоняется от него не более чем на 10°C, предпочтительно не более чем на 5°C, более предпочтительно не более чем на 2°C.

В способе согласно изобретению гидротермическая обработка (ii), в частности используемая для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, более предпочтительно включает применение сочетания  $T$  и  $p$  в указанных выше пределах значений температуры и давления согласно изобретению, с учетом того, что

при заданной температуре  $T$ ,  $p$  (в барах) отклоняется не более чем на 0,3 бар, предпочтительно не более чем на 0,2 бар, более предпочтительно не более чем на 0,1 бар от

$$p \text{ (в барах)} = 1,35 \times 10^{-33} ([\text{температура (в } ^\circ\text{C)} + 273,15])^{12,766} \text{ или}$$

при заданном давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$   $T$  (в °C) отклоняется не более чем на 10°C, предпочтительно не более чем на 5°C, более предпочтительно не более чем на 2°C от  $T \text{ (в } ^\circ\text{C)} = 375,86([\text{давление пара или парциальное давление водяного пара (бар)}])^{0,078} - 273,15$ .

В способе согласно изобретению гидротермическая обработка (ii), в частности используемая для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, более предпочтительно включает применение сочетания  $T$  и  $p$  в указанных выше пределах значений температуры и давления согласно изобретению, с учетом того, что

при заданной температуре  $T$ ,  $p$  (в барах) отклоняется не более чем на 0,3 бар, предпочтительно не более чем на 0,2 бар, более предпочтительно не более чем на 0,1 бар от

$$p \text{ (в барах)} = 1,35 \times 10^{-33} ([\text{температура (в } ^\circ\text{C)} + 273,15])^{12,766} \text{ или}$$

при заданном давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$ ,  $T$  (в °C) отклоняется не более чем на 10°C, предпочтительно не более чем на 5°C, более предпочтительно не более чем на 2°C от  $T \text{ (в } ^\circ\text{C)} = 375,86([\text{давление пара или парциальное давление водяного пара (бар)}])^{0,078} - 273,15$ .

Предпочтительно гидротермическую обработку, в частности, используемую для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, проводят в системе, предпочтительно закрытой, такой как закрытый реакционный сосуд. Предпочтительно относительная влажность в системе составляет 5-100%, более предпочтительно 10-99%, предпочтительно 20-97%, предпочтительно 30-95%, предпочтительно 40-90%, предпочтительно 50-85%, предпочтительно 60-80%.

В процессе гидротермической обработки, в частности используемой для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, используют температуру, при которой, по меньшей мере, инициируется ингибирование крахмала, в частности ингибирование не прежелатинизированного гранулированного крахмала. В отличие от традиционных способов ингибирования, предположительно важным моментом является то, что инициирование ингибирования крахмала, а именно ингибирования не прежелатинизированного гранулированного крахмала, происходит в относительно мягких условиях, например в не безводных условиях, но под контролем. Влажная среда важна для контроля содержания воды в крахмале, в частности в не прежелатинизированном гранулированном крахмале, в процессе нагревания при температуре гидротермической обработки. Предпочтительно содержание воды в крахмале, в частности в не прежелатинизированном гранулированном крахмале, во время гидротермической обработки поддерживают выше 1,5 мас.%, предпочтительно на уровне 2 мас.% или выше, предпочтительно на уровне 2,5 мас.% или выше, предпочтительно на уровне 3 мас.% или выше и наиболее предпочтительно на уровне 3,5 мас.% или выше. Содержание воды в крахмале, в частности в не прежелатинизированном гранулированном крахмале, во время гидротермической обработки может составлять 7,5 мас.% или менее, предпочтительно 7 мас.% или менее, более предпочтительно 6,5 мас.% или менее, еще более предпочтительно 6 мас.% или менее. В частности, указанное содержание воды в крахмале, а именно в не прежелатинизированном гранулированном крахмале, во время и после гидротермической обработки может составлять 2,1-7,5 мас.%, предпочтительно 2,5-7 мас.%, более предпочтительно 3-6,5 мас.%, предпочтительно 3,5-6 мас.%. После гидротермической обработки получают гидро-

термически обработанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал.

В одном варианте осуществления исходное содержание влаги в крахмале, в частности в не прежелатинизированном гранулированном крахмале, на стадии (i) выше, чем указанное содержание воды в крахмале, в частности в не прежелатинизированном гранулированном крахмале, во время гидротермической обработки. Равновесие между водой в крахмале, в частности в не прежелатинизированном гранулированном крахмале, и паром, используемым для гидротермической обработки, может быть достигнуто, поскольку крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал со стадии (i), частично обезвоживается. Таким образом, во время гидротермической обработки на стадии (ii) крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, может частично дегидратироваться по сравнению с исходным содержанием влаги на стадии (i). Однако во время гидротермической обработки на стадии (ii) крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, не дегидратируется по существу до безводного состояния, что означает, что он не дегидратируется до содержания влаги 2 мас.% или ниже, предпочтительно не до содержания влаги 1,5 мас.% или ниже, более предпочтительно не до содержания влаги 1 мас.% или ниже.

Во время и/или после гидротермической обработки кристалличность крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, снижается по сравнению с кристалличностью природного крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала, предпочтительно крахмала, в частности, не прежелатинизированный гранулярный крахмал, по меньшей мере частично, теряет свою кристалличность. Таким образом, гидротермически обработанный крахмал, в частности гидротермически обработанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, предпочтительно является частично кристаллическим. Предпочтительно кристалличность гидротермически обработанного крахмала, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, составляет 0-99%, предпочтительно 1-98%, предпочтительно 5-95%, предпочтительно 10-90%.

Во время гидротермической обработки на стадии (ii) предпочтительно поддерживают рН по меньшей мере 7, предпочтительно рН поддерживают выше 7, более предпочтительно поддерживают рН по меньшей мере 7,2, наиболее предпочтительно поддерживают рН по меньшей мере 7,5. Возможность использовать во время гидротермической обработки такое нейтральное или низко щелочное значение рН в качестве порогового значения является преимуществом с точки зрения достижения меньшего окрашивания полученного крахмального продукта, в частности полученного продукта не прежелатинизированного гранулированного крахмала. Не желая быть связанными с конкретной теорией, авторы изобретения полагают, что потеря кристалличности во время гидротермической обработки повышает эффективность основания в механизме ингибирования, что позволяет использовать более низкое значение рН и более низкие количества основания, чем в традиционном способе ингибирования, а также позволяет улучшить контроль за условиями процесса и уменьшить цветообразование.

Не желая быть связанными с конкретной теорией, авторы также полагают, что гидротермическая обработка на стадии (ii) дополнительно имеет целью получение крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, который имеет кристалличность, по меньшей мере, частично типа А. Следовательно, гидротермически обработанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал предпочтительно имеет, по меньшей мере частично, степень кристалличности типа А. Указанная кристалличность, по меньшей мере, частично типа А, может представлять собой кристалличность типа А, кристалличность типа С (сочетание кристалличности А и В) и/или смеси кристалличностей типов А и С. В данной области техники описано, что, если крахмалы с кристалличностью типа В подвергаются гидротермической обработке, они частично переходят в кристалличность типа А, в результате чего крахмалы имеют смесь кристалличностей типов А и С и/или кристалличность типа С. Это происходит вследствие делокализации воды в элементарной ячейке. Кроме того, в данной области техники описано, что, когда крахмалы с кристалличностью типа С подвергаются гидротермической обработке, они также частично переходят в кристалличность типа А, давая крахмалы с кристалличностью типа С и/или типа А. Кроме того, в данной области техники описано, что, если крахмалы с кристалличностью типа А подвергаются гидротермической обработке, они сохраняют тип кристалличности А. Не желая быть связанными с теорией, авторы полагают, что, если гидротермически обработанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, по меньшей мере, частично имеющий кристалличность типа А, подвергается термическому ингибированию, подвергая его дегидратации и термической обработке на стадии (iii), по меньшей мере, частичная кристалличность типа А, приобретенная во время гидротермической обработки, повышает эффективность основания в механизме ингибирования, что позволяет использовать более низкое значение рН и более низкие количества основания, чем в традиционном способе ингибирования, что также позволяет улучшить контроль за условиями процесса и уменьшить цветообразование.

Гидротермически обработанный крахмал, в частности гидротермически обработанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, полученный на стадии (ii), предпочтительно имеет влажность 2,1-7,5 мас.%, более предпочтительно 2,5-7 мас.%, предпочтительно 3-6,5 мас.%. Наиболее предпочтительно 3,5-6 мас.%. На стадии (iii) гидротермически обработанный крахмал, в частности гидротермически обработанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, полученный на стадии

(ii), дегидратируют до содержания влаги 2 мас.% или ниже, предпочтительно 1,75 мас.% или ниже, предпочтительно 1,5 мас.% или ниже, предпочтительно 1,25 мас.% или ниже, предпочтительно 1 мас.% или ниже, предпочтительно менее 1 мас.%. Дегидратацию, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, осуществляют с помощью средств, используемых для обезвоживания, которые могут включать в себя принудительное удаление воды, например путем нагревания, например с помощью печи, или, например, с использованием вакуума или воздуходувки. Предпочтительно использование вакуума включает использование давления ниже атмосферного, например ниже 1 бар. Печь предпочтительно представляет собой конвекционную печь, работающую предпочтительно при температуре 115-200°C, более предпочтительно при 120-190°C, еще более предпочтительно при 130-180°C, предпочтительно 140-175°C. В одном варианте печь работает при температуре 140-190°C, предпочтительно 150-190°C, более предпочтительно 150-180°C, еще более предпочтительно 155-175°C. Следовательно, средство, используемое для дегидратации, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, может включать в себя нагревание до температуры 115-200°C, более предпочтительно 120-190°C, еще более предпочтительно при 130-180°C, предпочтительно 140-175°C. В одном варианте осуществления средство, используемое для дегидратации, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, может включать в себя нагревание до температуры 140-190°C, предпочтительно 150-190°C, более предпочтительно 150-180°C, еще более предпочтительно 155-175°C. Другие типы сушилок, такие как кольцевая сушилка, ленточная сушилка, сушильные барабаны, спиральные кольцевые сушилки, сушилки с трубным пучком, роликовые сушилки, двухвальная лопастная сушилка и т.д., также можно использовать подходящим образом для проведения дегидратации, в частности, гидротермически обработанного не желатинизированного гранулированного крахмала на стадии (iii).

В одном варианте осуществления крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, более конкретно гидротермически обработанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал со стадии (ii), дегидратируют до содержания влаги 2 мас.% или ниже, предпочтительно 1,5 мас.% или ниже, более предпочтительно 1 мас.% или ниже, в течение не более 30 мин, предпочтительно не более 15 мин, предпочтительно не более 10 мин. Если требуется высокая скорость дегидратации, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, указанного содержания влаги достигают в течение самое большее 5 мин, предпочтительно в течение периода от 15 с до 5 мин. В связи с этим дегидратацию, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, на стадии (iii) можно проводить со скоростью 0,2-10 мас.%/мин, предпочтительно со скоростью 0,5-7,5 мас.%/мин, предпочтительно 0,5-5 мас.%/мин, предпочтительно 1-2,5 мас.%/мин, с достижением указанного содержания влаги. Обнаружено, что лучшие значения снижения вязкости и вязкостабильности достигаются при высоких скоростях дегидратации, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала. Также более высокие значения вязкости во время фазы выдерживания могут быть достигнуты при высоких скоростях дегидратации, в частности гидротермически обработанного не желатинизированного гранулированного крахмала.

На стадии (iii) крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, также подвергают термической обработке с целью достижения вязкостабильности крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, в частности в сочетании с высокой пиковой вязкостью и вязкостью выдерживания. Вязкостабильность, пиковую вязкость и вязкость выдерживания крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, измеряют посредством пастировочных профилей с помощью вискографа Брабендера и/или быстрого анализа вязкости (Rapid ViscoAnalysis) (RVA). Пиковая вязкость ( $V_p$ ) представляет собой наивысшее значение вязкости, достигаемое крахмалом, в частности не прежелатинизированным гранулированным крахмалом, при нагревании до температуры предпочтительно до 80-99°C, более предпочтительно до 82-97°C, еще более предпочтительно 82-92°C, особенно 85 или 90°C в процессе RVA и/или вискографии Брабендера в нейтральных условиях, предпочтительно pH 5-7,5, или до 90-99°C, особенно 92-97°C, наиболее предпочтительно 95°C в процессе RVA и/или вискографии Брабендера в кислых условиях, предпочтительно pH 2,9-3,1. Вязкость выдерживания ( $V_h$ ) представляет собой вязкость указанного крахмала, в частности указанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, после выдерживания указанной температуры постоянной в течение 3-20 мин, предпочтительно 3,5-15 мин, более предпочтительно 4-12 мин, наиболее предпочтительно 4,5-11 мин, особенно 5-10 мин. В течение этого периода выдерживания вязкость крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, может изменяться по сравнению с его пиковой вязкостью, поэтому вязкость в конце указанного периода выдерживания называют вязкостью выдерживания ( $V_h$ ). Вязкостабильность является мерой изменения пиковой вязкости крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, в течение периода выдерживания, где крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, является вязкостабильным, если его пиковая вязкость  $V_p$  существенно не изменяется в течение периода выдерживания, это означает, что вязкость выдерживания  $V_h$  крахмала, в частности не прежелатинизированного грану-

лированного крахмала, равна пиковой вязкости  $V_p$  указанного крахмала или отклоняется от нее не более чем на 10%, не более чем на 5% или более предпочтительно не более чем на 2%. Чтобы измерить вязкостабильность, определяют снижение вязкости как  $((V_p - V_h)/V_p) \times 100\%$ , так что по существу нулевой процент снижения вязкости означает, что крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, является вязкостабильным. Согласно изобретению вязкостабильность означает, что снижение вязкости составляет менее 5%, более предпочтительно менее 1%, еще более предпочтительно менее 0,5%, наиболее предпочтительно 0%. Согласно изобретению крахмалы, в частности не прежелатинизированные гранулированные крахмалы, со снижением вязкости 10% или выше, в частности 20% или выше, более конкретно 30% или выше, не считаются достигшими вязкостабильности и, следовательно, не считаются вязкостабильными. Вязкостабильность является показателем приобретенной степени ингибирования (поперечной сшивки). Пиковая вязкость связана с простотой приготовления крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала: высокая пиковая вязкость означает, что крахмал легко готовить.

Согласно изобретению после термической обработки на стадии (iii) и/или во время фазы выдерживания при измерении в нейтральных условиях, предпочтительно при pH 5-7,5, получают термически ингибированный крахмал, в частности термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, вязкость которого составляет по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 55%, предпочтительно по меньшей мере 60%, предпочтительно по меньшей мере 65%, более предпочтительно по меньшей мере 70%, предпочтительно не более 110%, более предпочтительно не более 105%, более предпочтительно не более 100%, более предпочтительно не более 95%, более предпочтительно не более 90%, более предпочтительно не более 85%, более предпочтительно не более 80% от вязкости природного крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала, предпочтительно в сочетании с вязкостабильностью, более предпочтительно со снижением вязкости менее 5%, более предпочтительно менее 1%, еще более предпочтительно менее 0,5%, наиболее предпочтительно 0%. В частности, у термически ингибированного крахмала, а именно у термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, отсутствует снижение вязкости 10% или выше, в частности 20% или выше, более конкретно 30% или выше. Согласно изобретению после термической обработки на стадии (iii) и/или во время фазы выдерживания при измерении в кислых условиях, предпочтительно при pH 2,9-3,1, получают термически ингибированный крахмал, в частности термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, вязкость которого составляет по меньшей мере 40%, предпочтительно по меньшей мере 45%, предпочтительно по меньшей мере 50%, предпочтительно не более 100%, более предпочтительно не более 95%, более предпочтительно не более 90%, более предпочтительно не более 85%, более предпочтительно не более 80%, более предпочтительно не более 75%, более предпочтительно не более 70% от вязкости природного крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала, предпочтительно в сочетании с вязкостабильностью, более предпочтительно со снижением вязкости менее 5%, более предпочтительно менее 1%, еще более предпочтительно менее 0,5%, наиболее предпочтительно 0%. В частности, термически ингибированный крахмал, а именно термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, не имеет вязкость разрушения 10% или выше, в частности 20% или выше, более конкретно 30% или выше.

В частности, в случае крахмалов, а именно не прежелатинизированных гранулированных крахмалов, представляющих собой крахмалы (восковых) корней и/или (восковых) клубней, в особенности крахмал (воскового) картофеля и/или крахмал (восковой) тапиоки, предпочтительно картофельный крахмал, более предпочтительно крахмал воскового картофеля, получают термически ингибированный крахмал, в частности термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, вязкость которого после термической обработки на стадии (iii) и/или во время фазы выдерживания, при измерении в нейтральных условиях, предпочтительно при pH 5-7,5, составляет 50-85%, предпочтительно 55-80%, предпочтительно 60-75%, предпочтительно 65-70% от вязкости природного крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала, предпочтительно в сочетании с вязкостабильностью, более предпочтительно со снижением вязкости, составляющим менее 5%, более предпочтительно менее 1%, еще более предпочтительно менее 0,5%, наиболее предпочтительно 0%. В частности, указанный термически ингибированный крахмал, а именно указанный термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, не имеет вязкость разрушения 10% или выше, в частности 20% или выше, более конкретно 30% или выше. В частности, в случае крахмалов, а именно не прежелатинизированных гранулированных крахмалов, представляющих собой крахмалы (восковых) корней и/или (восковых) клубней, в особенности крахмал (воскового) картофеля и/или крахмал (восковой) тапиоки, предпочтительно картофельный крахмал, более предпочтительно крахмал воскового картофеля, получают термически ингибированный крахмал, в частности термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, вязкость которого после термической обработки на стадии (iii) и/или во время фазы выдерживания, при измерении в кислых условиях, предпочтительно при pH 2,9-3,1, составляет 40-75%, предпочтительно 45-70%, предпочтительно 50-65%, предпочтительно 52-60% от вязкости природного крахмала, в частности не прежелатинизированного

гранулированного природного крахмала, предпочтительно в сочетании с вязкостабильностью, более предпочтительно со снижением вязкости, составляющим менее 5%, более предпочтительно менее 1%, еще более предпочтительно менее 0,5%, наиболее предпочтительно 0%. В частности, указанный термически ингибированный крахмал, а именно указанный термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, не имеет вязкость разрушения 10% или выше, в частности 20% или выше, более конкретно 30% или выше.

В частности, в случае крахмалов, а именно не прежелатинизированных гранулированных крахмалов, представляющих собой маисовый или кукурузный крахмал, получают термически ингибированный крахмал, в частности термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, вязкость которого после термической обработки на стадии (iii) и/или во время фазы выдерживания, при измерении в нейтральных условиях, предпочтительно при pH 5-7,5, составляет по меньшей мере 90%, предпочтительно по меньшей мере 95%, более предпочтительно по меньшей мере 100%, предпочтительно не более 110%, более предпочтительно не более 105% от вязкости природного крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала, предпочтительно в сочетании с вязкостабильностью, более предпочтительно со снижением вязкости менее 5%, более предпочтительно менее 1%, еще более предпочтительно менее 0,5%, наиболее предпочтительно 0%. В частности, у указанного термически ингибированного крахмала, а именно у указанного термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, отсутствует снижение вязкости 10% или выше, в частности 20% или выше, более конкретно 30% или выше. В частности, в случае крахмалов, а именно не прежелатинизированных гранулированных крахмалов, представляющих собой маисовый или кукурузный крахмал, получают термически ингибированный крахмал, в частности термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, вязкость которого после термической обработки на стадии (iii) и/или во время фазы выдерживания, при измерении в кислых условиях, предпочтительно при pH 2,9-3,1, составляет по меньшей мере 70%, предпочтительно по меньшей мере 75%, предпочтительно по меньшей мере 80%, предпочтительно по меньшей мере 85%, более предпочтительно по меньшей мере 90%, предпочтительно не более 100%, более предпочтительно не более 95% от вязкости природного крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала, предпочтительно в сочетании с вязкостабильностью, более предпочтительно со снижением вязкости менее 5%, более предпочтительно менее чем 1%, еще более предпочтительно менее 0,5%, наиболее предпочтительно 0%. В частности, у указанного термически ингибированного крахмала, а именно у указанного термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, отсутствует снижение вязкости 10% или выше, в частности 20% или выше, более конкретно 30% или выше.

Термическую обработку на стадии (iii) проводят в системе или реакторе, которые могут быть такими же или отличаться от системы или реактора, используемых для дегидратации, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала. Термическую обработку (iii) проводят при температуре 130-190°C, предпочтительно 140-185°C, более предпочтительно 150-180°C, наиболее предпочтительно 160-180°C, предпочтительно 160-170°C. В одном варианте осуществления термическую обработку (iii) проводят при температуре 140-190°C, предпочтительно 150-190°C, более предпочтительно 150-180°C, еще более предпочтительно 155-175°C. Термическая обработка (iii) предпочтительно включает нагревание крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, до указанной температуры. Если средство, используемое для дегидратации, в частности, гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, представляет собой нагревание, то один из вариантов осуществления изобретения заключается в том, что термическую обработку и дегидратацию, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, проводят с использованием одних и тех же средств.

Температура, используемая для дегидратации, в частности, гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала путем нагревания может быть такой же, как температура, используемая для термической обработки, или отличаться от нее, в частности, температура, используемая для дегидратации, в частности, гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, путем нагревания может быть такой же, как температура термической обработки или ниже, наиболее предпочтительно температура, используемая для дегидратации, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, путем нагревания может быть такой же, как температура термической обработки или на 1-20°C ниже, предпочтительно на 2-15°C ниже, более предпочтительно на 3-10°C ниже, наиболее предпочтительно на 4-7°C ниже температуры термической обработки. Другой вариант осуществления изобретения заключается в том, что для дегидратации и термической обработки, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, используют разные средства. В процессе термической обработки влажность крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, предпочтительно составляет 2 мас.% или ниже, предпочтительно 1,75 мас.% или ниже, предпочтительно 1,5 мас.% или ниже, предпочтительно 1,25 мас.% или ниже, предпочтительно 1 мас.% или ниже, предпочтительно менее 1 мас.%, наиболее предпочтительно она ниже, чем влажность в процессе дегид-

ратации, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала. Термическую обработку можно проводить как непосредственное продолжение дегидратации, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, что означает, что термическую обработку и дегидратацию, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, проводят в одну стадию, или термическую обработку можно проводить как стадию, отдельную от стадии дегидратации, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала.

Вязкостабильности достигают после нагревания на стадии термической обработки в течение по меньшей мере 30 мин, предпочтительно по меньшей мере 1 ч, предпочтительно по меньшей мере 1,5 ч. Предпочтительно вязкостабильности достигают после нагревания на стадии термической обработки в течение 1-4 ч, более предпочтительно 1-3,5 ч, еще более предпочтительно 1,5-3 часов, наиболее предпочтительно 2-3 часов. Следовательно, термическую обработку на стадии (iii) можно проводить в общей сложности в течение по меньшей мере 30 мин, предпочтительно по меньшей мере 1 ч, предпочтительно по меньшей мере 1,5 ч, предпочтительно 1-4 ч, более предпочтительно 1-3,5 ч, еще более предпочтительно 1,5-3 ч, наиболее предпочтительно 2-3 ч. В частности, термическую обработку на стадии (iii) можно проводить в целом в течение не более 3 ч, более конкретно менее чем 3 ч, еще более конкретно менее чем 2,9 ч, предпочтительно менее чем 2,9 ч, предпочтительно не более 2,75 ч, предпочтительно менее чем 2,75 ч. Другими словами: термическую обработку на стадии (iii) предпочтительно не проводят в течение 3 ч или дольше, более предпочтительно ее проводят не дольше чем в течение 3 ч, более конкретно, ее не проводят в течение 2,9 ч или дольше, предпочтительно ее проводят в течение периода, не превышающего 2,9 ч, еще более конкретно ее не проводят в течение 2,75 ч или дольше, предпочтительно ее проводят в течение периода, не превышающего 2,75 ч.

Общее время обработки на стадии (iii), включающее время дегидратации, в частности гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, и время термической обработки составляет по меньшей мере 30 мин, предпочтительно по меньшей мере 1 ч, предпочтительно 1-5 ч, более предпочтительно 1-4,5 ч, более предпочтительно 1,5-4 ч, наиболее предпочтительно менее 3 ч. В частности, общее время обработки на стадии (iii) составляет менее 2,75 часа. Общее время гидротермической обработки (ii), в частности используемой для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, и термической обработки (iii) может составлять от нескольких минут до нескольких часов, например от 15 мин до 8 ч, предпочтительно от 30 мин до 6 ч, более предпочтительно 1-5 ч, еще более предпочтительно 1,5-4,5 ч, наиболее предпочтительно 2-4 ч.

Предпочтительно, чтобы конечное значение pH в конце стадии (iii), то есть значение pH при достижении вязкостабильности на стадии (iii), было не ниже 6, более предпочтительно не ниже 6,5, предпочтительно не ниже 7. Конечное значение pH в конце стадии (iii), то есть значение pH при достижении вязкостабильности на стадии (iii), предпочтительно находится в диапазоне 6,5-8,5, более предпочтительно в диапазоне от 7 до 8, еще более предпочтительно в диапазоне от 7,1 до 8, более предпочтительно оно выше 7,1, еще более предпочтительно оно находится в диапазоне от 7,1 до 7,8, наиболее предпочтительно в диапазоне 7,1-7,5. Кроме того, предпочтительно в способе согласно настоящему изобретению, более конкретно на стадии (iii), еще более конкретно во время термической обработки на стадии (iii), не используют никакие растворители, в частности никакие растворители, кроме воды, предпочтительно не используют спирт или спиртовую среду.

Способ согласно изобретению дополнительно включает стадию (iv) охлаждения и необязательно дополнительной обработки крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала. Охлаждение можно проводить при комнатной температуре и атмосферном давлении, необязательно на воздухе. Необязательная дальнейшая обработка крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, на стадии (iv) может включать, например, промывание и/или сушку термически обработанного крахмала, в частности термически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала. Другие необязательные дополнительные способы обработки могут включать регулирование pH или смешивание с другими ингредиентами.

Способ по настоящему изобретению можно проводить на обычном относительно недорогом оборудовании, таком как реакционный сосуд, предпочтительно закрытый реакционный сосуд, декстринизатор, печь, сушилка для тарелок, смеситель Loedige или лопастной реактор, предпочтительно в сочетании со средствами для удаления воды, такими как воздуходувка или вакуумное устройство. Поэтому использование более сложного оборудования, такого как реакторы с псевдооживленным слоем, не является предпочтительным.

Способ согласно изобретению позволяет получать термически ингибированный крахмал, в частности термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал. Следовательно, изобретение также относится к термически ингибированному крахмалу, в частности к термически ингибированному не прежелатинизированному гранулированному крахмалу, который можно получить способом согласно изобретению. Указанный термически ингибированный крахмал, в частности указанный термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, обычно имеет вязкостабильность при сдвиге (предпочтительно при приложенном сдвиге  $2000 \text{ с}^{-1}$  или менее), нейтральных

и кислых условиях, предпочтительно в нейтральных и кислых условиях, предпочтительно при pH 2,5-8, более предпочтительно 3-7,5. Как описано выше, показателем вязкостабильности является по существу нулевой процент снижения вязкости, это означает, что значение вязкости практически не изменяется. Вязкостабильность в условиях сдвига, таким образом, означает, что при нагревании и применении сдвига к крахмалу, в частности к не прежелатинизированному гранулированному крахмалу, гранулы крахмала остаются стабильными и не фрагментируются, следовательно, сохраняется вязкость крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала. Как правило, указанный термически ингибированный крахмал, в частности указанный термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, обладает вязкостабильностью при сдвиге, обычно применяемом к пищевым продуктам, более конкретно, при приложении усилия сдвига, составляющего  $0-2000 \text{ с}^{-1}$ , предпочтительно  $1-1500 \text{ с}^{-1}$ , более предпочтительно  $10-1000 \text{ с}^{-1}$ , еще более предпочтительно  $30-750 \text{ с}^{-1}$ , предпочтительно  $50-500 \text{ с}^{-1}$ , предпочтительно  $75-300 \text{ с}^{-1}$ . Как правило, указанный термически ингибированный крахмал, в частности указанный термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, обладает вязкостабильностью при значениях pH, обычно присутствующих в пищевых продуктах, более конкретно при pH 2,5-7,5, предпочтительно 2,7-7,2, более предпочтительно 3-7, более предпочтительно 3,5-6,5, предпочтительно 3,7-6, предпочтительно 4-5,5, предпочтительно 4,2-5. Даже после хранения в течение длительных периодов времени, предпочтительно 0-36 месяцев, предпочтительно 1-24 месяца, предпочтительно 2-18 месяцев, предпочтительно 3-12 месяцев, предпочтительно 4-8 месяцев, предпочтительно 4-6 месяцев, при указанных условиях pH крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, остается стабильным и не разлагается. Следовательно, крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, согласно изобретению имеет срок годности 0-36 месяцев, предпочтительно 1-24 месяца, предпочтительно 2-18 месяцев, предпочтительно 3-12 месяцев, предпочтительно 4-8 месяцев, предпочтительно 4-6 месяцев, предпочтительно при указанных значениях pH, что подразумевает, что в течение указанного срока годности качество крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, особенно вязкость и внешний вид, не изменяется. Термически ингибированный крахмал, в частности термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, имеет стабильную вязкость, в отличие от природного крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала, как в кислых, так и в нейтральных условиях, что обусловлено сшивкой крахмала. Как правило, при указанной стабильной вязкости термически ингибированный крахмал, в частности термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, сохраняет относительно большую часть пиковой вязкости природного крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала. Вязкость во время фазы выдерживания указанного термически ингибированного крахмала, в частности указанного термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, при измерении в нейтральных условиях, предпочтительно при pH 5-7,5, может составлять по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 55%, предпочтительно по меньшей мере 60%, предпочтительно по меньшей мере 65%, более предпочтительно по меньшей мере 70%, предпочтительно не более 110%, более предпочтительно не более 105%, более предпочтительно не более 100%, более предпочтительно не более 95%, более предпочтительно не более 90%, более предпочтительно не более 85%, более предпочтительно не более 80% пиковой вязкости соответствующего природного крахмала, в частности соответствующего не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала, предпочтительно в сочетании с вязкостабильностью, более предпочтительно со снижением вязкости менее 5%, более предпочтительно менее 1%, еще более предпочтительно менее 0,5%, наиболее предпочтительно 0%. В частности, у указанного термически ингибированного крахмала, а именно у указанного термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, отсутствует снижение вязкости 10% или выше, в частности 20% или выше, более конкретно 30% или выше. Вязкостабильность во время фазы выдерживания указанного термически ингибированного крахмала, в частности указанного термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, при измерении в кислых условиях, предпочтительно при pH 2,9-3,1, составляет по меньшей мере 40%, предпочтительно по меньшей мере 45%, предпочтительно по меньшей мере 50%, более предпочтительно по меньшей мере 52%, предпочтительно не более 100%, более предпочтительно не более 95%, более предпочтительно не более 90%, более предпочтительно не более 85%, более предпочтительно не более 80%, более предпочтительно не более 75%, более предпочтительно не более 70% от пиковой вязкости соответствующего природного крахмала, в частности соответствующего не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала, предпочтительно в сочетании с вязкостабильностью, более предпочтительно со снижением вязкости менее 5%, более предпочтительно менее 1%, еще более предпочтительно менее 0,5%, наиболее предпочтительно 0%. В частности, у указанного термически ингибированного крахмала, а именно у указанного термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, отсутствует снижение вязкости 10% или выше, в частности 20% или выше, более конкретно 30% или выше.

В частности, в случае термически ингибированных крахмалов, в частности термически ингибированных не прежелатинизированных гранулированных крахмалов, представляющих собой крахмалы (вос-

ковых) корней и/или (восковых) клубней, особенно крахмал (воскового) картофеля и/или крахмал (восковой) тапиоки, более конкретно картофельный крахмал, наиболее предпочтительно крахмал воскового картофеля, вязкость во время фазы выдерживания при измерении в нейтральных условиях, предпочтительно при pH 5-7,5, составляет 50-85%, предпочтительно 55-80%, предпочтительно 60-75%, предпочтительно 65-70% от пиковой вязкости соответствующего природного крахмала, в частности соответствующего не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала, предпочтительно в сочетании с вязкостабильностью, более предпочтительно со снижением вязкости менее 5%, более предпочтительно менее 1%, еще более предпочтительно менее 0,5%, наиболее предпочтительно 0%. В частности, у указанного термически ингибированного крахмала, а именно у указанного термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, отсутствует снижение вязкости 10% или выше, в частности 20% или выше, более конкретно 30% или выше. В частности, в случае термически ингибированных крахмалов, в частности термически ингибированных не прежелатинизированных гранулированных крахмалов, представляющих собой крахмалы (восковых) корней и/или (восковых) клубней, особенно крахмал (воскового) картофеля и/или крахмал (восковой) тапиоки, более конкретно картофельный крахмал, наиболее предпочтительно крахмал воскового картофеля, вязкость во время фазы выдерживания при измерении в кислых условиях, предпочтительно при pH 2,9-3,1, составляет 40-75%, предпочтительно 45-70%, предпочтительно 50-65%, предпочтительно 52-60% от пиковой вязкости соответствующего природного крахмала, в частности соответствующего не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала, предпочтительно в сочетании с вязкостабильностью, более предпочтительно со снижением вязкости менее 5%, более предпочтительно менее 1%, еще более предпочтительно менее 0,5%, наиболее предпочтительно 0%. В частности, у указанного термически ингибированного крахмала, а именно у указанного термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, отсутствует снижение вязкости 10% или выше, в частности 20% или выше, более конкретно 30% или выше.

В частности, в случае термически ингибированных крахмалов, в частности термически ингибированных не прежелатинизированных гранулированных крахмалов, представляющих собой маисовый или кукурузный крахмал, вязкость во время фазы выдерживания при измерении в нейтральных условиях, предпочтительно при pH 5-7,5, составляет по меньшей мере 80%, более предпочтительно по меньшей мере 90%, особенно по меньшей мере 95%, более конкретно по меньшей мере 100%, предпочтительно не более 110%, более предпочтительно не более 105% от пиковой вязкости соответствующего природного крахмала, в частности соответствующего не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала, где конечная вязкость может быть даже выше, чем исходная вязкость, например, она может составлять 105% или даже 110% или более от исходной вязкости, предпочтительно в сочетании с вязкостабильностью, более предпочтительно со снижением вязкости менее 5%, более предпочтительно менее 1%, еще более предпочтительно менее 0,5%, наиболее предпочтительно 0%. В частности у указанного термически ингибированного крахмала, а именно у указанного термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, отсутствует снижение вязкости 10% или выше, в частности 20% или выше, более конкретно 30% или выше. В частности, в случае термически ингибированных крахмалов, особенно термически ингибированных не прежелатинизированных гранулированных крахмалов, представляющих собой маисовый или кукурузный крахмал, вязкость во время фазы выдерживания, измеренная в кислых условиях, предпочтительно при pH 2,9-3,1, составляет по меньшей мере 70%, предпочтительно по меньшей мере 75%, предпочтительно по меньшей мере 80%, предпочтительно по меньшей мере 85%, более предпочтительно по меньшей мере 90%, предпочтительно не более 100%, более предпочтительно не более 95% от пиковой вязкости соответствующего природного крахмала, в частности соответствующего не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала, предпочтительно в сочетании с вязкостабильностью, более предпочтительно со снижением вязкости менее 5%, более предпочтительно менее 1%, еще более предпочтительно менее 0,5%, наиболее предпочтительно 0%. В частности у указанного термически ингибированного крахмала, а именно у указанного термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, отсутствует снижение вязкости 10% или выше, в частности 20% или выше, более конкретно 30% или выше.

В абсолютных значениях вязкость термически ингибированного крахмала, в частности термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала согласно изобретению, предпочтительно маисового, или кукурузного, или картофельного крахмала, более предпочтительно крахмала (восковых) корней и/или (восковых) клубней, более предпочтительно крахмала (воскового) картофеля и/или крахмала (восковой) тапиоки, более предпочтительно картофельного крахмала, наиболее предпочтительно крахмала воскового картофеля, в течение периода выдерживания в нейтральных условиях при pH 5-7,5 составляет по меньшей мере 600 мПа, предпочтительно по меньшей мере 700 мПа, предпочтительно по меньшей мере 800 мПа, более предпочтительно по меньшей мере 1000 мПа, еще более предпочтительно по меньшей мере 1200 мПа, предпочтительно по меньшей мере 1400 мПа, предпочтительно по меньшей мере 1600 мПа, предпочтительно по меньшей мере 1700 мПа, предпочтительно по меньшей мере 1800 мПа, наиболее предпочтительно по меньшей мере 1900 мПа (как измерено с использованием нейтрального вискографа Rapid ViscoAnalysis при 5 мас.% крахмала, в частности не прежелатинизиро-

ванного гранулированного крахмала, в воде при 85°C), предпочтительно в сочетании с вязкостабильностью, более предпочтительно со снижением вязкости менее 5%, более предпочтительно менее 1%, еще более предпочтительно менее 0,5%, наиболее предпочтительно 0%. В частности, у указанного термически ингибированного крахмала, а именно у указанного термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, отсутствует снижение вязкости 10% или выше, в частности 20% или выше, более конкретно 30% или выше. Вязкость термически ингибированного крахмала, в частности термически ингибированного не желатинизированного гранулированного крахмала согласно изобретению, предпочтительно маисового, или кукурузного, или картофельного крахмала, в случае крахмала (восковых) корней и/или (восковых) клубней, более предпочтительно крахмала (воскового) картофеля и/или крахмала (восковой) тапиоки, более предпочтительно картофельного крахмала, наиболее предпочтительно крахмала воскового картофеля, в течение периода выдерживания в кислых условиях при pH 2,9-3,1 составляет по меньшей мере 400 мПа, предпочтительно по меньшей мере 500 мПа, предпочтительно по меньшей мере 600 мПа, предпочтительно по меньшей мере 700 мПа, еще более предпочтительно по меньшей мере 800 мПа, предпочтительно по меньшей мере 850 мПа, предпочтительно по меньшей мере 900 мПа, предпочтительно по меньшей мере 1000 мПа, предпочтительно по меньшей мере 1100 мПа, наиболее предпочтительно по меньшей мере 1200 мПа (как измерено с помощью кислотного вискографа Rapid ViscoAnalysis с 5 мас.% крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, в динатрийгидрофосфатном буфере с лимонной кислотой при 95°C), предпочтительно в сочетании с вязкостабильностью, более предпочтительно со снижением вязкости менее 5%, более предпочтительно менее 1%, еще более предпочтительно менее 0,5%, наиболее предпочтительно 0%. В частности, у указанного термически ингибированного крахмала, а именно у указанного термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, отсутствует снижение вязкости 10% или выше, в частности 20% или выше, более конкретно 30% или выше.

Термически ингибированный крахмал, в частности термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, предпочтительно крахмал (восковых) корней и/или (восковых) клубней, предпочтительно крахмал (воскового) картофеля и/или крахмал (восковой) тапиоки, более предпочтительно картофельный крахмал, более предпочтительно крахмал воскового картофеля в соответствии с изобретением также имеет значение белизны L по меньшей мере 80, предпочтительно по меньшей мере 85, более предпочтительно по меньшей мере 90 по международной шкале de l'Éclairage (CIE), где белизну измеряют с использованием УФ-излучения при 420-720 нм. Шкала CIE представляет собой шкалу 0-100, где 100 соответствует абсолютной белизне. Белизну можно определить с помощью обычного оборудования для измерения УФ-излучения в диапазоне 420-720 нм. В качестве примера можно соответственно использовать измеритель цветности Konica Minolta CR-400 или CR-410, колориметр с отраженным светом HunterLab (Labscan II 0/45) или измерители белизны, доступные от Kett. Значение белизны термически ингибированного крахмала, в частности термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, в соответствии с изобретением является очень хорошим значением белизны, позволяющим использовать указанный крахмал, в частности указанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал согласно изобретению, без дополнительной очистки. Удаление спирта (например, этанола), необязательно промывание и сушка достаточны для получения продукта, который готов к использованию. Кроме того, термически ингибированный крахмал, в частности термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал согласно изобретению, можно широко применять в пищевых продуктах, сохраняя их нормальный цвет. При отсутствии окрашивания пищевого продукта крахмалом, в частности не прежелатинизированным гранулированным крахмалом согласно изобретению, потребительская оценка внешнего вида продуктов сохраняется.

Гидротермическая обработка, в частности, используемая для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, делает возможным применение менее жестких условий. Полученный продукт имеет более высокое значение белизны L. Предпочтительно полученный продукт имеет значение белизны L, равное по меньшей мере 80, более предпочтительно по меньшей мере 85, еще более предпочтительно по меньшей мере 90.

Термически ингибированные (или умеренно сшитые) крахмалы, в частности термически ингибированные (или умеренно сшитые) не прежелатинизированные гранулированные крахмалы согласно изобретению, можно соответственно использовать в способах применения, в которых требуется повышенная и стабильная вязкость, независимо от pH в указанном способе применения. Поскольку термически ингибированные крахмалы, в частности термически ингибированные не прежелатинизированные гранулированные крахмалы согласно изобретению, имеют вязкостабильность в условиях сдвига, а также при кислых и нейтральных значениях pH, предпочтительно при кислых и нейтральных pH, в указанных способах применения могут соответственно использоваться значения pH, типичные для пищевых продуктов и находящиеся в диапазоне pH 2,5-8, предпочтительно 3-7,5, причем крахмал в то же время демонстрирует вязкостабильное поведение. Крахмал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал, даже после длительного хранения в течение предпочтительно 1-36 месяцев, предпочтительно 2-24 месяцев, предпочтительно 3-18 месяцев остается стабильным и не разлагается. Следовательно, крах-

мал, в частности не прежелатинизированный гранулированный крахмал согласно изобретению, имеет соответствующий срок годности, то есть в течение указанного срока годности качества крахмала, в частности не прежелатинизированного гранулированного крахмала, особенно вязкость и внешний вид, не изменяются. Соответственно в указанных способах применения крахмала могут подвергаться сдвигу, обычно применимому к пищевым продуктам, в частности сдвигу до  $2000 \text{ с}^{-1}$ , предпочтительно  $50\text{-}1500 \text{ с}^{-1}$ , демонстрируя при этом вязкостабильное поведение.

Изобретение также относится к применению термически ингибированного крахмала, в частности термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, согласно изобретению, в пищевом продукте, предпочтительно имеющем рН в диапазоне 2,5-8, более предпочтительно 3-7,5, предпочтительно в качестве загустителя или для придания тестообразной текстуры. Крахмалы, в частности не прежелатинизированные гранулированные крахмалы, можно использовать, например, для получения супов, пюре, подливок, соусов, блюд, предназначенных для приготовления в микроволновой печи, фруктовых начинок, овощных начинок, пудингов, медов, сиропов, джемов и желе, мясных продуктов, яичных продуктов, продуктов из рыбы и моллюсков, молочных продуктов, продуктов на основе жира и масла, таких как масла, маргарины, продуктов на основе орехов и оливок, таких как тапенады и ореховое масло, продуктов на основе картофеля, таких как хрустящий картофель и чипсы, продуктов на основе бобовых, продуктов на основе зерновых, таких как рисовые, кукурузные, гречневые, ржаные, овсяные, ячменные, пшеничные продукты, такие как хлеб, выпечка, блины, полента, мюсли и паста, детского питания и жареных во фритюре продуктов. Крахмалы, в частности не прежелатинизированные гранулированные крахмалы, полученные согласно изобретению, имеют важное преимущество, заключающееся в том, что они не являются химически модифицированными.

Изобретение также относится к применению термически ингибированных крахмалов, в частности термически ингибированных не прежелатинизированных гранулированных крахмалов, описанных здесь, в качестве пищевой добавки, такой как загустители и стабилизаторы, например, в количестве от 0,1 до 5 мас.% от общей массы сухого вещества конкретного пищевого продукта. Такие пищевые продукты, содержащие обработанные крахмалы, в частности не прежелатинизированные гранулированные обработанные крахмалы, описанные в настоящем документе, также являются вариантом осуществления изобретения.

Далее изобретение иллюстрируется нижеприведенными неограничивающими примерами.

### Примеры

#### Материалы и методы

##### 1.1. Получение образцов щелочного не прежелатинизированного гранулированного крахмала.

Крахмал воскового картофеля Eliane (AVEBE) (не прежелатинизированный гранулированный крахмал) суспендируют в воде (100 г крахмала в 400 мл воды) при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Раствор NaOH (0,1 моль/л) (Aldrich) используют для доведения рН до требуемого исходного значения рН (9, 10, 11) в течение 15 мин. После перемешивания в течение 1 ч снова измеряют рН и при необходимости его корректируют. Затем суспензию фильтруют через бумажный фильтр (Whatman № 4, Whatman International, England). Отфильтрованный осадок крахмала (не прежелатинизированного гранулированного) сушат в течение ночи при  $40^\circ\text{C}$  в печи (Mettler, Germany). Высушенный осадок размалывают с помощью Grindomix GM200 (Retsch, Germany). Конечный уровень влажности составляет примерно 10%.

##### 1.2 Традиционный способ термического ингибирования.

Перед термической обработкой щелочной не прежелатинизированный гранулированный крахмал (исходный рН 9, 10, 11; исходное содержание влаги 10 мас.%) обезвоживают в конвекционной печи при температуре  $80^\circ\text{C}$  с достижением конечного уровня влажности 1% или менее (практически безводный (1%) или безводный (<1%)).

Чтобы провести термическую обработку, обезвоженный щелочной не прежелатинизированный гранулированный крахмал помещают в алюминиевой посуде в конвекционную печь (Mettler, Germany), где держат при температуре  $165^\circ\text{C}$  в течение примерно 1, 2 или 3 ч.

Чтобы остановить реакцию ингибирования, блюдо удаляют из печи и дают не прежелатинизированному гранулированному крахмалу остыть при комнатной температуре и атмосферном давлении, обязательно на воздухе. Получают термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал. Измеряют конечное значение рН.

##### 1.3 Способ термического ингибирования согласно изобретению.

Чтобы провести гидротермическую обработку, щелочной не прежелатинизированный гранулированный крахмал (исходный рН 9, 10, 11) с содержанием влаги 10 мас.% (относительно сухого крахмала) помещают в стеклянную колбу объемом 200 мл и закрывают крышкой. Колбу, содержащую крахмал, помещают в вальцовую печь и подвергают воздействию температуры 120, 130 или  $140^\circ\text{C}$  при равновесном давлении пара в течение 30 или 60 мин. Получают гидротермически обработанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал.

Обезвоживание гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного

крахмала до содержания влаги 1 мас.% или ниже и термическую обработку объединяют. Для этого не прежелатинизированный гранулированный крахмал, который был подвергнут гидротермической обработке (т.е. гидротермически обработанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал), помещают в алюминиевой посуде в конвекционную печь (Mettler, Germany) и держат при температуре 165°C в течение 2 или 3 ч. Чтобы остановить реакцию ингибирования, блюдо удаляют из печи и дают (не прежелатинизированному гранулированному) крахмалу остыть при комнатной температуре и атмосферном давлении, необязательно на воздухе. Получают термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал. Измеряют конечное значение рН.

#### 1.4 Измерение рН.

рН измеряют в суспензии крахмала (не прежелатинизированного гранулированного) в деминерализованной воде, содержащей 20% сухого твердого вещества.

#### 1.5 Измерение вязкости.

Вязкостные характеристики измеряют с помощью вискографов путем кислой и нейтральной вискографии Брабендера термически ингибированных не прежелатинизированных гранулированных крахмальных продуктов, полученных традиционным способом (как описано в разделе 1.2), а также путем регистрации кислых и нейтральных пастировочных профилей Rapid ViscoAnalysis (RVA) термически ингибированных не прежелатинизированных гранулированных крахмальных продуктов, полученных способом согласно изобретению (как описано в разделе 1.3). Вязкость крахмала измеряют в соответствии с условиями, указанными производителем (подробно описаны ниже), методами Брабендера и RVA. Результаты, полученные с использованием вискографов Брабендера и пастировочных профилей RVA, можно легко сравнить. Снижение вязкости рассчитывают как  $((V_p - V_h)V_p) \times 100\%$ , где  $V_p$  обозначает измеренную пиковую вязкость не прежелатинизированного гранулированного крахмала, а  $V_h$  - измеренную выдержанную вязкость указанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала.

##### 1.5.1 Получение буферного раствора для измерений с помощью кислотного вискографа.

Для кислотного вискографа Брабендера и кислого пастировочного профиля RVA получают следующий буферный раствор: 5,84 г двухосновного безводного фосфата натрия (JTBaker #3828) и 16,69 г моногидрата лимонной кислоты (JT Baker #0110) растворяют в 977,47 г дистиллированной или деионизированной воды.

##### 1.5.2 Нейтральные и кислотные вискографы Брабендера.

Термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал с помощью традиционного способа.

Измерения с помощью нейтральных и кислотных вискографов Брабендера проводят следующим образом: 5,5 г образцов сухого не прежелатинизированного гранулированного крахмала смешивают с 104,5 г деминерализованной воды (нейтральной) или буферного раствора при рН 3,0 (погрешность 0,1 единицы) (кислого) в чашке Брабендера и помещают в оборудование для измерения. Температуру Брабендера устанавливают на уровне 35°C, а скорость перемешивания при 250 об/мин. В течение периода времени 11 мин температуру повышают до 90°C (нейтральная среда) или 95°C (кислая среда). Эту температуру поддерживают в течение 5 мин (нейтральная среда) или 10 мин (кислая среда). Затем не прежелатинизированную пасту гранулированного крахмала охлаждают до 35°C в течение 11 мин. Через 5 мин при 35°C измерение завершают. Измерения проводят в диапазоне 235 смг.

##### 1.5.3 Пастировочные профили нейтрального и кислотного RVA.

Термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал с помощью способа согласно изобретению.

Пастировочные профили нейтрального и кислотного RVA получают, подвергая 5% суспензию не прежелатинизированного гранулированного крахмала (на основе сухой массы) в деминерализованной воде (нейтральная среда) или в буферном растворе при рН 3,0 (погрешность 0,1 единицы) (кислая среда) воздействию профиля температуры с использованием Rapid Visco Analyzer (RVA super 4, Newport Scientific). Для нейтрального RVA используют скорость перемешивания 160 об/мин и следующий профиль температуры: 25°C в течение 1 мин; нагревание до 85°C в течение 5 мин; выдерживание при 85°C в течение 10 мин; охлаждение до 25°C в течение 10 мин; выдерживание при 25°C в течение 5 мин. Для кислотного RVA используют скорость перемешивания 250 об/мин и следующий профиль температуры: 35°C в течение 1 мин; нагревание до 95°C в течение 12 мин; выдерживание при 95°C в течение 10 мин; охлаждение до 25°C в течение 11:40 мин; выдерживание при 25°C в течение 5 мин. Температуру пастирования ( $T_p$ ), пиковую вязкость ( $V_p$ ), вязкость выдерживания ( $V_h$ ) и конечную вязкость ( $V_f$ ) определяют с помощью ThermoLine для программного обеспечения Windows.

1.6 Рентгеноструктурный анализ кристалличности не прежелатинизированного гранулированного крахмала после гидротермической обработки (т.е. гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала) согласно изобретению

Рентгеновские дифрактограммы получают с использованием дифракции рентгеновских лучей (XRD), чтобы определить кристалличность необработанного природного крахмала воскового картофеля Elipae (в качестве контроля) (то есть не прежелатинизированного гранулированного природного крахма-

ла) и крахмала воскового картофеля Eliane (исходный pH 9; исходное содержание влаги 15 мас.%) (не прежелатинизированный гранулированный крахмал), который был подвергнут гидротермической обработке (то есть гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала) при 120°C в течение 60 мин при равновесном давлении пара. Порошковые дифрактограммы широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей (WAXS) регистрируют на дифрактометре Bruker D2 с геометрией отражения в угловом диапазоне 4-35° (2 $\theta$ ) с размером шага 0,02° (2 $\theta$ ) и временем экспозиции 2,0 с за шаг.

Излучение Co K $\alpha$ 1 ( $\lambda=1,7902$  Å; рентгеновскую трубку охлаждают воздухом) на аноде генерируют при 30 кВ и 10 мА. Дифрактометр оборудован щелью расходимости 1 мм, щелью рассеивания 3 мм, никелевым  $\beta$ -фильтром и кромкой ножа 0,5 мм над ступенью образца (что позволяет проводить измерения под низким углом, то есть от 4° до 2 $\theta$  вверх).

1.7 Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) не прежелатинизированного гранулированного крахмала после гидротермической обработки (т.е. гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала) согласно изобретению.

Регистрируют графики DSC для необработанного природного крахмала воскового картофеля Eliane (в качестве контроля) (т.е. не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала) и для образцов крахмала воскового картофеля Eliane (то есть образцы не прежелатинизированного гранулированного крахмала), которые были подвергнуты гидротермической обработке (т.е. гидротермически обработанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал), при разных значениях pH (исходный pH 9, 10 или 11), разном времени гидротермической обработки (30 и 60 мин), разных значениях температуры (120 или 130°C) при равновесном давлении пара.

DSC проводят с помощью калориметра TA Instruments Q200. Примерно 40 мкг суспензии (не прежелатинизированного гранулированного) крахмала, содержащей 20% сухой массы, отвешивают в сосуд для работы под давлением и герметично закрывают. Сосуд нагревают со скоростью 7,5°C/мин от 2 до 160°C и определяют общий тепловой поток. Исходную и максимальную температуру плавления, а также энтальпию плавления определяют с помощью программного обеспечения Universal Analysis 2000.

1.8 Колориметрический анализ термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала согласно изобретению.

Колориметрический анализ не прежелатинизированных гранулированных крахмальных продуктов проводят с помощью хроматографа Konica Minolta CR-410 в условиях освещения D65 (стандарт CIE). Площадь измерения составляет 50 мм, а площадь освещения - 53 мм (подходит для крахмального вещества). Используют угол измерения наблюдателя 2° (стандарт CIE). Перед измерением проводят калибровку с использованием стандартного набора цветов. Результаты измерений пересчитывают и представляют в виде значений L. Значение L соответствует шкале яркости от 0 (черный) до 100 (белый) согласно определению, например, Международной комиссии de l'Éclairage CIE.

Пример 1. Термическое ингибирование традиционным способом (без гидротермической обработки) (то есть не обработанного гидротермически не прежелатинизированного гранулированного крахмала) по сравнению со способом согласно изобретению (с гидротермической обработкой) (то есть гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала).

Поскольку вискограммы, полученные в кислых условиях, демонстрируют, что не прежелатинизированный гранулированный крахмал, ингибированный традиционным способом, в отличие от крахмала согласно изобретению, утрачивает стабильность в кислой среде (см. пример 2), чтобы обеспечить удовлетворительное сравнение снижения вязкости используют вискограммы, полученные в нейтральных условиях.

Таблица 1. Результаты термического ингибирования традиционным способом (без гидротермической обработки) (то есть не обработанного гидротермически не прежелатинизированного гранулированного крахмала)

Исходный рН	Исходный уровень влажности	Температура (°С)	Время (ч)	% снижения вязкости	Конечный рН
9	10	165	1	>10	7,5
9	10	165	2	>10	7,2
9	10	165	3	>10	6,9
10	10	165	1	>10	7,7
10	10	165	2	>10	7,4
10	10	165	3	>10	7,2
11	10	165	1	>10	8,1
11	10	165	2	>10	7,6
11	10	165	3	0	7,3

Таблица 2. Результаты термического ингибирования способом согласно изобретению с гидротермической обработкой (то есть гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала)

Исходный рН	Т гидротермической обработки (°С)	Время гидротермической обработки (мин)	Т термической обработки (°С)	Время термической обработки (мин)	Снижение вязкости (%)
11	130	30	165	120	0
11	130	30	165	120	0
11	140	30	165	120	0
10	120	30	165	120	0
9	120	60	165	120	0
9	120	60	165	120	0
9	130	60	165	180	0

Как видно из табл. 1, при традиционном способе термического ингибирования (без термообработки) 0% снижения вязкости (т.е. вязкостабильности) не может быть достигнуто ни для одного из образцов, за исключением образца с очень высоким исходным рН, равным 11, полученного путем длительной термической обработки в течение 3 ч. Однако способ термического ингибирования согласно изобретению с гидротермической обработкой (т.е. гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, табл. 2) позволяет достичь 0% снижения вязкости (то есть вязкостабильности) при всех исходных значениях рН, в том числе при менее щелочном исходном рН и при значительно более коротком времени термообработки. Поскольку время гидротермической обработки, необходимое для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, в большинстве случаев, приведенных в табл. 2, составляет 30 мин, общее время реакции способа уменьшается по сравнению с традиционным способом термического ингибирования. Другие примеры, приведенные в табл. 2, показывают, что увеличение времени гидротермической обработки, используемое для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала (от 1 ч), и/или более длительное время термической обработки (от 3 ч) также способствуют достижению вязкостабильности.

Пример 2. Вискограммы, полученные в нейтральных и кислых условиях для не прежелатинизированного гранулированного крахмала, термически ингибированного традиционным способом и способом согласно изобретению.

На фиг. 1 показаны вискограммы для образцов термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала с исходным рН 9, 10 и 11 и исходным содержанием влаги 10 мас.%. На фиг. 1А показаны нейтральные вискограммы Брабендера для термически ингибированного не преже-

латинизированного гранулированного крахмала в соответствии с традиционным способом (описанным в разделе 1.2) при термической обработке в течение 3 ч при 165°C, а на фиг. 1B-D показаны нейтральные вискограммы RVA для не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала воскового картофеля (природный крахмал (на оси  $v$ )) и термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала согласно способу изобретения (описанному в разделе 1.3) при следующих разных условиях гидротермической обработки и/или термической обработки: фиг. 1B (образцы с исходным рН 11): условия гидротермической обработки для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала: 140°C в течение 30 мин (I (по оси  $v$ )); 130°C в течение 30 мин (II (по оси  $v$ )) и 130°C в течение 60 мин (III (по оси  $v$ )), все термические обработки проводятся при 165°C в течение 120 мин; фиг. 1C (образец с исходным рН 10): условия гидротермической обработки для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала: 130°C в течение 30 мин; термическая обработка при 165°C в течение 120 мин (IV (по оси  $v$ )); фиг. 1D (образцы с исходным рН 9): условия гидротермической обработки для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала: 130°C в течение 60 мин, термическая обработка при 165°C в течение 120 мин (V (по оси  $v$ )); условия гидротермической обработки для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала: 120°C в течение 60 мин, термическая обработка при 165°C в течение 120 мин (VI (по оси  $v$ )); условия гидротермической обработки для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала: 130°C в течение 60 мин, термическая обработка при 165°C в течение 180 мин (VII (по оси  $v$ )). Используют равновесное давление пара.

Из фиг. 1A видно, что с помощью традиционного способа ингибирования не прежелатинизированного гранулированного крахмала воскового картофеля вязкостабильность в нейтральных условиях не достигается при исходном рН не прежелатинизированного гранулированного крахмала, равном 9 и 10. На фиг. 1A показано, что только образец не прежелатинизированного гранулированного крахмала воскового картофеля при высоком исходном значении рН 11 демонстрирует вязкостабильность в нейтральных условиях, но этот образец подвергают термической обработке в жестких условиях в течение 3 ч при 165°C. Из фиг. 1B можно видеть, что с помощью способа термического ингибирования согласно изобретению для не прежелатинизированного гранулированного крахмала воскового картофеля вязкостабильность в нейтральных условиях также достигается при более низких исходных значениях рН не прежелатинизированного гранулированного крахмала, равных 9, 10 и 11, и при всех значениях температуры, давления и времени, применяемых для гидротермической и термической обработки.

На фиг. 2 показаны вискограммы кислотного Брабендера для термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала в соответствии с традиционным способом, описанным в разделе 1.2 (исходное значение рН 10 и 11, исходная влажность 10 мас.%, 3 ч термической обработки при 165°C) (фиг. 2A) и кислотные вискограммы RVA для не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала воскового картофеля (природный крахмал (по оси  $v$ )) и термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала в соответствии со способом согласно изобретению, описанным в разделе 1.3 (оба образца с исходным рН 9, исходным содержанием влаги 10 мас.%, условия гидротермической обработки для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала 60 мин при 120°C, один образец получают путем термической обработки в течение 120 мин при 165°C (VIII (по оси  $v$ )) и один образец - путем термической обработки в течение 180 мин при 165°C (IX (по оси  $v$ )). Используют равновесное давление пара (фиг. 2B).

На фиг. 2A снижение вязкости в кислых условиях все еще видно для образцов не прежелатинизированного гранулированного крахмала, термически ингибированных традиционным способом при исходных значениях рН 10 и 11. Таким образом, у не прежелатинизированного гранулированного крахмала воскового картофеля, ингибированного традиционным способом, вязкостабильность в кислых условиях вообще не достигается, даже у образца не прежелатинизированного гранулированного крахмала при исходном рН 11, который является вязким в нейтральных условиях (фиг. 1A). И наоборот, из фиг. 2B можно видеть, что с помощью способа термического ингибирования согласно изобретению для не прежелатинизированного гранулированного крахмала воскового картофеля вязкостабильность фактически достигается также при низких исходных значениях рН не прежелатинизированного гранулированного крахмала 9 и 10.

Таким образом, как можно видеть из фиг. 1 и 2, способ согласно изобретению позволяет достичь вязкостабильности (то есть снижения вязкости 0%) не прежелатинизированного гранулированного крахмала как в кислых, так и в нейтральных условиях, а также при низких исходных значениях рН 9 и 10, в отличие от традиционного способа, используемого для не прежелатинизированного гранулированного крахмала.

Пример 3. Сохранение вязкости при вязкостабильности в кислых и нейтральных условиях для термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала согласно изобретению.

С помощью вискограмм RVA определяют, что пиковая вязкость не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала воскового картофеля составляет примерно 1600 мПа·с в кислых

условиях и 2800 мПа·с в нейтральных условиях. Вязкости во время фазы выдерживания термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного воскообразного картофельного крахмала согласно изобретению составляет 850 мПа·с для кислого RVA и 1700 мПа·с для нейтрального RVA (как определено с помощью указанных вискозиметров RVA для образцов, обработанных, как описано в разделе 1.3, в условиях: исходное значение pH 9, исходное содержание влаги 10 мас.% гидротермическую обработку для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала проводят при 120°C в течение 60 мин при равновесном давлении пара, термическую обработку проводят при 165°C в течение 120 мин). Указанные значения вязкости выдерживания аналогичны соответствующим пиковым значениям вязкости термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала воскового картофеля согласно изобретению, определенным с помощью кислотного и нейтрального RVA, а это означает, что как в кислых, так и в нейтральных условиях снижение вязкости указанного крахмала составляет 0%.

В случае крахмала воскового картофеля по сравнению с не прежелатинизированным гранулированным природным крахмалом термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал согласно изобретению сохраняет  $(850/1600) \times 100\% = 53\%$  пиковой вязкости не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала, являясь при этом вязкостабильным (кислые условия), и  $(1700/2800) \times 100\% = 61\%$  пиковой вязкости не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала, также являясь вязкостабильным (нейтральные условия). Указанные значения вязкости во время фазы выдерживания и при вязкостабильности являются высокими для не прежелатинизированного гранулированного крахмала воскового картофеля.

Таким образом, как в кислых, так и в нейтральных условиях термически ингибированные не прежелатинизированные гранулированные крахмалы согласно изобретению сочетают вязкостабильность с высокой вязкостью во время фазы выдерживания (в нейтральных условиях по меньшей мере 60%, а в кислых условиях по меньшей мере 50% от пиковой вязкости исходного не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала).

Пример 4. Рентгеноструктурный анализ кристалличности не прежелатинизированного гранулированного крахмала после гидротермической обработки (т.е. гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала) согласно изобретению.

На фиг. 3А и 3В соответственно показаны рентгенограммы не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала воскового картофеля (контроль) и не прежелатинизированного гранулированного крахмала воскового картофеля, который был подвергнут гидротермической обработке (то есть гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала) в соответствии с изобретением, как описано в разделе 1.3, и при следующих условиях: исходное значение pH 9, исходное содержание влаги 15 мас.%; гидротермическую обработку для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала проводят при 120°C в течение 60 мин при равновесном давлении пара (образец X).

Как видно из фиг. 3, по сравнению с рентгенодифракционным спектром не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала воскового картофеля (который не подвергался гидротермической обработке, то есть не обработанного гидротермически не прежелатинизированного гранулированного крахмала), рентгенодифракционный спектр образца не прежелатинизированного гранулированного крахмала воскового картофеля, который был подвергнут гидротермической обработке (т.е. гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала) согласно изобретению, содержит меньшее количество пиков, пики расширены, а самый высокий пик имеет более низкое значение, что означает, что он отчасти утратил свою кристалличность. Таким образом, считается, что гидротермическая обработка, используемая для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, уменьшает кристалличность (не прежелатинизированного гранулированного) крахмала, что, как полагают авторы изобретения, повышает эффективность основания в механизме ингибирования, что позволяет использовать более низкие количества основания и более низкие значения pH, чем в традиционном способе ингибирования, что дополнительно улучшает контроль за условиями процесса и способствует снижению цветообразования, как показано в примере 6.

Пример 5. Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) не прежелатинизированного гранулированного крахмала после гидротермической обработки (то есть гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала) согласно изобретению.

Обнаружено, что не прежелатинизированный гранулированный природный крахмал воскового картофеля, который не подвергался гидротермической обработке (т.е. не обработанный гидротермически, не прежелатинизированный гранулированный крахмал) имеет температуру инициации 66°C, в то время как не прежелатинизированный гранулированный крахмал воскового картофеля, который был подвергнут гидротермической обработке для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала в соответствии с изобретением в условиях, описанных в разделе 1.3, имеет температуру инициации 59°C (при исходных значениях pH 9, 10 и 11, исходной влажности 10 мас.%, в течение 30 и 60 мин гидротермической обработки с получением гидротермически обработанного не

прежелатинизированного гранулированного крахмала при 120 или 130°C и равновесном давлении пара). Таким образом, гидротермическая обработка, используемая для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, снижает температуру инициации не прежелатинизированного гранулированного крахмала. Температура инициации зависит от количества обугленных частиц, присутствующих в крахмале. Поскольку присутствие обуглившись частиц уменьшает белизну крахмала, температура инициации также зависит от степени окрашивания крахмала. Таким образом, наблюдаемое снижение температуры инициации гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала вследствие гидротермической обработки не прежелатинизированного гранулированного крахмала по сравнению с не прежелатинизированным гранулированным природным крахмалом означает, что количество обуглившись частиц и степень окрашивания обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала согласно изобретению также снижается относительно не прежелатинизированного гранулированного природного крахмала. Это еще одна причина, по которой гидротермическая обработка, используемая для получения гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, важна для получения крахмала с повышенной белизной.

Пример 6. Колориметрический анализ термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала согласно изобретению.

Крахмал воскового картофеля (не прежелатинизированный гранулированный крахмал), который был подвергнут термическому ингибированию (с получением термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала) способом согласно изобретению (описанным в разделе 1.3: исходное содержание воды 10 мас.%, гидротермическую обработку с получением гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала проводят при 120°C и равновесном давлении пара в течение 60 мин, быструю дегидратацию гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала проводят при 165°C и термическую обработку проводят при 165°C в течение 120 мин) и достиг вязкостабильности, имеет значение L, равное 90, если исходный pH составляет 8, значение L, равное 88, если исходный pH составляет 9, значение L, равное 84, если исходный pH составляет 10, и значение L, равное 80, если исходный pH составляет 11.

Таким образом, с помощью способа согласно изобретению при более низких исходных значениях pH можно достичь более высокой степени белизны (более высоких значений L) в сочетании с вязкостабильностью.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения термически ингибированного, не прежелатинизированного гранулированного крахмала, включающий:

(i) получение щелочного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, имеющего pH по меньшей мере 7,2;

(ii) гидротермическую обработку крахмала с получением гидротермически обработанного не прежелатинизированного гранулированного крахмала, где указанную гидротермическую обработку проводят при температуре 100-170°C, с использованием

пара при давлении 1-15 бар, где

при заданной температуре T давление пара на 0,3 бар выше равновесного давления пара p(e), равно указанному p(e) или ниже указанного p(e); или

при заданном давлении пара p температура на 10°C ниже точки конденсации или точки испарения T(e), равна указанной T(e) или выше указанной T(e); или

газовой смеси, содержащей водяной пар при парциальном давлении водяного пара 0,1-15 бар, где

при заданной температуре T парциальное давление водяного пара на 0,3 бар выше равновесного парциального давления водяного пара p(e), равно указанному p(e) или ниже указанного p(e); или

при заданном парциальном давлении p водяного пара температура на 10°C ниже точки конденсации или точки испарения T(e), равна указанной точке T(e) или выше точки T(e);

(iii) обезвоживание гидротермически обработанного, не прежелатинизированного гранулированного крахмала до содержания влаги 2 мас.% или ниже и термическая обработка крахмала путем нагревания его до температуры 120-190°C с целью достижения вязкостабильности;

(iv) охлаждение и необязательно дальнейшая обработка крахмала.

2. Способ по п.1, где гидротермически обработанный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, полученный на стадии (ii), дегидратируют до содержания влаги 1,5 мас.% или ниже, более предпочтительно 1 мас.% или ниже.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, где щелочной не прежелатинизированный гранулированный крахмал, полученный на стадии (i), имеет pH по меньшей мере 7,5, предпочтительно по меньшей мере 8, более предпочтительно 8-11, наиболее предпочтительно 8,5-10,5.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, где крахмал, подвергнутый гидротермической обработке, имеет исходное содержание влаги 30 мас.% или ниже, предпочтительно 25 мас.% или ниже,

более предпочтительно более 2 мас. %.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, где гидротермическую обработку проводят при температуре 100-160°C, более предпочтительно 105-155°C, наиболее предпочтительно 110-150°C.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, где гидротермическую обработку проводят при давлении пара или парциальном давлении водяного пара  $p$  1-5 бар.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, где гидротермическую обработку проводят в течение по меньшей мере 5 мин, предпочтительно 5-180 мин.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, где гидротермическую обработку проводят с использованием перегретого или насыщенного пара.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, где термическую обработку (iii) проводят при температуре 130-190°C, предпочтительно 140-185°C, в течение периода 1-4 ч, предпочтительно 1-3 ч.

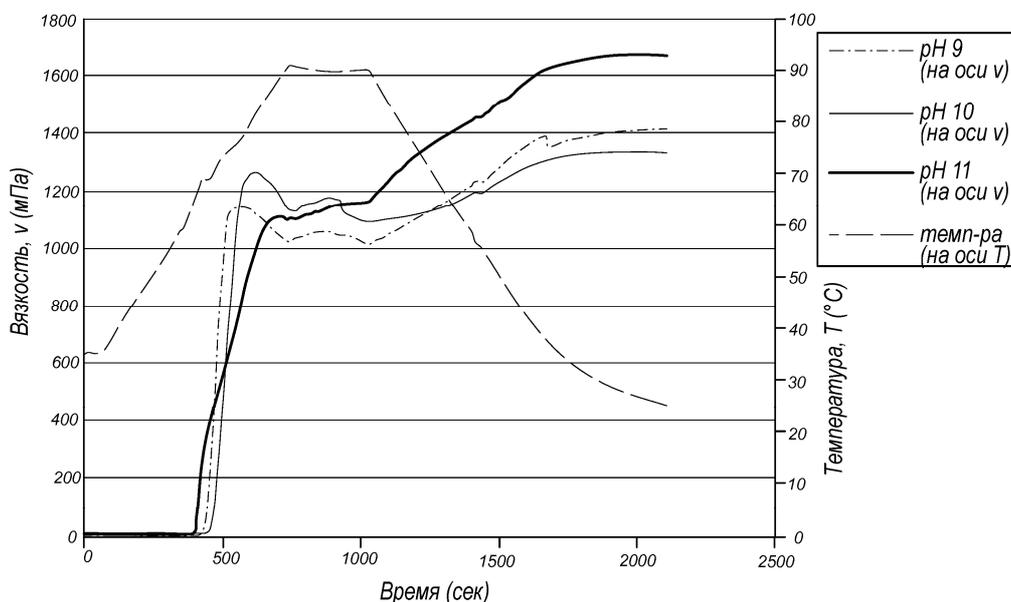
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, где не прежелатинизированный гранулированный крахмал представляет собой не прежелатинизированный гранулированный крахмал или продукт, содержащий не прежелатинизированный гранулированный крахмал, где не прежелатинизированный гранулированный крахмал предпочтительно представляет собой маисовый или кукурузный крахмал, рисовый крахмал, пшеничный крахмал, крахмал из тапиоки и/или картофельный крахмал, более предпочтительно не прежелатинизированный гранулированный крахмал представляет собой корневой и/или клубневой крахмал, предпочтительно крахмал воскового корня и/или воскового клубня, более предпочтительно крахмал представляет собой картофельный крахмал и/или крахмал тапиоки, еще более предпочтительно крахмал представляет собой крахмал воскового картофеля и/или крахмал восковой тапиоки, еще более предпочтительно крахмал представляет собой картофельный крахмал, наиболее предпочтительно крахмал представляет собой крахмал воскового картофеля.

11. Термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал, полученный по способу, описанному в любом из предшествующих пунктов.

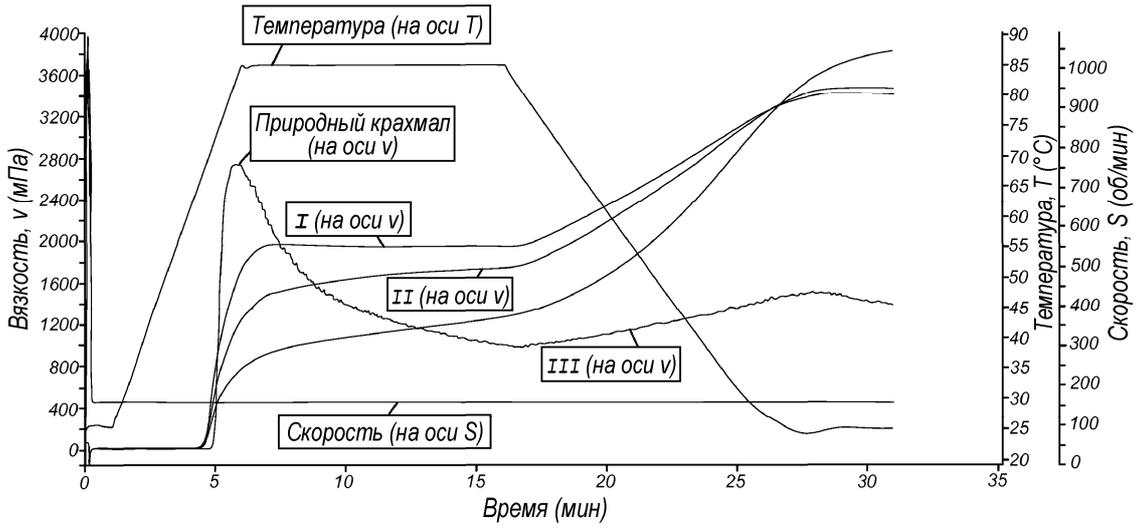
12. Термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал по п.11, обладающий вязкостабильностью при pH 2,5-7,5.

13. Термически ингибированный не прежелатинизированный гранулированный крахмал по любому из пп.11-12, характеризующийся значением белизны L, составляющим по меньшей мере 80, предпочтительно по меньшей мере 85, более предпочтительно по меньшей мере 90 в соответствии со шкалой международной комиссии l'Éclairage (CIE).

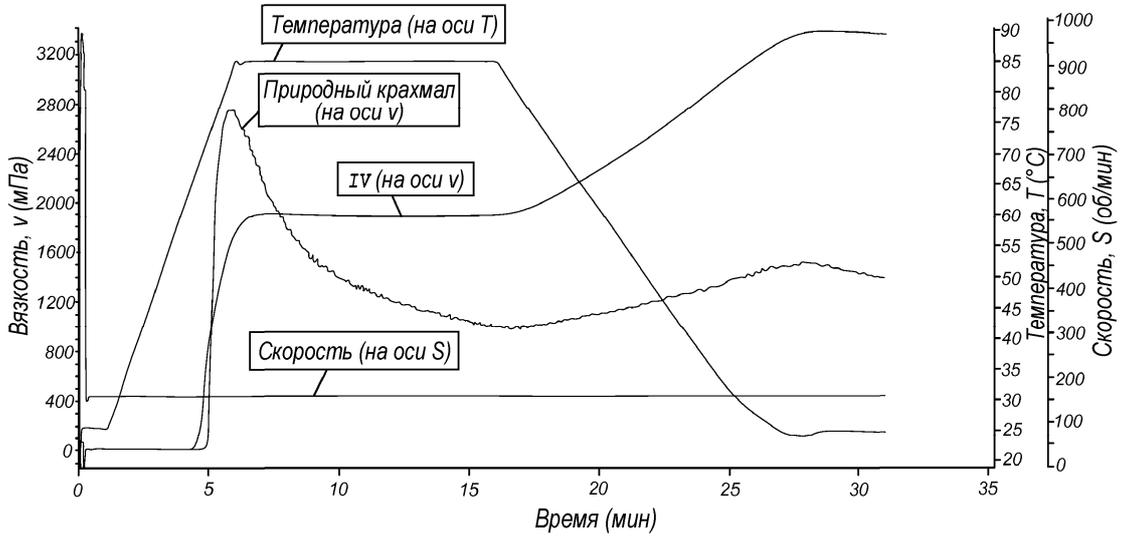
14. Применение термически ингибированного не прежелатинизированного гранулированного крахмала по любому из пп.11-13 в пищевом продукте.



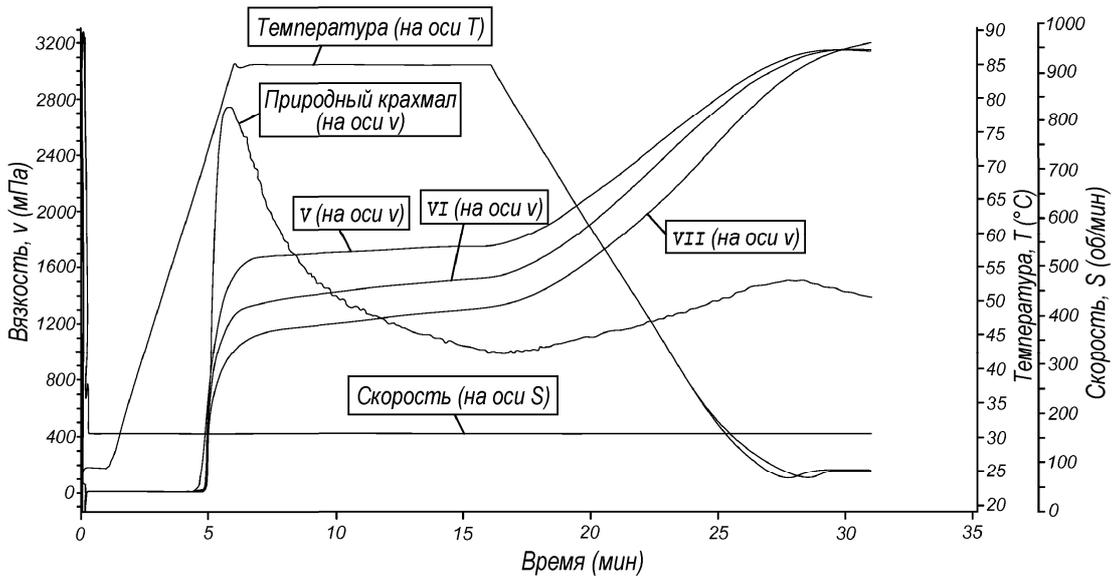
Фиг. 1А



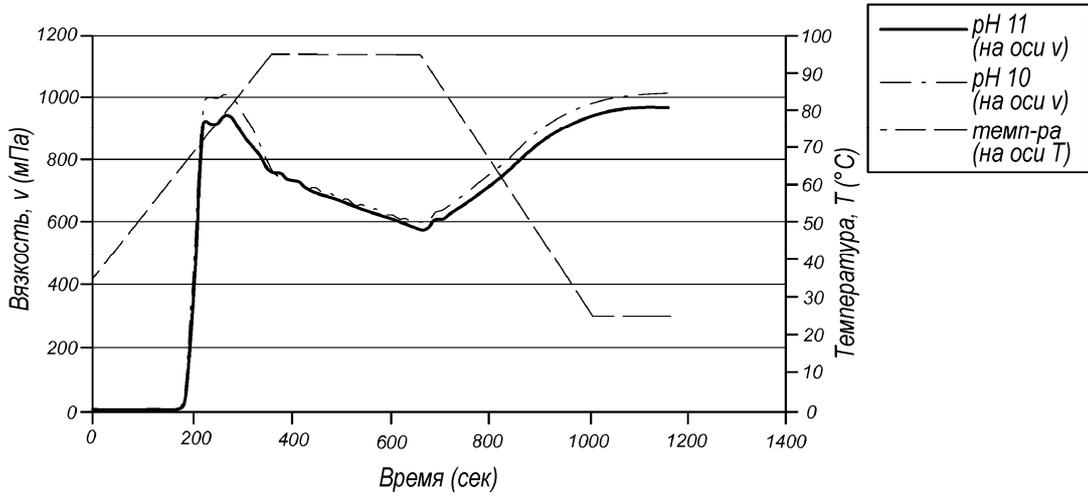
Фиг. 1B



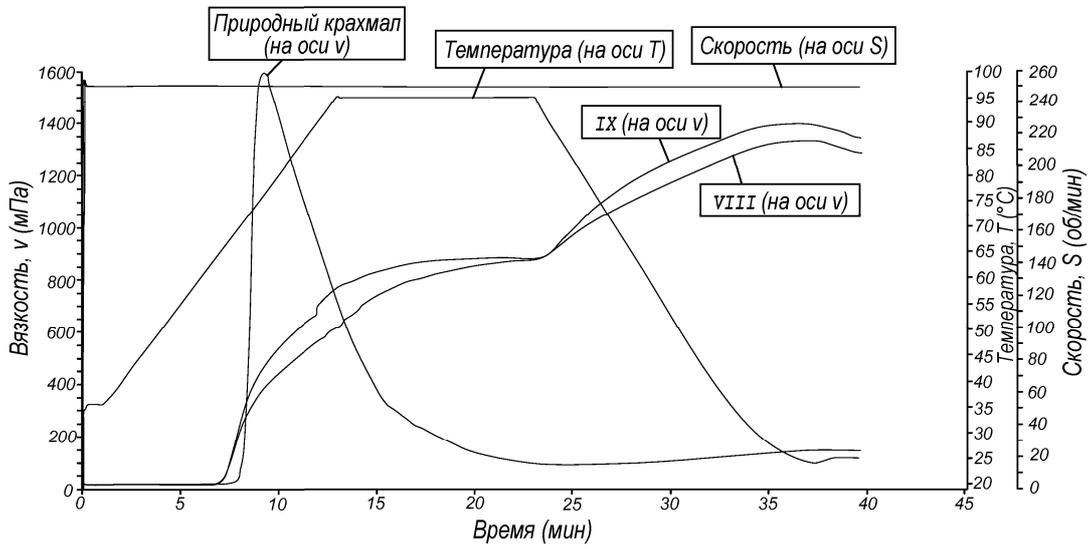
Фиг. 1C



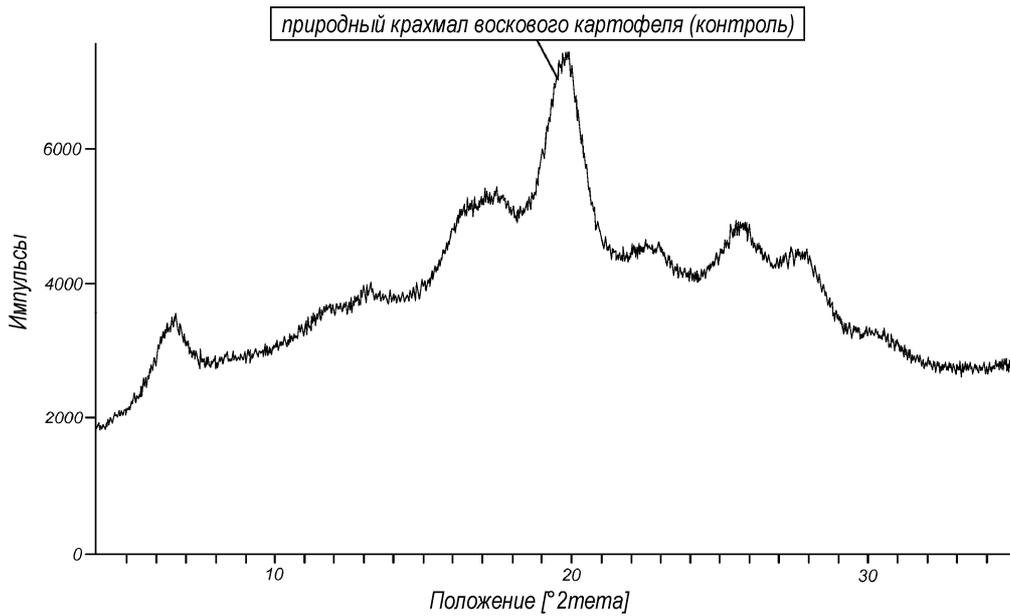
Фиг. 1D



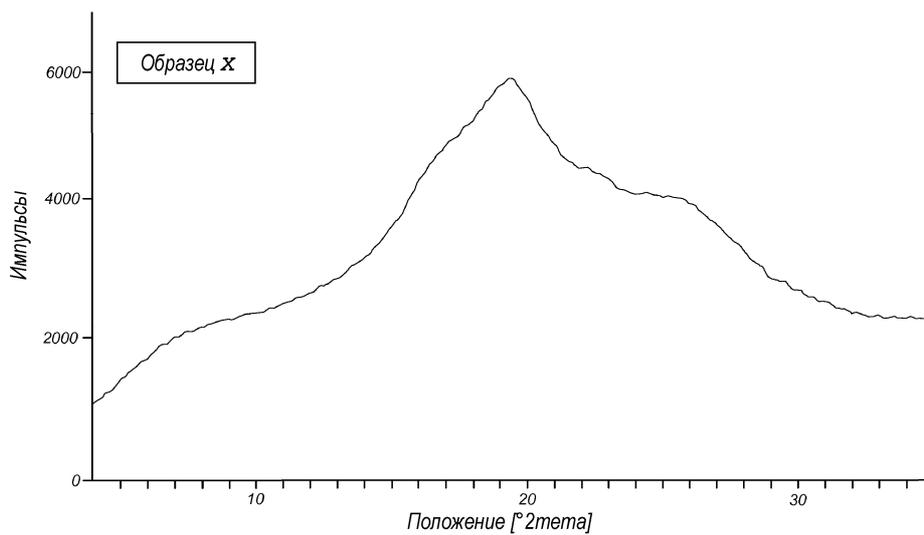
Фиг. 2А



Фиг. 2В



Фиг. 3А



Фиг. 3В

