



Sveriges lantbruksuniversitet
Fakulteten för naturresurser och lantbruksvetenskap
Institutionen för livsmedelsvetenskap

Modifierad stärkelse i livsmedel

– en översikt över kemiska modifikationer

Modified starches in food

– an overview of chemical modifications

John Bylund

Självständigt arbete • 15 hp • Grundnivå, G2E, Livsmedelsagronom

Institutionen för Livsmedelsvetenskap

Publikation nr 325

Swedish University of Agricultural Sciences
Department of Food Science

Uppsala 2011

Modifierad stärkelse i livsmedel

Modified starches in food

John Bylund

Handledare: Kristine Koch, SLU, Uppsala,
Institutionen för livsmedelsvetenskap

Examinator: Lena Dimberg, SLU, Uppsala,
Institutionen för livsmedelsvetenskap

Omfattning: 15 hp

Nivå och fördjupning: Grundnivå, G2E

Kurstitel: Självständigt arbete i livsmedelsvetenskap

Kurskod: EX0669

Program/utbildning: Livsmedelsagronom

Utgivningsort: Uppsala

Elektronisk publicering: <http://stud.epsilon.slu.se>

Nyckelord: modifierad, stärkelse, kemisk modifiering, enzymatisk modifiering, fysikalisk modifiering



Sveriges lantbruksuniversitet
Fakulteten för naturresurser och lantbruksvetenskap
Institutionen för Livsmedelsvetenskap

Sammanfattning

Olika typer av stärkelse är mycket viktiga råvaror i livsmedelstillverkning, inte bara som energirik kolhydrat utan även som en tillsats för att reglera livsmedels textur och viskositet. Modifierad stärkelse kan tillverkas med hjälp av en rad olika kemiska, enzymatiska och fysikaliska metoder. Denna studie syftar till att ge en översikt över de kemiska modifieringar som används för livsmedelstillverkning idag. Studien ger även en kortare inblick över vanliga enzymatiska och fysikaliska modifieringar. Modifikation av stärkelse utförs vanligtvis för att förändra stärkelses gelatinasitionstemperatur och viskositet eller för att öka dess resistens gentemot skjuvning, lågt pH, hög temperatur och retrogradering.

Kemisk modifiering sker antingen via substitution av fria hydroxigrupper i glukosenheterna eller via nedbrytning av stärkelsekedjan. De mest förekommande kemiska modifieringarna som används för livsmedelstillverkning är idag en kombination av korslänkingar med multifunktionella substituenten och stabiliserande modifikationer som acetylering eller hydroxypropylering. En annan vanlig modifiering är lipofil substitution av stärkelse vilket producerar amifil stärkelse som kan användas som emulgeringsmedel.

De kemiska modifikationer som idag är godkända för användning i livsmedel togs fram under mitten av 1900-talet och idag sker i princip ingen utveckling av nya kemiska modifieringar avsedda för livsmedel. Detta beror dels av de höga kostnader som förknippas med godkännandet av en ny livsmedelstillsats men även av ett större fokus på utvecklandet av nya enzymatiska och fysikaliska modifikationer.

Abstract

Different types of starches are very important in food applications, not only as an energy rich carbohydrate but also as a food additive used to regulate a foodstuffs texture and viscosity. Modified starches can be manufactured by different types of chemical, enzymatic and physical modifications. This thesis aims to give an overview of the chemical modifications that are used for food applications today. The thesis also gives a short overview of common enzymatic and physical modifications. Modifications of starch are usually performed to alter gelling temperature and viscosity of starches or to increase its resistance to shear, low pH, high temperature and retrograding.

Chemical modification is performed either by substitution of free hydroxyl-groups in the glucose units or by degradation of the starch chain. The most common chemical substitutions that is used for food applications today is a combination of cross-links with multi functional substituents and stabilizing modifications such as acetylating or hydroxypropylation. Another common modification of starch is lipophilic substitution which produces an amphiphilic starch that can be used as an emulsifier.

The chemical modifications which are approved for use in food applications today where developed during the middle of the 20th century and today there is virtually no development of new chemical modifications intended for use in food production. This is partly due to the high costs associated with the approval of new food additives but also a greater focus on the development of new enzymatic and physical modifications.

Innehållsförteckning

1 Syfte	7
2 Material och metoder	7
3 Introduktion	7
4 Kemiska modifieringar	10
2.1 Modifikationsgrad	10
2.2 Acetylering.....	11
2.3 Hydroxipropylering.....	14
2.4 Korslänkning och fosforylering.....	15
2.5 Dubbelmodifiering.....	18
2.6 Lipofil substitution	19
2.7 Oxidation och blekning	21
2.8 Syrahydrolys.....	22
2.9 Alkalibehandling	23
5 Fysikaliska och enzymatiska modifieringar	23
6 Slutsats	26
7 Referenser	27

1 Syfte

Syftet med denna rapport är att ge en översikt över de vanligaste modifieringar av stärkelse som används inom livsmedelsproduktion idag. Fokus har legat på kemiska modifieringar men även enzymatiska och fysikaliska modifieringar tas upp.

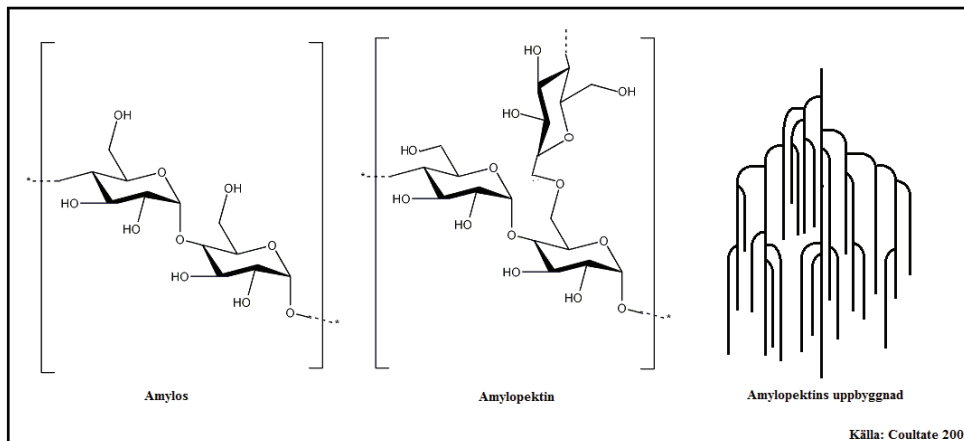
2 Material och metoder

Materialet som ligger till grund för denna litteraturstudie är insamlat via databaser tillgängliga via SLU-biblioteket. I huvudsak har databasen ISI Web of Knowledge använts i första hand. Förutom artiklar har även facklitteratur inom ämnet använts. De avgränsningar som gjorts är följande:

- Endast livsmedelsgodkända modifieringar har tagits med i litteraturstudien. Modifieringar för till exempel pappersindustri och läkemedelstillverkning har inte undersökts.
- Litteraturstudien fokuserar på kemiska modifieringar och ger bara en kort översikt om fysikaliska och enzymatiska modifieringar.
- Litteraturstudien fokuserar enbart på modifieringar som uppkommit efter skörd av grödan och tar inte upp modifieringar som uppkommit genom odlingsförhållanden, avel eller genetisk modifiering.
- Eftersom många kemiska modifieringar som används till livsmedel utvecklats under mitten av 1900-talet har inget urval gjort baserat på de undersökta artiklarnas ålder.

3 Introduktion

Stärkelse är kolhydrater uppbyggda av α -D-glukos och består i huvudsak av de två huvudkomponenterna amylos och amylopektin. Amylos består av oöppnade kedjor av α -D-glukos bundet i 1 \rightarrow 4 bindningar medan amylopektin i huvudsak är uppbyggt av 1 \rightarrow 4 bindningar men även 1 \rightarrow 6 bindningar som bildar förgreningsspunkter på i genomsnitt var 20-25 glukosmolekyl . (Bertoft 2004a, Hizukuri 1986). En schematisk bild över amylos och amylopektins uppbyggnad presenteras i Figur 1.



Figur 1. Amylos och amylopektins uppbyggnad.

Stärkelse är en av de viktigaste komponenterna i livsmedel. Först och främst bidrar stärkelsen i födan med energi och många stapelfödor som finns i världen är stärkelsrika produkter som ris, majs och vete. Stärkelse påverkar även ett livsmedels egenskaper, främst dess textur och viskositet, och därför används stärkelse i små mängder som en tillsats i en lång rad olika livsmedel för att påverka dessa egenskaper. Stärkelse används främst inom livsmedelsindustrin som förtjockningsmedel, gelatiniseringsmedel, bulkmedel och vattenhållande medel (Singh *et al* 2007).

Stärkelse produceras av gröna växter vilka använder stärkelsen som ett energilager och lagrar in stärkelsen i stärkelsegranuler. Stärkelse produceras av många olika slags växter och de viktigaste inom livsmedelsproduktion är majs, vete, potatis, ris och kassava (Taggart 2004). Stärkelsens egenskaper påverkas av vilken växt som producerat den och stärkelse från olika växtarter har olika användningsområden.

Stärkegranulernas struktur är ännu inte helt utredd men den idag rådande teorin går i korthet ut på att stärkelsegranulen är ordnad i växelvis amorfa och kristallina regioner. I de amorfa regionerna är stärkelsen starkt oordnad stärkelsen kan inte bilda en kristallstruktur. I de kristallina regionerna är stärkelsekedjorna starkt ordnade och kan bilda en kristallin struktur. Halten amylos och amylopektins förgreningspunkter är högre i de amorfa än i de kristallina regionerna. (Coultate 2009) Andra modeller för stärkelsegranulens uppbyggnad har lagts fram av till exempel Bertoft (2004b).

Det som möjliggör att stärkelse interagerar med varandra och bildar ordnade kristallstrukturer är att stärkelsekedjorna kan binda till varandra via vätebindning-

ar. Vätebindningarna är så starka att stärkelsegranulerna är olösliga i kallt vatten. Om blandningen hettas upp till en temperatur på ca 55-70 °C kan vätebindningarna inte längre hålla ihop stärkelsekedjorna vilka då kan binda till vatten. Granulerna tar upp vatten, börjar svälla och amylos börjar läcka ut ur granulerna. Resultatet blir att blandningens viskositet ökar och stärkelsegranulernas kristallina struktur upplöses, stärkelsen gelatiniseras. Om lösningen hålls varm och dessutom omröres sjunker viskositeten snart igen eftersom granulerna kollapsar och förstörs av den fysiska omrörningen. Denna effekt kallas för skjuvning. Om stärkelseblandningen får kallna börjar stärkelsemolekylerna återigen binda till varandra via vätebindningar. Fenomenet, som kallas retrogradering, leder till att stärkelsen börjar avge det vatten som bundits till stärkelsen. Om en stor andel av den gelatiniserade stärkelsen retrograderar kallas effekten synerges vilket utmärker sig i lösningar med låg andel stärkelse genom att viskositeten sjunker. Lösningar med hög andel stärkelse blir gummiartade och släpper ifrån sig vatten vid synerges (Coulter 2009).

Trots att stärkelse har stor användbarhet inom flera livsmedelsapplikationer har den även en del begränsningar som gör den olämplig att använda till vissa typer av livsmedel. Stärkelse är framförallt känsligt gentemot skjuvning, värmenedbrytning, lågt pH och retrogradering. Dessa fenomen gör att stärkelsen förlorar många av sina önskvärda egenskaper (Singh *et al* 2007). För att lösa dessa problem hos stärkelse har det utvecklats en rad olika metoder för att modifiera stärkelsemolekylen och påverka dess egenskaper. Beroende på vilka krav som ställs kan olika slags modifieringar utföras för att skraddarsy en stärkelsemolekyl med de egenskaper som önskas. Förutom förändringar som sker via odlingsbetingelser, växtförädling och genetisk modifikation kan stärkelsen modifieras efter skörd. Dessa modifikationer kan delas in i kemiska, fysikaliska och enzymatiska modifikationer (Taggart 2004).

Modifiering av stärkelse har utförts i över 100 år och merparten av de kemiskt modifierade stärkelsena som används idag utvecklades mellan 1940 och 1965 (BeMiller 2009).

Idag regleras användningen av modifierad stärkelse inom EU av EU-direktiv 1333/2008 EC och de modifikationer som får användas inom EU presenteras i Tabell 1. Fysikaliskt och enzymatisk modifierad stärkelse räknas som ingredienser och får märkas som ”stärkelse” i innehållsföreteckningar medan kemiskt modifierad stärkelse måste märkas som ”modifierad stärkelse” eller med sitt E-nummer. Vilket botaniskt ursprung som en modifierad stärkelse har behöver inte anges såtillvida den inte innehåller gluten.

På grund av att konsumenter gärna vill se så oprocesserade livsmedel som möjligt har det funnits ett intresse hos livsmedelsindustrin att utveckla nya typer av fysikaliskt- eller enzymatiskt modifierade stärkelse som kan ersätta de kemiska modifieringarna. Många kemiska modifieringar har dock inte kunnat ersättas utan används fortfarande (Taggart 2004).

Tabell 1. Modifierade stärkelse godkända för livsmedel (Taggart 2004, Livsmedelsverket 2011)

Stärkelse	E-nummer	Klassning	Märkning
Fysikaliskt modifierad stärkelse		Ingrediens	Stärkelse
Enzymatiskt modifierad stärkelse	-	- : -	- : -
Dextrin	-	- : -	Dextrin eller modifierad stärkelse
Syrabehandlad stärkelse	-	- : -	Modifierad stärkelse
Alkalibehandlad stärkelse	-	- : -	- : -
Blekt stärkelse	-	Tillsats	- : -
Oxiderad stärkelse	E 1404	- : -	- : -
Monostärkelsefosfat	E 1410	- : -	- : -
Distärkelsefosfat	E 1412	- : -	- : -
Fosfaterat distärkelsefosfat	E 1413	- : -	- : -
Acetylerad distärkelsefosfat	E 1414	- : -	- : -
Stärkelseacetat	E 1420	- : -	- : -
Acetylerad distärkelseadipat	E 1422	- : -	- : -
Hydroxipropylstärkelse	E 1440	- : -	- : -
Hydroxipropyldistärkelsefosfat	E 1442	- : -	- : -
Natriumoktenylsuccinatstärkelse	E 1450	- : -	- : -
Acetylerad oxiderad stärkelse	E 1451	- : -	- : -
Stärkelsealuminiumoktenylsuccinat	E 1452	- : -	- : -

4 Kemiska modifieringar

4.1 Modifieringsgrad

Det existerar idag en rad olika kemiska modifieringar som kan påverka en stärkelses egenskaper på olika sätt. Kemiska modifieringar utförs antingen genom kemisk substitution av fria hydroxylgrupper i stärkelsekedjan eller genom stärkelsekedjan bryts ned till mindre fragment, sk konvertering (Taggart 2004). Vid kemisk substitution mäts modifieringsgraden i ”Degree of substitution” (DS) eller molar substitution (MS). DS är ett mått på medelantalet substituerade hydroxylgrupper

per glukosenhet i en stärkelsekedja. Varje glukosring i en stärkelsekedja är uppbyggd av sex kolatomer varav tre av dessa, (C-2, C-3 och C-6) binder till en hydroxylgrupp. Eftersom varje glukosenhet har maximalt tre fria hydroxylgrupper tillgängliga för substitution kan DS maximalt vara 3. DS kan beräknas utifrån viktprocenten av en substituent i modifierad stärkelse via ekvationen som presenteras i Figur 2 (Billmers & Tessler 1996).

Vid tillverkning av vissa typer av substituerad stärkelse kan reagentet även binda till varandra och bilda längre polymerer. Dessa polymerer kan också binda till stärkelsemolekylen och antalet monomeriska substituenten kan på så sätt vara fler än tre per glukosenhet. Modifikationsgraden mäts då istället i MS vilket är ett mått på antalet mol substituent per mol glukosenhet i den modifierade stärkelsen (Singh *et al* 2007).

Vid konvertering av stärkelse mäts modifikationsgraden istället i dextrosekvivalenter (DE). DE är ett mått på hur många reducerande ändar som finns i kolhydraten. Glukos är en monosackarid där varje glukosmolekyl har en reducerande ände. Glukos har en DE på 100 medan en omodifierad amylopektinmolekyl har ett DE nära noll eftersom det bara finns en reducerande ände på en molekyl med tusentals sammanlänkade glukosenheter. Maltos, vilket är en disackarid med en reducerande ände har ett DE på 50 (Coulter 2009).

$$DS = \frac{162W}{100M - ((M-1)W)}$$

W = substituentens andel av stärkelsens totala vikt (%)
M = substituentens molekylvikt
Källa: Billmers & Tessler 1996

Figur 2. Beräkning av modifikationsgrad (DS)

4.2 Acetylering

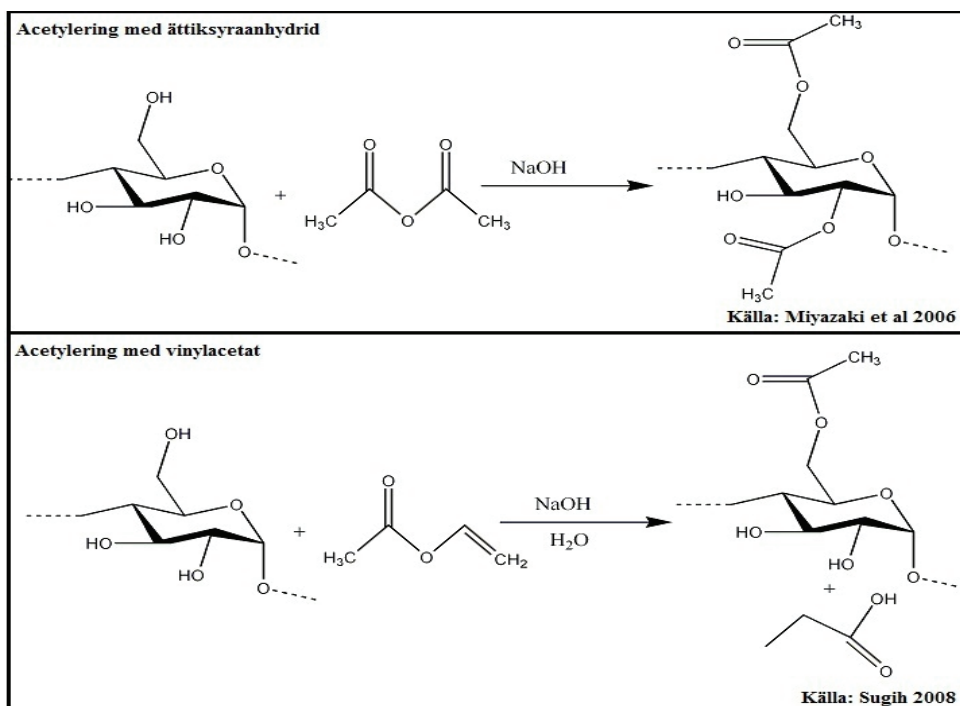
Stärkelseacetat (E 1420) har använts kommersiellt sedan slutet av 1940-talet (Be-Miller 2009) och är idag en av de vanligaste kemiska modifikationerna av stärkelse som används inom livsmedelsindustrin. Acetylering utförs vanligtvis på granulär stärkelse och vid acetylering substitueras hydroxylgrupper på stärkelsekedjan ofta med hjälp av ättiksyraanhydrid, men även andra reagenser kan användas. Acetylering försvagar interaktionen mellan stärkelsekedjor genom att acetylgrupperna utgör steriska hinder vilka försvårar för stärkelsekedjorna att rada upp sig och bilda vätebindningar. (Taggart 2004). Den minskade interaktionen mellan stärkelse-

kedjorna innebär att granulstrukturen försvagas och acetylerad stärkelse gelatiniseras därför vid en lägre temperatur än stärkelse (Singh *et al* 2007). Andra egenskaper som påverkas av acetylering är svällning och löslighet i vatten vilka båda ökar vid en låg modifieringsgrad (Singh *et al* 2007, Sodhi & Singh 2005). Acetylering hämmar även retrograderingen av stärkelse vilket förbättrar dess stabilitet vid nedkylning och frysning. Det är främst denna resistans gentemot retrogradering som gör att acetylerad stärkelse används i en lång rad av livsmedel som till exempel, bakverk, frysta livsmedel, pajer, såser, konserver, salladsdressing, snacks och barnmat (Sodhi & Singh 2005).

När stärkelse acetyleras binds acetylgrupperna via esterbindningar till stärkelsen. Inom livsmedelsindustrin används oftast lågmodifierad acetylerad stärkelse med ett DS under 0,2 (Taggart 2004, Billmers & Tessler 1996). Stärkelse med relativt hög modifieringsgrad används till livsmedel med låg vattenaktivitet på grund av den lägre gelatiniseringstemperaturen (Taggart 2004). Högmodifierad acetylerad stärkelse är inte godkänt för att användas i livsmedel men har andra tekniska applikationer.

Vid tillverkning av lågmodifierad acetylerad stärkelse är det viktigt att stärkelsegranulerna inte förstörs under processen. Tillverkning sker därför oftast genom att stärkelse blandas med vatten och ättiksyraanhydrid vid rumstemperatur och att pH regleras med en basisk katalysator till ca 8. (Billmers & Tessler 1996) Som katalysator används vanligtvis NaOH (Billmers & Tessler 1996) men även andra baser som KOH, Ca(OH)₂, Na₂CO₃, och Na₃PO₄ kan användas (Wang & Wang 2002). För en schematisk översikt över reaktionen se Figur 3.

Tillverkning av acetylerad stärkelse med hög DS kan ske med pyridin eller andra organiska lösningsmedel som DMSO, xylol, DMF eller isopropanol (Sugih 2008). Dessa tillverkningsmetoder används i laborativa försök men inte i kommersiell tillverkning på grund av höga kemikaliekostnader och svårigheter att avlägsna rester av lösningsmedel från den färdigmodifierade stärkelsen. Kommersiell tillverkning av högmodifierad acetylerad stärkelse utförs istället med samma metod som lågmodifierad stärkelse tillverkas, med ättiksyraanhydrid och NaOH som katalysator (Billmers & Tessler 1996).



Figur 3. Acetylering av stärkelse

Substitueringen är inte homogen och i första hand substitueras hydroxylgruppen på C-6 följt av C-2 och C-3 vilka inte är lika reaktiva på grund av steriska hinder. C-2 sitter närmare hemiacetalen och är därför mer reaktiv än hydroxylgruppen i C-3 position (Miyazaki *et al* 2006). Acetylering kan även ske via vinylacetat i vattenlösning. Denna reaktion lämnar acetaldehyd som en restprodukt (Billmers & Tessler 1996).

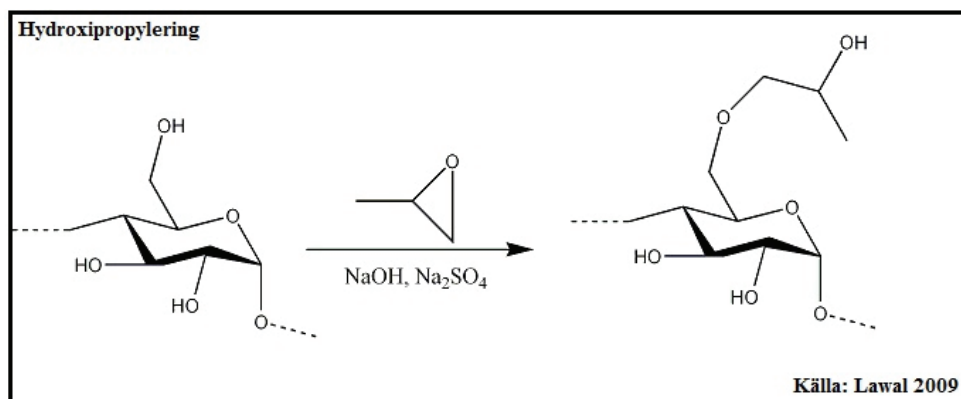
Acetylerad stärkelses egenskaper påverkas av modifieringsgraden (Sodhi & Sing 2005, Garg & Jana 2011). Vid en högre grad av acetylering sjunker antalet fria hydroxylgrupper som kan bilda vätebindning med varandra eller med vatten. Sjunker antalet tillräckligt mycket försämras flera av de egenskaper som förbättrades vid låg DS. Vid en DS på 1,65 försämrades svällningsförmåga, vattenlöslighet, och vattenbindningskapacitet jämfört med stärkelse (Garg & Jana 2011). Vid en modifieringsgrad på DS >2 är stärkelsen inte längre vattenlöslig utan måste istället lösas i organiska lösningsmedel (Sugih 2008). Högmodifierad acetylerad stärkelse är inte godkänt för användning i livsmedel men har andra användningsområden än lågmodifierad stärkelse (Billmers & Tessler 1996). Högmodifierad acetylerad stärkelses vattenavstötande egenskaper gör det exempelvis till ett intressant

råmaterial för att utveckla biologiskt nedbrytbara alternativ till plaster (Nättinen *et al* 2010).

4.3 Hydroxylpropylering

Hydroxylpropylerad stärkelse utvecklades under 1950-talet men började användas kommersiellt först på 1970-talet (BeMiller 2009). Hydroxipropylstärkelse (E 1440) tillverkas genom att stärkelse reagerar med propylenoxid samt en basisk katalysator (Miyazaki *et al* 2006, Singh *et al* 2007), oftast NaOH. För att bibehålla stärkelsens granulstruktur under tillverkningen tillsätts även NaCl eller Na₂SO₄ till en koncentration av 5-10 % av stärkelsens torrsvikt (Bergthaller 2004).

Hydroxypropylering är en eterifiering och sker via nukleofil substitution (Se Figur 4). Reaktionen sker först och främst vid hydroxylgruppen i C-2 position. Detta beror troligtvis på C-2 gruppens närhet till glukosenhetens hemiacetal vilket ökar dess reaktivitet. Hos hydroxipropylerad stärkelse är ca 75% av den substituerade hydroxipropylen bunden i C-2 position, 11 % i C-3 position och 14% i C-6 position (Miyazaki *et al* 2006). Vid reaktionen kan flera propylenoxid-enheter reagera med varandra och bilda en större substituent och därför mäts graden av modifikation i molar substitution (MS) (Singh *et al* 2007). Reaktionen sker till olika hög grad i olika delar av stärkelsegranulerna och är också olika för amylos och amylopektin (Singh *et al* 2007). Troligtvis sker hydroxylpropyleringen till en högre grad i de amorfa delarna av stärkelsegranulen än vad det gör i de kristallina områdena eftersom stärkelsen där är mer åtkomligt för reagenset. Som tidigare nämnts består de amorfa regionerna till största delen av amylos och amylopektinets förgreningspunkter (Singh *et al* 2007). Hydroxipropylering försvagar interaktionen mellan stärkelsekedjorna genom att de skrymmande substituenterna utgör steriska hinder. Detta minskar antalet vätebindning mellan stärkelsekedjorna och vatten får lättare att tränga in i stärkelsegranulen (Miyazaki *et al* 2006, Singh *et al* 2007). Hydroxipropylerad stärkelse får en lägre gelatiniseringstemperatur, högre viskositet och bildar en klarare gel jämfört med stärkelse vid upphettning i vatten. Detta beror troligtvis på att stärkelsegranulerna kan ta upp mer vatten och sväller mer innan de förlorar sin struktur. Den hydroxylpropylerade stärkelsen är även mer resistent gentemot retrogradering jämfört med stärkelse (Miyazaki *et al* 2006, Singh *et al* 2007, Lawal 2009).



Figur 4. Hydroxipropylering av stärkelse

Hydroxylpropylerad stärkelse används inom livsmedelsindustri med samma syfte som lågmodifierad acetylerad stärkelse och tillsätts till livsmedel för att bilda en klar stärkelsegel som är resistent gentemot retrogradering i exempelvis frysta livsmedel.

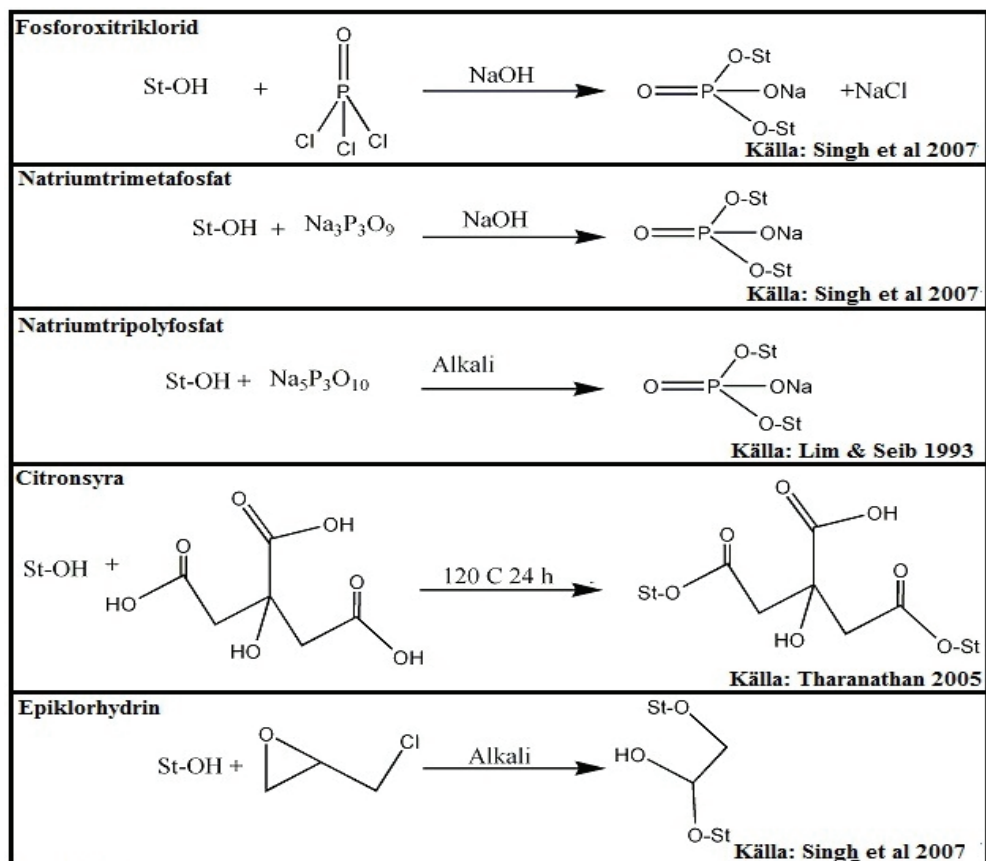
4.4 Korslänkning och fosforylering

Korslänkning är en samling kemiska modifieringar som använder sig av multifunktionella reagenser vilka kan binda till flera olika hydroxylgrupper samtidigt (Miyazaki *et al* 2006) via ester- eller eterbindingar (Singh *et al* 2007). Dessa kemiska korslänkningsinomer eller mellan stärkelsekedjor utgör starkare bindningar än de vätebindningar som vanligtvis finns mellan stärkelsekedjor. Vid upphettning i vatten kan de modifierade stärkelsegranulerna svälla och bilda en gel när vätebindningarna mellan stärkelsekedjorna försvagas, men de starkare kemiska bindningarna gör att stärkelsegranulerna behåller sin struktur till en högre utsträckning och den viskösa gelen får en ökad tålighet gentemot skjuvning, syrahydrolys och sönderkokning (Singh *et al* 2007, Singh *et al* 2010, Miyazaki *et al* 2006). Korslänkning ökar gelatiniseringstemperaturen för en stärkelsegel och gör gelen mer opak. Många korslänkningsinomer ökar också stärkelsens känslighet emot retrogradering, jämfört med nativ stärkelse, därför kombineras ofta korslänkning med acetylering eller hydroxipropylering (Singh *et al* 2007, Taggart 2004). Korslänkningsinomer utförda med fosfatbaserade reagenser har däremot visat sig förbättra stärkelsens resistens gentemot retrogradering (Chung *et al* 2004).

Korslänkning har visat sig öka stärkelsens resistens gentemot enzymatisk nedbrytning och öka dess innehåll av resistent stärkelse (Wepner *et al* 1999, Han &

BeMiller 2007). Detta kan innebära hälsofördelar då en ökad andel resistent stärkelse har visat sig sänka ett livsmedels glykemiska index (Han & BeMiller 2007).

Korslänkad stärkelse kan tillverkas med hjälp av flera olika reagenser (Singh *et al* 2007). Vanliga reagenser vid korslänkning är natriumtrimetafosfat, mononatriumfosfat, epiklorhydrin, fosforoxitriklorid, eller en blandning av adipinsyra, ättiksyraanhydrid och en blandning av vinylklorid och succinylsyraanhydrid (Singh *et al* 2007, Miyazaki *et al* 2006) och citrat (Wepner *et al* 1999) (Figur 5).



St = Stärkelse

Figur 5. Reagenser vid korslänkning

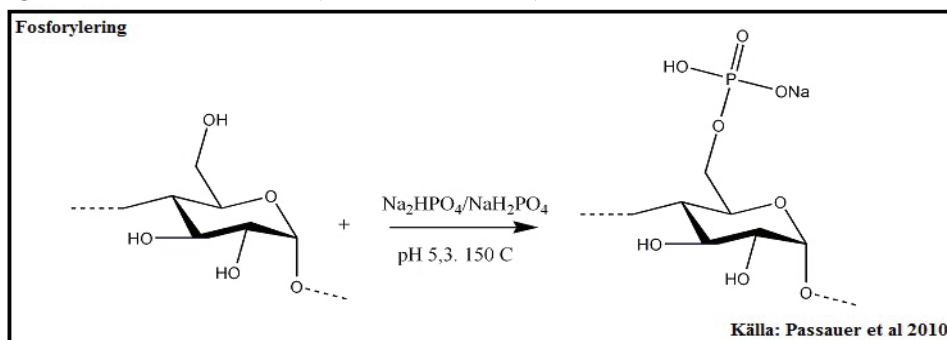
De korslänkningar som är godkända att använda till livsmedel inom EU är distärkelsefosfat (E 1412) och fosfaterad distärkelsefosfat (E 1413). Utöver dessa finns även andra korslänkade stärkelser som även modifierats ytterligare och som tas upp i avsnitt 2.5.

Valet av reagens påverkar den modifierade stärkelsens egenskaper. Andra faktorer som påverkar de modifierade stärkelsernas egenskaper är stärkelsens ursprung,

modifikationsgrad och reaktionsförhållanden som pH, tid och temperatur. Gemensamt för de olika modifikationerna är att vid ökad modifikationsgrad ökar granulernas resistens emot svällning och nedbrytning medan deras löslighet i vatten minskar (Singh *et al* 2007). Vid användning fosfatbaserade reagenser eller epiklorhydrin påverkar reaktionsförhållandena andelen mono- och di- esterbindingar.

Korslänkning sker inte homogent i stärkelsegranulerna (Singh *et al* 2007, Jane *et al* 1992). Reaktiva substituenten som PO_3 hinner inte tränga in inuti stärkelsegranulerna och modifieringen dominerar därför vid stärkelsegranulernas yta. Vid hög modifieringsgrad med PO_3 bildas en stark yta av korsbunden stärkelse runt stärkelsegranulerna som förhindrar att granulerna sväller för mycket och förlorar sin struktur. På grund av denna effekt har PO_3 -behandlad stärkelse ökad viskositet jämfört med stärkelse behandlad med natriumtrimetafosfat eller epiklorhydrin. (Singh *et al* 2007). Adipinsyra och epiklorhydrin reagerar i större utsträckning med amylopektin än med amylos (Jane *et al* 1992). Till livsmedelsapplikationer används vanligtvis fosfat-baserade eller adipinanhydrider (Taggart 2004). Epiklorhydrin är svårslösligt i vatten och bryts delvis ned till glycerol under modifieringen och används därför i en lägre utsträckning (Shiftan *et al* 2000).

Vid fosforylering av stärkelse kan man förutom korslänkad distärkelsefosfat även tillverka monostärkelsefosfat. Monostärkelsefosfat (E1410) bildar inga korslänningar utan fosfatgrupperna utgör istället steriska hinder för att stärkelsekedjorna skall kunna interagera med varandra (Tharanathan 2005). Monostärkelsefosfat bildar en klarare gel med högre viskositet än stärkelse och de steriska hinder som fosfatgrupperna utgör ökar även stärkelsens resistans gentemot retrogradering (Cornell 2004). Monostärkelsefosfat tillverkas genom att behandla torr stärkelse med Na_2HPO_4 eller NaH_2PO_4 i hög temperatur och lågt pH (Passauer, Liebner & Fischer 2009) (Figur 6) och modifieringen sker ofta till en högre modifikationsgrad än distärkelsefosfat (Tharanathan 2005).



Figur 6. Tillverkning av monostärkelsefosfat.

Korslänkning har stora effekter på stärkelsens egenskaper och redan vid en så låg modifikationsgrad som en korslänkning på var 10 000:e glukosenhet påverkas stärkelsen märkbart (Tharanathan 2005). Vid livsmedelstillverkning används ofta korslänkad stärkelse med en korslänkning per 100-3000 glukosenheter vilket motsvaras ett DS på 0,0003-0,01 (Taggart 2004).

Det finns uppgifter om att stärkelse behandlats med fosforoxitriklorid i laborativ miljö så tidigt som på 1910- talet men korslänkad stärkelse började inte användas inom livsmedelsindustrin förrän på 1940-talet då flera modifieringar patenterades (BeMiller 2009). Idag är korslänkad stärkelse den vanligaste kemiska modifieringen som används inom livsmedelstillverkning (Taggart 2004). Korslänkning används för att förhindra att stärkelsen bryts ned och att viskositeten sjunker på grund av skjuvning, lågt pH eller sönderkokning under tillverkning eller lagring (Taggart 2004, Singh *et al* 2007).

4.5 Dubbelmodifiering

Dubbelmodifiering är stärkelse som modifierats med flera olika kemiska modifieringar för att kombinera deras önskvärda egenskaper. Dubbelmodifierade stärkelser har en stor betydelse för dagens livsmedelsindustri och de används ibland annat till salladsdressingar, konserver, frysta livsmedel och puddingar (Singh *et al* 2007).

De allra vanligaste dubbelmodifieringarna tillverkas genom att stärkelsen korslänkas för att öka resistensen gentemot skjuvning, syrahydrolys och sönderkokning. Stärkelsen modifieras även med en stabiliserande modifikation som acetylering eller hydroxiporylering för att öka dess resistens gentemot retrogradering. Tillåtna dubbelmodifieringar inom EU är acetylerad distärkelsefosfat (E 1414), hydroxipropyldistärkelsefosfat (E 1442), acetylerad distärkelseadipat (E 1422) samt acetylerad oxiderad stärkelse (E 1451).

Dubbelmodifierad stärkelse som korslänkats och stabiliserats har en högre hetviskositet och bildar en stabilare gel jämfört med stärkelse (Singh *et al* 2007). Dubbelmodifierad stärkelse som korslänkats med fosfatbaserade reagenser har en väldigt god resistens gentemot retrogradering eftersom korslänknings och stabiliseringen har en synergistisk effekt på stärkelsens resistens mot retrogradering. (Wu & Seib 1990)

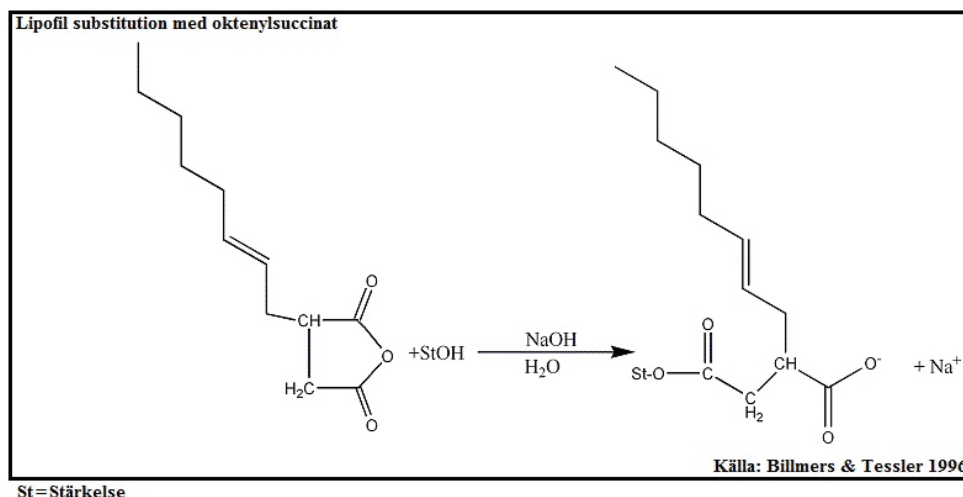
Förutom de faktorer som påverkar de vilken effekt de enskilda modifieringarna har, t.ex. pH, modifieringsgrad och reaktionstemperatur så är också i vilket ordning modifikationerna utförs en viktig faktor. Vid hydroxylpropylering och kors-

länkning ökar antalet korslänknings om stärkelsen först hydroxypropyleras. Om stärkelsen istället korslänkas först sjunker graden av hydroxypropylering jämfört med hydroxypropylering av omodifierad stärkelse. Korslänkad och hydroxypropylerad stärkelse har även visat sig ha lägre gelatinisationstemperatur och viskositet jämfört med hydroxypropylerad och korslänkad stärkelse (Singh *et al* 2007).

Den vanligaste dubbelmodifieringen inom livsmedelsindustri är idag hydroxypropylerad stärkelse som korslänkas. Det är oklart i vilken ordning som hydroxypropylering och korslänkning skall utföras för optimala lagringsstabilitet. Singh *et al* (2007) hävdar att hydroxypropylering först ger bäst lagringsstabilitet medan Wang and Wang 2000 hävdar motsatsen. Även acetylering och korslänkning används men acetylering ger inte lika lagringsstabil stärkelse som hydroxypropylering (Reddy & Seib 2000).

4.6 Lipofil substitution

Oktenylsuccinatanhydrid (OSA) är anhydriden till en dikarboxylsyra med en åtta kol lång hydrofob kolkedja, den används för att tillverka modifierade stärkelser med både hydrofoba och hydrofila egenskaper (Taggart 2004). Tillverkning av OSA-stärkelse patenterades 1953 (Bao *et al* 2003) och sker via kemisk substitution (Billmers & Tessler 1996). Reaktionen utförs vanligtvis genom att hela stärkelsegranuler blandas med vatten och oktenylsuccinatanhydrid (Bai & Shi 2011). En tillsats av NaOH höjer pH vilket tillåter oktenylsuccinatanhydriden att bilda esterbindningar med de hydroxigrupper som finns i stärkelsen (Figur 7). (Billmers & Tessler 1996).



Figur 7. Lipofil substitution av stärkelse.

Bai and Shi (2011) modifierade och analyserade maltodextrin, en delvis hydrolyserad stärkelse vars granulstruktur redan är förstörd. Maltodextrin modifierades till en högre modifikationsgrad jämfört med hela stärkelsegranuler och substituenterna fördelades jämnt över hydroxylgrupperna i C-2, C-3 och C-6 position samt de reducerande ändarna hos maltodextrinen. Hos stärkelsegranuler var modifikationsgraden som högst i stärkelsegranulens amorfa regioner och amylos modifierades till en högre grad än amylopektin. Substitueringen hos stärkelsegranulerna skedde främst på hydroxylgrupperna i C-2 och C-3 position.

Den mest utmärkande egenskapen hos OSA-stärkelse är att den är amfifil och kan bilda emulsioner mellan vatten och lipider (Bai & Shi 2011). Modifieringen påverkar även andra egenskaper hos stärkelsen, men även modifikationsgraden och stärkelsekällan har stor effekt på vilka egenskaper den färdigmodifierade stärkelsen har. OSA-stärkelse har ofta lägre gelatinasitionstemperatur och högre hetviskositet än stärkelse (Han & BeMiller 2007). Modifikationsgraden hos OSA-stärkelse som modifierats i en vattenfas med intakt granulstruktur har däremot låg effekt på stärkelsens emulgerande egenskaper (Viswanathan 1999).

I en undersökning av Bao *et al* (2003) modifierades en rad olika stärkelsekällor med oktenylsuccinat till olika hög modifikationsgrad. Resultatet visade att modifierad ris- och vetestärkelse hade lägre gelatinationstemperatur vid låga modifikationsgrader, högre hetviskositet och högre viskositet efter nedkylning. Modifierad potatisstärkelse hade däremot inte högre hetviskositet och en högre gelatinasitionstemperatur jämfört med omodifierad potatisstärkelse. Gemensamt för de olika stärkelse typerna var att stärkelsegelens hårdhet sjönk med ökande modifikationsgrad .

Modifiering med oktenylsuccinatanhydrid sänker stärkelsens digerbarhet genom att aktiviteten hos stärkelsenedbrytande enzymer som α -amylas, amyloglukosidas och pullulas hämmas (Bao *et al* 2003) vilket höjer andelen resistent- och långsamt nedbruten stärkelse (Han & BeMiller 2007). Mycket låg modifikationsgrad krävs för att ge OSA-stärkelse emulgerande egenskaper. OSA stärkelse som skall användas för livsmedelstillverkning modifieras ofta till ett DS på 0,015. I laborativa tester har man funnit att ett DS på cirka 0,07 är optimalt för att bilda emulsioner (Viswanathan 1999).

OSA-stärkelse i form av natriumoktenylsuccinatstärkelse (E 1450) och stärkelsealuminiumoktenylsuccinat (E 1452) används för dess amfifila egenskaper i livsmedel med både olje- och vattenfaser t.ex. i salladsdressing och som bindemedel för spraytorkade smak- och aromämnen (Taggart 2004).

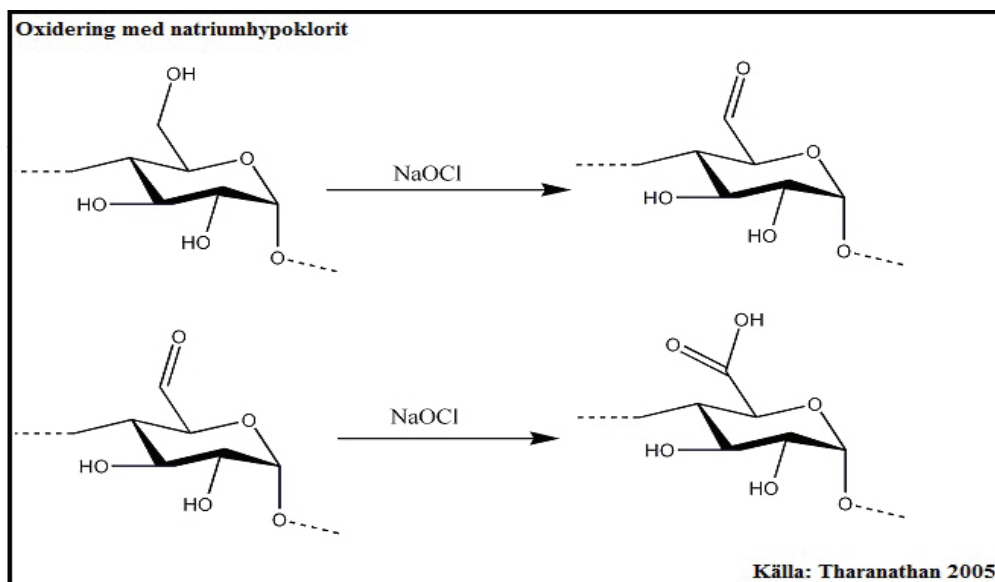
4.7 Oxidation

Oxiderad stärkelse (E 1404) tillverkas genom att stärkelse reagerar med ett oxidationsmedel. Vanligtvis används natriumhypoklorit som oxidationsmedel men även perjodat, kromsyra, kaliumpermanganat, kvävedioxid (Kuakpetoon & Wang 2001), ozon(Chan 2011), väteperoxid, natriumbisulfit, perättiksyra, svaveldioxid och ammoniumpersulfat används (Dias *et al* 2011).

Vid tillverkning oxideras hydroxylgrupperna i stärkelsekedjan till karbonyl- och karboxylgrupper (Figur 8). Under reaktionen depolymeriseras även stärkelsekedjorna och bryts ned till kortare polymerer (Dias *et al* 2011, Taggart 2004). Oxidering sker inte homogent i stärkelsegranulen utan sker till en högre grad i de amorfa regionerna vilka innehåller en högre andel amylos (Kuakpetoon & Wang 2001). Oxideringen sker mest effektivt i lågt eller neutralt pH och eftersom oxideringen genererar värme behöver reaktionen kylas (Tharanathan 2005).

Vid högre pH bildas en större andel karboxylgrupper vilka ökar hydrofiliteten hos stärkelsen. Karboxylgrupperna utgör även större steriska hinder vilket gör stärkelsen mer resistent gentemot retrogradering. (Tharanathan 2005).

Oxidering med perjodat leder till att både hydroxylgrupperna i C-2 och 3 position på en glukosenhet oxideras. På så sätt bildas dikarbonyl- eller dikarboxylgrupper vilka kan reagera med amino- eller imonogrupeer. Denna modifiering används inte i livsmedelsapplikationer utan kommer mest till användning vid pappershårdning och läderberedning (Tharanathan 2005).



Figur 8. Oxidering Bildning av karbonyl- och karboxylgrupper vid oxidering med natriumhypoklorit.

Oxiderad stärkelse har lägre hetviskositet jämfört med stärkelse. Oxiderad stärkelse bildar även en klar gel med en god stabilitet gentemot retrogradering eftersom de bildade karbonyl- och framför allt karboxylgrupperna utgör steriska hinder som förhindrar att stärkelsekedjorna binder till varandra (Taggart 2004).

Oxiderad stärkelse används inom livsmedelstillverkning till bland annat godistillverkning, brödbakning och som ersättning för gummi arabicum (Kuakpetoon & Wang 2001).

Oxiderad stärkelse som oxiderats till en mycket låg modifikationsgrad kallas för blekt stärkelse (Taggart 2004).

4.8 Syrahydrolys

Syrahydrolys är en av de äldsta metoderna för att modifiera stärkelse och metoden har använts i över 100 år (Singh & Ali 1987, BeMiller 2009). Vid syrahydrolys behandlas stärkelse uppblandat med vatten med syror. Det låga pH:t hydrolyserar bindningarna mellan glukosenheterna och stärkelsekedjorna bryts ned. Processen kan pågå i flera dagar i rumstemperatur eller i under några timmar i förhöjd temperatur (Tharanathan 2005).

Syrahydrolys utförs på intakta stärkelsegranuler och det är i huvudsak de amorfa regionerna hos stärkelsegranulen som hydrolyseras (Taggart 2004).

Nedbrytningen försvagar granulstrukturen och vid upphettning förstörs granulstrukturen snabbt vilket bildar en stärkelsegel med låg hetviskositet. Vid avsvälning retrograderar de kortare stärkelsekedjorna snabbt och bildar en gel vars viskositet är högre än motsvarande gel från omodifierad stärkelse (Taggart 2004).

Vid syrahydrolys sker ett flertal olika reaktioner som bland annat ger upphov korsbindningar via transglykolysation och små mängder av en lång rad olika ämnen bildas, exempelvis gentiobios, maltos och hydroximetylfurfural (Tharanathan 2005). Syrahydrolyserad stärkelse används i livsmedelstillverkning bland annat vid godistillverkning där den låga gelaniseringstemperaturen och hetviskositeten underlättar kokning av sockerrika smeter med låg vattenaktivitet (Taggart 2004).

Graden av hydrolysering mäts i hur många dextrosekvivalenter (DE) stärkelsen har. Syrahydrolyserad stärkelse med ett högt DE har ofta bismaker och färgen mörknar under processen. På grund av detta kombinerat med problem att tvätta bort syrarester efter tillverkning har syrahydrolys alltmer ersatts av en kombination av syrahydrolys och enzymatisk hydrolys eller hydrolys enbart utförd med hjälp av enzymer (Tharanathan 2005, BeMiller 2009).

4.9 Alkalibehandling

Alkalibehandlad stärkelse innefattar all slags stärkelse som enbart behandlats med en bas. Traditionellt har man i flera kulturer behandlat sina lokala stärkelseprodukter med olika slags baser. Till exempel behandlas majsmjöl med kalkvatten vid tillverkning av tortillas i Sydamerika och en blandning av natrium- och kaliumkarbonat, kallad kansui, används för att behandla vetemjöl till nudlar och dumplings i kina (Lai *et al* 2002).

Tillverkning sker idag vanligtvis genom att stärkelse blandas med natriumhydroxidlösning och etanol varvid blandningen får reagera i 25-35 °C innan natriumhydroxiden neutraliseras med saltsyra. Därefter tvättas den alkalibehandlade stärkelsen med etanol och torkas (Chen & Jane 1994). När stärkelse behandlas med starka baser blir stärkelsekedjorna svagt negativt laddade genom att protoner från dihydroxylgrupperna dissocierar. De negativt laddade stärkelsekedjorna repellerar varandra och binder istället till de positivt laddade natriumjonerna vilka stabiliserar stärkelsegranulen (Lai *et al* 2002). Resultatet blir att stärkelsegranulen sväller och stärkelsens kristallstruktur störs. Vid höga pH-värden förstörs kristallstrukturen i stärkelsegranulernas kristallina regioner (Yan & Zhengbiao 2010). Förutom granulsvällning så depolymeriseras även stärkelse vid höga pH-värden och kortare stärkelsefragment bildas. (Jackson *et al* 1988).

Eftersom många kemiska modifieringar utförs i högt pH med natriumhydroxid som katalysator är det troligt att dessa stärkelsers egenskaper även påverkas på liknande sätt (Lai *et al* 2002). Alkalibehandlad stärkelse tar lätt upp vatten och har väldigt låga gelatinationstemperaturer. Alkalibehandlad stärkelse bildar geler med högre viskositet och resistens gentemot retrogradering jämfört med stärkelse (Jackson *et al* 1988). Jämfört med pregelatiniserad stärkelse bildar alkalibehandlad stärkelse en mer viskös gel med en slätare textur (Bello-Perez *et al* 2000). Alkalibehandlad stärkelse används inom livsmedelsindustri vid tillverkning av produkter som inte tål kokning och vid tillverkning av t.ex. såspulver som inte kokas vid beredning (Taggart 2004).

5 Fysikaliska och enzymatiska modifieringar

Stärkelsens egenskaper kan förutom kemiska modifieringar även modifieras med hjälp av enzymer och fysikaliska metoder. De vanligaste fysikaliska och enzymatiska

tiska modifikationerna utförs för att påverka granulstrukturen, depolymerisera eller transpolymerisera stärkelsen.

De vanligaste fysikaliska modifikationerna som används för livsmedelstillverkning är baserade på värmebehandling (Taggart 2004) men andra metoder som t.ex. ultraljudsbehandling (Lida 2008) och högtrycksbehandling (Tharanathan 2005) har undersökts. Enzymatiska modifikationer utförs idag med hjälp av fyra olika typer av enzymer: endoamylaser, exoamylaser, avgreningsenzymer och transferaser.

Endoamylaser är olika former av α -amylaser vilka kan hydrolysera α ,1-4 glykosidbindningar i de inre delarna av stärkelsekedjorna och bildar på så sätt grenade oligosackarider (Maarel *et al* 2002). De vanligaste α -amylaser som används i livsmedelsindustrin är isolerade från olika *Bacillus*-arter och skiljer sig främst åt i deras temperaturoptimum, pH-optimum och deras specificitet (Marchal, Beeftink & Tramper 1999).

Exoamylaser verkar på stärkelsekedjornas ändar. De exoamylaser som vanligtvis används för livsmedelstillverkning är β -amylas som enbart kan hydrolysera α ,1-4 glykosidbindningar och glukoamylas som kan hydrolysera både α ,1-4 och α ,1-6 glykosidbindningar. (Marchal, Beeftink & Tramper 1999).

Avgreningsenzymer är endoenzymer som kan arbeta inne i stärkelsekedjorna och är kapabla att hydrolysera α ,1-6 glykosidbindningar och bryta ned de starkt förgrenade amylopektinet till ogrenade polymerer. Vanliga enzymer vid livsmedelstillverkning är pullulanas och isoamylas.

Transferaser flyttar på stärkelsekedjor mellan olika stärkelsemolekyler genom att hydrolysera α ,1-4 glykosidbindningar hos en stärkelsemolekyl och fästa polymeren på en ny position, antingen på samma stärkelsemolekyl eller på en annan stärkelsemolekyl med en glykosidbindning. Det finns många olika typer av transferaser som kan bilda olika slags bindningar. Vissa transferaser, t.ex. cyklodextrin glykosyltransferas, bildar ringslutna cyklodextriner genom att binda en polysackarids reducerande ände till dess icke-reducerande ände (Maarel *et al* 2002).

En vanlig modifiering av stärkelse som kan ske via både enzymatiska och fysikaliska metoder är tillverkning av dextrin. Dextrin är en samling delvis hydrolyserade stärkelsepolymer med en dextrosekvivalent på under 20 (Marchal, Beeftink & Tramper 1999). Dextriner delas in i vita dextriner, gula dextriner och ”British gums” beroende på deras tillverkningsätt och egenskaper (Taggart 2004).

Dextriner framställda via fysikaliska metoder, så kallade pyrodextriner, tillverkas genom att rosta stärkelsen. Tack vara stärkelsen naturliga fukthalt på 10-20% och eventuellt en katalytisk tillsats av syra hydrolyseras stärkelsen under upphett-

ning. De kortare polymerer som då bildas kan till en viss del repolymeriseras och ge upphov till förgrenade polymerer (Taggart 2004). Dextriner kan även framställas med hjälp av en rad olika hydrolyserande enzymer som bryter ned stärkelsen. Pyrodextriner innehåller högre halter glukos än enzymatiskt framställda dextriner vilket ger pyrodextrinerna en sötare smak och högre färgutveckling än enzymatiskt tillverkade dextriner (Marchal, Beeftink & Tramper 1999).

Enzymatisk modifikation används mestadel till att hydrolysera stärkelse och metoden har idag till stor utsträckning ersatt syrahydrolys av stärkelse eftersom enzymatisk modifikation ger en större kontroll på slutproduktens egenskaper (Tharanathan 2005, BeMiller 2009).

Ett av de största användningsområdena för enzymatisk modifikation av stärkelse är tillverkning av glukos-fruktossirap (BeMiller 2009). Tillverkningen av glukos-fruktossirap utvecklades på 1960-talet (BeMiller 2009) och är idag en av de vanligaste enzymatiska modifikationerna som används. I USA uppskattas att glukos-fruktossirap utgöra ca 40 % av de kaloriinnehållande sötningsmedel som används (Parker, *et al* 2002).

Tillverkning av glukos-fruktossirap sker genom att majsstärkelse först prepareras med alkali eller syra. Den preparerade stärkelseslurryn blandas med två olika enzymer, α -amylas och glukooamylas (även kallat amyloklukosidas). α -amylas hydrolyserar stärkelsen till oligosackarider vilka i sin tur hydrolyseras till glukos av glukooamylas. Glukossirapen som bildas pumpas sedan genom en kolumn med det immobiliserade enzymet glukosisomeras vilket isomeriserar glukosen till fruktos. Resultatet av de tre olika enzymaktiviteterna är en blandning av 90 % fruktos och 10 % glukos (HFCS-90) vilket vanligtvis blandas med glukossirap för att skapa de kommersiella produkterna HFCS-55 (55 % fruktosinnehåll) eller HFCS-42 (42 % fruktosinnehåll) (Parker, *et al* 2002).

Pregelatinisering är en vanlig fysikalisk metod för att producera en stärkelseprodukt som inte behöver kokas ytterligare för att bilda en gel. Metoden går ut på att stärkelse uppblandat i vatten hettas upp över sin gelatiniseringstemperatur. Den bildade gelen torkas sedan till ett pulver. Torkning och kokning sker oftast samtidigt och de vanligaste metoderna är trumtorkning, med extruder eller spraytorkning. Vid trumtorkning måste stärkelsen malas efter torkning vilket skadar granulstrukturen och ger en modifierad stärkelse med lägre viskositet än dess motsvarande stärkelse. Trumtorkning var länge den dominerande metoden för pregelatinisering av stärkelse men blir idag allt mer ersatt med spraytorkning eftersom spraytorkad stärkelse håller en jämnare kvalitet och inte behöver malas (Taggart 2004).

6 Slutsats och diskussion

Modifierad stärkelse används inom livsmedelsindustrin för att förbättra vissa egenskaper hos stärkelse. Vanligtvis är syftet med kemisk modifiering att bibehålla stärkelsens positiva egenskaper vid tillverkning eller lagring samt att ge stärkelsen förbättrade eller nya egenskaper. Detta görs genom att stärka granulstrukturens resistens gentemot skjuvning, lågt pH, hög temperatur eller fördröja retrograderingen av gelatiniserad stärkelse. De vanligaste kemiska modifieringarna är korslänkning, vilket stärker granulstrukturen samt acetylering och hydroxipropylering vilka ökar resistensen gentemot retrogradering. Ofta kombineras dessa modifieringar för att ytterligare öka stärkelsens stabilitet.

Andra kemiska modifieringar bryter istället ned stärkelsekedjan till kortare polysackarider. Dessa modifieringar används främst för att sänka kokpunkten och viskositeten hos den modifierade stärkelsen.

De kemiska modifieringar som är tillåtna att använda i livsmedel idag har använts i flera decennier. Utvecklingen av nya kemiska modifieringar går långsamt på grund av de höga kostnaderna det innebär att utföra de omfattande studier som krävs för att få en ny tillsats godkänd för livsmedelstillverkning (Thatanathan 2005). Utvecklingen av kemiskt modifierad stärkelse har istället fokuserat på applikationer utanför livsmedelssektorn, t.ex. för pappersindustri och biologiska alternativ till plastmaterial.

Den utveckling som har skett inom livsmedelssektorn har istället fokuserat på att optimera tillverkningen av de modifieringar som redan används och undersöka hur valet av olika stärkelsekällor påverkar slutprodukten.

Både fysikaliska- och enzymatiska metoder används idag för att modifiera stärkelse avsedd för livsmedelstillverkning. Det finns ett intresse att utveckla dessa typer av modifieringar för att ersätta kemiskt modifierade stärkelser eftersom enzymatisk- och fysikaliskt modifierad stärkelse inte behöver märkas med termen ”modifierad stärkelse” på innehållsförteckningar. Enzymatisk konvertering av stärkelse ger också möjlighet att noga kontrollera vilka slags bindningar som hydrolyseras vilket gör det möjligt att styra modifieringen. Biokemiska metoder för att upptäcka och producera nya typer av enzymer utvecklas hela tiden och troligtvis kommer nya enzymatiska metoder att utvecklas.

På senare år har både kunskapen och intresset för hur olika kolhydrater i vår kost påverkar vår hälsa ökat betydligt och här finns ännu en stor utvecklingspotential för olika stärkelsemodifieringar. Man har redan tagit fram modifierade stärkelser som efterliknar fetts organoleptiska egenskaper vilka kan fungera som ett

mindre kaloririkt alternativ till riktigt fett. En annan tänkbar hälsoeffekt hos modifierad stärkelse är att flera av dagens befintliga modifieringar påverkar stärkelsens glykokemiska index (GI). Denna effekt utnyttjas inte idag till fullo och skulle kunna utvecklas för att ta fram stärkelsesrika produkter med ett lågt GI.

7 Referenser

- Bai, Y. & Shi, Y.C. (2011). Structure and preparation of octenyl succinic esters of granular starch, microporous starch and soluble maltodextrin. *Carbohydrate Polymers* 83(2), 520-527.
- Bao, J.S., Xing, J., Phillips, D.L. & Corke, H. (2003). Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat, and potato starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51(8), 2283-2287.
- BeMiller, J.N. (2009). One hundred years of commercial food carbohydrates in the United States. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57(18), 8125-8129.
- Bergthaller, W. (2004) Developments in potato starches i Eliasson, A.C. Starch in Food : Structure, Function and Applications. Cambridge, , GBR: Woodhead
- Bertoft, E. (2004a) Analysing starch structure i Eliasson, A.C. Starch in Food : Structure, Function and Applications. Cambridge. GBR: Woodhead
- Bertoft, E. (2004b). On the nature of categories of chains in amylopectin and their connection to the super helix model. *Carbohydrate Polymers* 57(2), 211-224.
- Billmers, R.L. & Tessler, M.M. (1996). Preparation and properties of starch esters. *Journal of Environmental Polymer Degradation. Vol. 4, No. 2.*
- Chan, H.T., Leh, C.P., Bhat, R., Senan, C., Williams, P.A. & Karim, A.A. (2011). Molecular structure, rheological and thermal characteristics of ozone-oxidized starch. *Food Chemistry* 126(3), 1019-1024.
- Chung, H.J., Woo, K.S. & Lim, S.T. (2004). Glass transition and enthalpy relaxation of cross-linked corn starches. *Carbohydrate Polymers* 55(1), 9-15.
- Cornell, H. (2004), The functionality of wheat starch i Eliasson, A.C.. Starch in Food : Structure, Function and Applications. Cambridge, , GBR: Woodhead
- Coulter (2009), Food-The chemistry of its components 5th edition. RSC publishing
- Dias, A.R.G., Zavareze, E.D., Elias, M.C., Helbig, E., da Silva, D.O. & Ciacco, C.F. (2011). Pasting, expansion and textural properties of fermented cassava starch oxidised with sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers* 84(1), 268-275.
- Diop, C.I.K., Li, H.L., Xie, B.J. & Shi, J. (2011). Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates. *Food Chemistry* 126(4), 1662-1669
- Garg, S. & Jana, A.K. (2011b). Effect of Propylation on the Characteristics of Corn Starch and Variation of Properties with Different Degrees of Substitution. *Journal of Applied Polymer Science* 119(3), 1383-1392.
- Han, J.A. & BeMiller, J.N. (2007). Preparation and physical characteristics of slowly digesting modified food starches. *Carbohydrate Polymers* 67(3), 366-374.
- Hizukuri, S. (1986). Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carbohydrate Research* 147(2), 342-347.
- Iida, Y., Tuziuti, T., Yasui, K., Towata, A. & Kozuka, T. (2008). Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 9(2), 140-146.

- Jane, J., Xu, A., Radosavljevic, M. & Seib, P.A. (1992). Location of amylase in normal starch granules. I. Susceptibility of amylose and amylopectin to cross-linking reagents. *Cereal Chemistry* 69(4), 405-409.
- Kuakpetoon, D. & Wang, Y.J. (2001). Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. *Starch-Starke* 53(5), 211-218.
- Lawal, O.S. (2009). Starch hydroxyalkylation: physicochemical properties and enzymatic digestibility of native and hydroxypropylated finger millet (*Eleusine coracana*) starch. *Food Hydrocolloids* 23(2), 415-425.
- Lim, S. & Seib, P.A. (1993). Preparation and pasting properties of wheat and corn starch-phosphates. *Cereal Chemistry* 70(2), 137-144.
- Livsmedelsverket (2011). E-nummernyckel 2011.
- Maarel, M.J.E.C.v.d., Veen, B.v.d., Uitdehaag, J.C.M., Leemhuis, H. & Dijkhuizen, L. (2002). Properties and applications of starch-converting enzymes of the alpha-amylase family. *Journal of Biotechnology* 94(2), 137-155.
- Marchal, L.M., Beeftink, H.H. & Tramper, J. (1999). Towards a rational design of commercial maltodextrins. *Trends in Food Science & Technology* 10(11), 345-355
- Miyazaki, M., Van Hung, P., Maeda, T. & Morita, N. (2006). Recent advances in application of modified starches for breadmaking. *Trends in Food Science & Technology* 17(11), 591-599.
- Parker, K., Salas, M. & Nwosu, V.C. (2010). High fructose corn syrup: production, uses and public health concerns. *Biotechnology and Molecular Biology Reviews* 5(5), 71-78.
- Passauer, L., Bender, H. & Fischer, S. (2010). Synthesis and characterisation of starch phosphates. *Carbohydrate Polymers* 82(3), 809-814.
- Passauer, L., Liebner, F. & Fischer, K. (2009). Starch Phosphate Hydrogels. Part I: Synthesis by Mono-phosphorylation and Cross-linking of Starch. *Starch-Starke* 61(11), 621-627.
- Reddy, I. & Seib, P.A. (2000). Modified waxy wheat starch compared to modified waxy corn starch. *Journal of Cereal Science* 31(1), 25-39.
- Shiftan, D., Ravanella F., Alexandre Mateescu, M. & Marchessault, R.H. (2000). Change in V/B polymorphatioand T1 relaxation of epichlorohydrin cross-liked high amylose starch excipient. *Starch*, 52, 186-195.
- Singh, A.V., Nath, L.K. & Anudwipa, S. (2010). Pharmaceutical, food and non-food applications of modified starches: a critical review. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry* 9(7), 1214-1221.
- Singh, J., Kaur, L. & McCarthy, O.J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications - A review. *Food Hydrocolloids* 21(1), 1-22.
- Singh, V. & Ali, S.Z. (1987). Comparative Acid modification of various Starches. *Starch-Starke* 39(11), 402-405.
- Sodhi, N.S. & Singh, N. (2005). Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *Journal of Food Engineering* 70(1), 117-127.
- Sugih Asaf Kleopas, Synthesis and Properties of starch based biomaterials, MS thesis, university of Groningen. 2008.
- Taggart, P. (2004), Starch as an ingredient: manufacture and applications i Eliasson, A.C.. Starch in Food : Structure, Function and Applications. Cambridge, , GBR: Woodhead
- Tharanathan, R.N. (2005). Starch-value addition by modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 45(5), 371-384.

- Viswanathan, A. (1999). Effect of Degree of substitution of octenyl succinate starch on the emulsification activity on different oil phases. *Journal of Environmental Polymer Degradation* 7(4), 191-196.
- Wang, Y.J. & Wang, L.F. (2000). Effects of modification sequence on structures and properties of hydroxypropylated and crosslinked waxy maize starch. *Starch-Starke* 52(11), 406-412.
- Wepner, B., Berghofer, E., Miesenberger, E., Tiefenbacher, K. & Ng, P.N.K. (1999). Citrate starch - Application as resistant starch in different food systems. *Starch-Starke* 51(10), 354-361.
- Wu, Y.S. & Seib, P.A. (1990). Acetylated and hydroxypropylated distarch phosphates from waxy barley: Paste properties and freeze-thaw stability. *Cereal Chemistry* 67(2), 202-208.

I denna serie publiceras större enskilda arbeten motsvarande 15-30 hp
vid Institutionen för Livsmedelsvetenskap, Sveriges lantbruksuniversitet.