



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91103405.6

[51] Int.Cl⁵

C08L 5/02

[43] 公开日 1991 年 12 月 4 日

[22] 申请日 91.5.21

[30] 优先权

[32] 90.5.22 [33] US [31] 527,224

[71] 申请人 沃纳-兰伯特公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 弗兰克·J·本尼克

罗 修

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 姜建成 罗才希

A23L 1/236

说明书页数: 8

附图页数: 2

[54] 发明名称 改进的聚右旋糖组合物

[57] 摘要

一种基本不含苦味化合物和生色化合物的聚右旋糖组合物,可作为填充剂使用掺加到低热值食品中。具体地说,该填充剂可以与高强度甜味剂配合而成为食品中糖的代用品,从而降低其热值,但又不损害其质地和口感。市售聚右旋糖含有能引起苦味和变色的酸性化合物,从而阻碍了它在许多食品中的应用。这种聚右旋糖可用经过改进的离子交换柱色谱法进行纯化。

<21>

1. 一种聚右旋糖组合物，它基本没有颜色和苦味残留化合物，该组合物的制备方法包括：

- a. 将聚右旋糖溶解在一种溶剂中；
- b. 将所形成的聚右旋糖溶液的 pH 调至约 3.0 或更高；
- c. 使所述溶液通过离子交换柱；
- d. 收集并浓缩所得到的流出液，直到回收到可工业应用的聚右旋糖组合物。

2. 权利要求 1 的聚右旋糖组合物，其中所述溶剂为水。

3. 权利要求 2 的聚右旋糖组合物，其中聚右旋糖在溶液中的浓度范围为约 10%—90%。

4. 权利要求 3 的聚右旋糖组合物，其中聚右旋糖在溶液中的浓度范围为约 30%—40%。

5. 权利要求 3 的聚右旋糖组合物，其中所述离子交换柱由阴离子交换树脂组成。

6. 权利要求 3 的聚右旋糖组合物，其中所述离子交换柱由阳离子交换树脂组成。

7. 权利要求 3 的聚右旋糖组合物，其中所述离子交换柱由混合床树脂组成。

8. 权利要求 5 的聚右旋糖组合物，其中所述阴离子交换树脂选自以下酸性树脂：纤维素衍生物、几丁质、硅酸盐、葡聚糖、聚丙烯酰胺凝胶、乙烯基交联树脂，以及它们的混合物。

9. 权利要求 6 的聚右旋糖组合物，其中所述阳离子交换树脂选

自以下碱性树脂：纤维素衍生物、几丁质、硅酸盐、葡聚糖、聚丙烯酰胺凝胶、乙烯基交联树脂，以及它们的混合物。

10. 权利要求7的聚右旋糖组合物，其中所述混合床交换树脂选自以下碱性和酸性树脂的混合物：纤维素衍生物、聚丙烯酰胺凝胶、乙烯基交联树脂、葡聚糖、几丁质、硅酸盐。

11. 权利要求5、6或7的聚右旋糖组合物，其中所述聚右旋糖溶液在室温下通过所述离子交换柱。

12. 权利要求11的聚右旋糖组合物，其中所述聚右旋糖溶液在高温和高压下通过所述离子交换柱。

13. 权利要求1的聚右旋糖组合物，其中所述聚右旋糖溶液通过所述离子交换柱一次以上。

14. 一种聚右旋糖填充剂，它可用于掺在低热值食品中，并基本不含有苦味化合物。

15. 权利要求14的聚右旋糖填充剂，它基本上不含有生色化合物。

16. 权利要求14或15的聚右旋糖组合物，其中所述生色化合物和苦味化合物是酸性的。

17. 一种纯化聚右旋糖的方法，该方法包括如下步骤：

- a. 将聚右旋糖溶于一种溶剂中；
- b. 将该聚右旋糖溶液的 pH 调至约 3.0 或更高；
- c. 使所述溶液通过离子交换柱；
- d. 收集并浓缩所得到的流出液，直到回收基本上有功能的产品。

18. 权利要求17的方法，其中所述溶剂是水。

19. 权利要求18的方法，其中聚右旋糖在溶液中的浓度范围为约10%—90%。

20. 权利要求19的方法，其中聚右旋糖在溶液中的浓度范围为约30%—40%。

21. 权利要求19的方法，其中所述离子交换柱由阴离子交换树脂组成。

22. 权利要求19的方法，其中所述离子交换柱由阳离子交换树脂组成。

23. 权利要求19的方法，其中所述离子交换柱由混合床树脂组成。

24. 权利要求21的方法，其中所述阴离子交换树脂选自以下酸性树脂：纤维素衍生物、硅酸盐、葡聚糖、几丁质、聚丙烯酰胺凝胶、乙烯基交联树脂，以及它们的混合物。

25. 权利要求22的方法，其中所述阳离子交换树脂选自以下碱性树脂：纤维素衍生物、几丁质、硅酸盐、葡聚糖、聚丙烯酰胺凝胶、乙烯基交联树脂，以及它们的混合物。

26. 权利要求23的方法，其中所述混合床交换树脂选自以下碱性和酸性树脂的混合物：纤维素衍生物、聚丙烯酰胺凝胶、葡聚糖、几丁质、硅酸盐、乙烯基交联树脂，以及它们的混合物。

27. 权利要求21、22或23的方法，其中所述聚右旋糖溶液在室温下通过所述离子交换柱。

28. 权利要求27的方法，其中所述聚右旋糖溶液在高温和高压下通过所述离子交换柱。

29. 权利要求17的方法，其中所述聚右旋糖溶液通过所述离子交换柱一次以上。

改进的聚右旋糖组合物

本发明涉及用离子交换柱纯化聚右旋糖，从而生产出基本不含某些风味剂化合物的产品，这些风味剂化合物会损害聚右旋糖的味道和视觉美感，进而损害其在食品中作为填充剂的应用。更具体地说，本发明提供经过脱色处理的纯化聚右旋糖，该产品由于除去了苦味化合物而具有优异的风味品质。

聚右旋糖是一种不生热量的水溶性低热值填充剂。它是一种无规交联的葡聚糖聚合物，是由葡萄糖经酸催化缩合而生成的。授予 Rennhard 的美国专利 3,766,165 和 3,876,794 详述了用无水熔融聚合法制备多聚葡萄糖和麦芽糖产品的方法，该方法使用非挥发性的食用有机多元羧酸如柠檬酸作为催化剂、交联剂或聚合活化剂。

聚右旋糖是一种基本上无营养的碳水化合物（约 1 卡/克）代用品。它可作为糖代用品并具有糖的许多理想工艺性质，但没有甜味。在以糖为主的常规组合物甜味过强的场合，这种无甜味的填充能力很有利。此外，这种无甜味的填充能力在与高强度甜味剂合用时特别有利，所制成的低热值食品具有常规含糖食品的理想质地，但却不含糖所带来的热量。

聚右旋糖的市售商品有三种形式：聚右旋糖 A 是一种无定形的微酸性易熔粉末；聚右旋糖 N 是聚右旋糖 A 经中和后的浅色 70% 溶液；聚右旋糖 K 是一种经过中和的粉状聚右旋糖 A。这些产品由美国纽约

州纽约市的辉瑞公司生产。由于聚合过程产生的是多精和糖类残余物的混合物，这些产品都不是纯净的聚右旋糖产品。所有这些聚右旋糖产品都含有多种残余的化合物，如葡萄糖、山梨糖醇、柠檬酸和其它化合物，这些化合物参与形成这些产品的味道、颜色和热值。另外，所有这些聚右旋糖产品还都含有其它低分子量化合物，如 1，6-葡萄糖酐（左旋葡聚糖）和 5-羟甲基糠醛，以及一系列糠醛衍生物，这些化合物也产生苦味和发霉异味。虽然这些低分子量化合物仅以少量存在于聚右旋糖产品中（1，6-葡萄糖酐约为 4%，苦味；5-羟甲基糠醛约为 0.1 PPM，发霉异味），但在聚右旋糖为中等含量至高含量时，上述数量就足以对聚右旋糖在大多数食品中的可用性产生不利影响。

授予 Torres 的美国专利 4,622,233 公开了处理聚右旋糖的第一种方法，该方法是先用漂白剂脱色，然后对脱色后的物料进行纯化。在该专利中公开并请求保护的另一种方法用于减少 A 型聚右旋糖的颜色、葡萄糖含量和葡萄糖酐含量，该方法包括下列步骤：

(a) 在 25°C~90°C 的温度和约 2.5-9.0 的 pH 下，使 A 型聚右旋糖的 60-70% (w/w) 水溶液与批准用于食品的漂白剂接触；(b) 如果步骤 (a) 产物的 pH 约为 7.0，则将其调至约 6.0；(c) 加入一种或更多种选自甲醇、乙醇和乙酸乙酯的溶剂，使所述溶剂占混合物的 50-80% (w/w)；(d) 滤出终产物，并在需要时进行干燥。但该专利的纯化方法涉及到并非必需的脱色操作。此外，这种方式的脱色操作可能是一种不良的工艺要求和条件，它本身会引起其他问题。例如，用 Torres 专利 4,622,233 的方法纯化出的聚右旋糖在进行高温加热时，例如在烹煮过程中，聚

右旋糖又会出现颜色。另外，漂白步骤会留下一些难以去除的不良的残余化学物。此外，Torres 的方法还需要一些额外的步骤，因而要求更多的时间、操作和能耗。

1987年4月29日提交的题为“纯化聚右旋糖的方法及含聚右旋糖的组合物”的美国专利申请043,793，公开了一种制备不经漂白的纯化聚右旋糖产品的方法，该方法是使浓度约为10%—90%的聚右旋糖水溶液与极性有机溶剂如乙醇或丙酮紧密接触。上述申请已转让给本申请的受让人沃纳—兰伯特公司。聚右旋糖与溶剂的比例为约5%—45%（重量）聚右旋糖对约35%—85%（重量）溶剂。然后使该混合物平衡而形成一个富含污染物的级分和一个富含聚右旋糖的级分。然后把这两个级分分开以使用含聚右旋糖的级分。

1988年5月13日提交的题为“用反渗透法纯化聚右旋糖”并也已转让给沃纳—兰伯特公司的共同未决美国专利申请193,961，公开了一种方法及用此方法生产的纯化聚右旋糖组合物，其中用经过改进的反渗透技术除去低分子量化合物，如1,6-葡萄糖酐和多种糠醛衍生物。这些低分子量化合物会产生市售产品中常见的发霉酸异味，因而去除这些化合物将得到味道更为纯正的优异产品。

然而，上述方法或产品均未成功地除去制造过程中留下的所有残留污染物。本发明的一个目的是生产一种用于食品的聚右旋糖组合物，该组合物基本上没有市售产品所带有的发霉苦异味。本发明的另一个目的是生产一种通过除去上述污染物而脱色的聚右旋糖组合物，从而生产出更为美观的产品。更具体地说，本发明的目的是利用离子交换法来纯化聚右旋糖，这种方法意外地除去大部分的苦异味和发霉异味，而这些异味看来是由结合在离子交换树脂上的化合物造成的。发现这

些化合物与聚右旋糖聚合物紧密结合到过去对它们完全不了解的程度。除去这些化合物不仅得到更为纯正且无苦味的优异聚右旋糖组合物，而且同时使该组合物脱色，从而增强了它在应用于各种食品中时的美观性。

通过用经过改进的离子交换树脂柱纯化市售产品，生产出一种优异的聚右旋糖填充剂组合物。该方法除去了一些前所未知的化合物，这些化合物与聚右旋糖聚合物紧密结合，使组合物产生苦味并变色，从而大大损害了它作为填充剂的应用。更具体地说，使聚右旋糖溶液通过阴离子、阳离子或混合床树脂柱，除去与聚右旋糖聚合物紧密结合的带电荷化合物。这种离子交换柱纯化法还能达到比以前所能达到的更高的收率和更快的加工速度。

图 1 a 是一个聚右旋糖样品在进行离子交换纯化前的高压液相色谱（HPLC）色谱图。

图 1 b 是一个聚右旋糖样品在用离子交换树脂处理后的 HPLC 色谱图。

图 1 F 是从离子交换树脂中洗出的滞留液的 HPLC 色谱图。

图 2 画出了未经处理的商品聚右旋糖组合物与本发明聚右旋糖组合物的味道好坏比较结果，按 1（低）至 10（高）得出感观评分。

意外地发现，某些化合物是市售聚右旋糖所带有的苦异味和棕黄色斑点的主要原因，据认为，这些化合物是在葡萄糖聚合过程中产生的。一般来说，聚右旋糖是用柠檬酸作催化剂进行酸催化反应而产生的长链葡萄糖聚合物。鉴于柠檬酸是一种三元羧酸，所以不必受任何确定理论的束缚便可以认为，在缩合过程中，柠檬酸的羧基官能团（ COO^- ）与葡萄糖分子的羟基（ OH^- ）形成共价酯键，从而紧密

结合在一起。不仅聚右旋糖由此而产生苦味，而且在缩合过程中由于糖溶液被加热，一般会使葡萄糖或糖焦糖化，从而使聚右旋糖带有棕色并产生多种风味化合物。

经典的离子交换分离法在工艺上是熟知的，但尚未用于纯化聚右旋糖这样的合成填充剂。离子交换树脂一般有两种类型。阴离子交换树脂为一般含三种胺基(NH_3^+)或其它碱性基团的有机分子。在特定 pH 下，这些基团带正电(+)，因而能结合带负电的基团如有机酸。在洗脱过程中，随着已经纯化了、含有所要的目的化合物的溶液流过柱子，酸性化合物留在树脂上。这些交换树脂一般含有与苯乙烯和二乙烯基苯共聚物相连的季铵基，例如

$[\text{O}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+ \text{Cl}^-$ 。公知的阴离子树脂有 Amberlite IR-45 (Rohm & Haas 公司, Phila., Penna.)、Dowex 1 (Dow 化学公司, Midland, Michigan)、Duolite (Diamond Alkali 公司, Redwood City, Calif.)、Ionac A-450 (Ionac 化学公司, New York, New York)。这些树脂一般由酸性树脂组成，包括纤维素衍生物、几丁质、聚丙烯酰胺凝胶、葡聚糖、硅酸盐和乙烯基交联树脂。

阳离子交换树脂也由有机物组成，一般含有三种作为结合官能部位的酸性基团，例如硫酸根(SO_3^-)、磷酸根(PO_3^-)或羧基(COO^-)，这些基团与丙烯酸或苯乙烯和二乙烯基苯的共聚物相连。这些基团在特定 pH 以上带负电，因此与带正电(+)的分子结合，从而从过柱的溶液中除去这些分子而得到纯化的目的产物。也可以用离子交换柱来结合所要的化合物或分子，从而将其从过柱的溶液中分

离出来。然后根据所用的树脂用酸或碱溶液洗脱出连在树脂上的目的化合物。这样就从树脂中移出了结合的级分，然后可进行分离和干燥。合适的阳离子交换树脂包括 Amberlite IR-120、Dowex 50W、Duolite C-20 等。这些树脂可以从与上述相同的来源买到，并且一般是由列为阴离子交换树脂的相同衍生物组成的碱性树脂。

用于实施本发明的第三类离子交换柱使用了由阴离子（+）和阳离子（-）树脂组成的混合床树脂。意外地发现，使用这类离子交换柱不仅能去掉聚右旋糖发苦的酸味，而且能部分脱色。可用的树脂材料包括硅酸盐、几丁质和纤维素衍生物，例如 W. & R. Balston 公司（Maidstone, Kent, England）生产并销售的 AE-纤维素、DEAE-纤维素、TEAE-纤维素和 G.E. 纤维素。其它合适的树脂材料包括丙烯酸树脂或苯乙烯与二乙烯基苯的共聚物。

用于实施本发明的特定的离子交换树脂是经过预溶胀的 Whatman 牌小颗粒状二乙氨基乙基纤维素树脂 DE 52，这种树脂也是由 W. & R. Balston 公司生产的。

一般来说，酸性污染物在 pH 值为 3.0 以上时带负电荷，因此可以用带正电的阴离子交换树脂将其从溶液中除去。最好用碱将欲纯化的聚右旋糖溶液调至 pH 值约为 4.0 或更高，例如用氢氧化钠（NaOH）、氢氧化钾（KOH）、碳酸钠（ Na_2CO_3 ）、碳酸氢钠（ NaHCO_3 ）等。

用于实施本发明的聚右旋糖可以是上述三种类型中的任何一种。在本发明的一个实施方案中，根据所用阴离子交换树脂的总容量和数量，以约 0.1 至 100 的干重比使调过 pH 的聚右旋糖与阴离子交换树脂混合。聚右旋糖的浓度范围可为约 10%—90%，优选的是

约20%—60%，最优选的是约30%—40%。聚右旋糖与树脂的混合可以分批进行，也可以在柱内连续进行，并可加热或加压以加快混合速度。该混合物的pH应为4.0或更高，以确保酸性基团完全解离，但也必须与离子交换树脂相适应。pH可以用缓冲体系来维持。可用的缓冲剂包括磷酸盐、乙酸盐等。

可以对溶液中的聚右旋糖组合物进行一次或多次洗脱，反复洗脱会提高最终产物的纯度。然后用工艺上已知的干燥法中的任何一种方法，如喷雾干燥、蒸发等，浓缩聚右旋糖溶液，直至得到可工业应用的产品。为能在工业上应用，聚右旋糖既可以是干燥固体，也可以是固体含量很高的粘性溶液，只要满足特定用途的要求就可以。

提出以下实施例以更好地限定聚右旋糖组合物及其纯化方法的发明特征。应该承认，可以对实施例中所用的工艺参数或材料作微小的变动，因此这些实施例应被视为仅仅是说明性的，而不应误认为是限定所附权利要求书的要旨和范围。

实施例 1

在500克二乙氨基乙基纤维素树脂（经过预溶胀的Whatman DE52 小颗粒状阴离子交换树脂）中加入1000毫升聚右旋糖溶液（5% w/w 的去离子水溶液）。将该浆液调至pH 6.0并搅拌，然后用Whatman 1号滤纸真空过滤。流出液标为“A”。用一倍体积的蒸馏水（1000毫升）洗涤树脂，将混合物再次过滤，第二批流出液标为“B”。将洗涤和过滤操作再重复三次，流出液分别标为C、D和E。最后一次洗涤使用500毫升0.12 N NaCl溶液以洗掉树脂上吸附的所有酸性低聚物。如上所述收集并过滤这批流出液，标为滞留液“F”。图1显示了未经处理的聚右旋糖（1a）、

流出液 A (1 b) 和滞留液 F (1 f) 的高压液相色谱图。

该色谱图清楚地表明，未经处理的聚右旋糖在 6 分钟时出现一个主峰，并有第二个次峰，它表明柠檬酸的存在。19 分、22 分和 27 分处的另一些次峰是由于存在一些低分子量污染物，如 1, 6-葡萄糖酐、山梨糖醇和葡萄糖。在用适当的有机溶剂进行双相提取后，可用气相色谱法检测出糠醛衍生物。另一方面，流出液 A 的色谱图显示出一个由聚右旋糖聚合物产生的主峰。但作为未处理样品一部分的第二个次峰消失，这个次峰是由柠檬酸和其它酸性化合物造成的。然而在滞留液 F 的色谱图 (图 1 F) 中，在 6 分钟和 8 分钟处又出现了这些次峰，表明其中存在有酸性化合物和柠檬酸。滞留液 F 色谱图中的第一个和第二个峰分别占粗制聚右旋糖总重量的约 1 % 和 0.75 %。第一个峰被认为是酸性聚右旋糖聚合物的混合物，而第二个峰是柠檬酸。在流出液 B、C、D 和 E 中未观察到任何峰，这表明洗涤后的树脂不含有残留的非酸性聚右旋糖 (数据未给出)。流出液 A 是去掉了苦味的聚右旋糖，几乎不含结合的酸性化合物、低聚物或游离柠檬酸。浓缩后，将该级分掺入硬糖，由感官评定小组评味。图 2 清楚地表明，商品聚右旋糖固有的苦味大大降低。

图 1

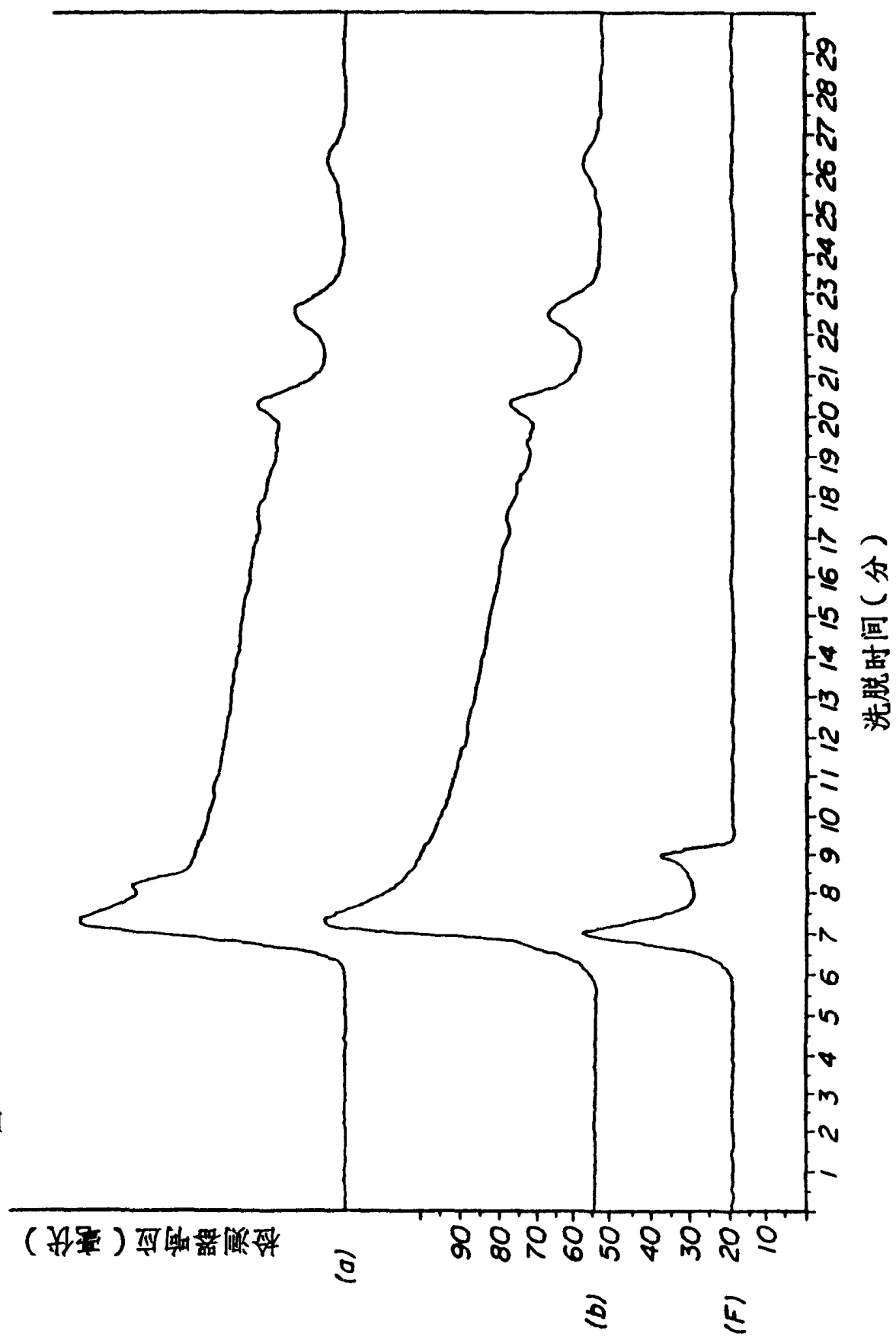


图 2

