

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C11B 1/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580033445.9

[43] 公开日 2007 年 9 月 12 日

[11] 公开号 CN 101035884A

[22] 申请日 2005.9.8

[21] 申请号 200580033445.9

[30] 优先权

[32] 2004.9.30 [33] JP [31] 288228/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/016498 2005.9.8

[87] 国际公布 WO2006/038422 日 2006.4.13

[85] 进入国家阶段日期 2007.3.30

[71] 申请人 札幌啤酒株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 栗原利夫

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 陈建全

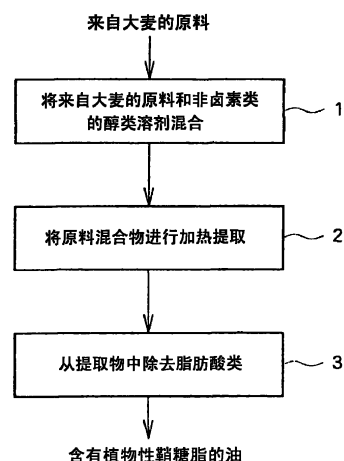
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称

含有植物性鞘糖脂的油的制造方法

[57] 摘要

本发明提供由来自大麦的原料有效地制造异味的产生得到了抑制的植物性鞘糖脂的方法。本发明的植物性鞘糖脂的制造方法包括混合非卤素类的醇类溶剂并对该原料混合物进行加热的提取工序(2)、和从由所述提取工序(2)得到的提取物中除去脂肪酸类的脂肪酸类除去工序(3)。



1. 一种含有植物性鞘糖脂的油的制造方法,其特征在于,其包括将来自大麦的原料与非卤素类的醇类溶剂混合并将该原料混合物进行加热的提取工序、和从由所述提取工序得到的提取物中除去脂肪酸类的脂肪酸类除去工序。

2. 权利要求1所述的含有植物性鞘糖脂的油的制造方法,其特征在于,在所述提取工序中,将所述原料混合物加热至80~160℃。

3. 权利要求1所述的含有植物性鞘糖脂的油的制造方法,其特征在于,所述提取工序和脂肪酸类除去工序在惰性气体下进行。

4. 权利要求1所述的含有植物性鞘糖脂的油的制造方法,其特征在于,所述脂肪酸类除去工序包括在对所述提取工序中得到的提取物进行溶剂处理后使其冷却分离的工序。

5. 权利要求1所述的含有植物性鞘糖脂的油的制造方法,其特征在于,所述来自大麦的原料是来自大麦麦麸的原料。

6. 权利要求1所述的含有植物性鞘糖脂的油的制造方法,其特征在于,所述醇类溶剂包括异丙醇或乙醇。

7. 权利要求4所述的含有植物性鞘糖脂的油的制造方法,其特征在于,在所述脂肪酸类除去工序中,所述溶剂包括己烷或丙酮。

8. 一种含有植物性鞘糖脂的油,其是通过权利要求1所述的含有植物性鞘糖脂的油的制造方法而制得的。

9. 权利要求 8 所述的含有植物性鞘糖脂的油，其中，含有以质量%计为 8%以上的单葡萄糖神经酰胺。

10. 权利要求 8 所述的含有植物性鞘糖脂的油，其中，含有以质量%计为 20%以上的单葡萄糖神经酰胺。

含有植物性鞘糖脂的油的制造方法

技术领域

本发明涉及由来自大麦的原料制造含有鞘糖脂的植物油的方法。

背景技术

自古以来动物油或植物油使用在食用、化妆品用以及药用等多方面。即对于这些动植物油，利用其在常温下显示高粘性液体性质的独特的物性，将其用于改善食品或化妆品等的物性或将其用作食品或化妆品的溶剂和分散剂等。

近年来，关于上述动植物油中所含有的鞘糖脂，其在食品和化妆品中的应用引人注目。例如，鞘糖脂中所含有的神经酰胺（通常具有带有长链氨基多醇结构的鞘氨醇碱和长链脂肪酸进行了酰胺键合而得到的结构）和脑苷脂（具有葡萄糖或半乳糖等糖与神经酰胺键合而得到的结构）作为用于改善皮肤的保湿性的化妆品和食品的有效成分，其作用得到了很高的评价。

一直以来，在上述鞘糖脂中，动物性的鞘糖脂主要由牛脑精制。但是，由于所谓疯牛病的问题的担心等，需要取代牛脑的更安全的供给源。

另外，对于例如结构已知的神经酰胺，有人工合成品在市场上销售。但是，对于其合成过程中使用的药物和生成的副产物等杂质的安全性还未确立。因此，该合成品必须精制到极高的纯度，从而导致价格昂贵。另外，该合成品在作为化妆品或食品的效果方面，也被指出不如天然神经酰胺。

对此，例如非专利文献1所示，报道了由米等植物原料制造鞘糖脂的方法。该植物性鞘糖脂不存在上述动物性鞘糖脂中产生的问题等，而且由于含有天然神经酰胺等，因此作为化妆品和食品的有效性引人注

意。

非专利文献 1: Y.Fujino et al., Agric.Biol.Chem., 49(2), 2753-2762, (1985)

发明内容

但是,在上述以往的含有植物性鞘糖脂的油的制造方法中,由于例如植物原料中原本含有的鞘糖脂的量非常少,而且该植物原料中含有大量的脂肪酸类,因此含有复杂的工序,需要较多的时间和成本。

另外,在上述以往的制造方法中,在其复杂且需要长时间的工序中,由于植物原料中含有的磷脂的分解和不饱和脂肪酸等的氧化,所得到的含有植物性鞘糖脂的油带有异味,因此不适合作为化妆品和食品。

另外,希望将作为啤酒和发泡酒等的酿造工序的一部分的大麦的精白处理中大量排出的大麦麦麸加以有效利用。

本发明鉴于上述课题而提出,其目的之一在于由来自大麦的原料有效地制造异味的产生得到了抑制的植物性鞘糖脂的方法。

为了解决上述问题,本发明的一个实施形态的植物性鞘糖脂的制造方法的特征在于,其包括将来自大麦的原料与非卤素类的醇类溶剂混合并将该原料混合物进行加热的提取工序、和从由上述提取工序得到的提取物中除去脂肪酸类的脂肪酸类除去工序。

根据本发明,可以提供由来自大麦的原料有效地制造异味的产生得到了抑制的植物性鞘糖脂的方法。

附图说明

图1是表示本发明的一个实施形态的含有植物性鞘糖脂的油的制造方法所包括的主要工序的说明图。

具体实施方式

以下,对本发明的一个实施形态的含有植物性鞘糖脂的油的制造方

法（以下称为“本制造方法”）进行说明。图 1 表示本制造方法的主要工序。如图 1 所示，本制造方法包括将来自大麦的原料与非卤素类的醇类溶剂混合的混合工序 1、将该混合工序 1 中混合的原料混合物进行加热的提取工序 2、从由该提取工序 2 得到的提取物中除去脂肪酸类的脂肪酸类除去工序 3。以下对上述各工序依次进行说明。

在本实施形态中，作为来自大麦的原料，以使用含有大麦表皮的大麦麦麸为例子进行说明。该大麦麦麸是在啤酒和发泡酒等的酿造过程中通过去除酿造用大麦的表皮而大量分离排出的。本制造方法中可以将如此得到的大麦麦麸直接用作来自大麦的原料。另外，对于酿造用大麦，作为例如日本产的大麦，可以使用榛名二条、Ryofu、Sakitama Nijo，作为日本国外产的大麦，可以使用 Barke、Gairdner、Kendall 等。

在图 1 所示的混合工序 1 中，将大麦麦麸与非卤素类的醇类溶剂混合。其中，作为上述非卤素类的醇类溶剂，例如可以使用含有甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇等可以与水混合的醇类溶剂的溶剂。

即作为与上述大麦麦麸混合的非卤素类溶剂，优选使用上述醇类溶剂组中的至少一种与己烷、丙酮、环己烷、戊烷、庚烷、石油醚、二噁烷、四氢呋喃（THF）、二甲基甲酰胺（DMF）、二甲氧基乙烷（DME）、乙腈等非卤素类有机溶剂组中的至少一种进行适当组合而得到的溶剂（以适当的混合比混合后得到的溶剂），特别优选异丙醇和己烷的混合溶剂。

通过使用上述非卤素类溶剂作为提取溶剂，可以降低本制造方法的制造成本，而且可以保证由本制造方法得到的含有植物性鞘糖脂的油作为化妆品原料、食品原料的安全性。

另外，对于与大麦麦麸混合的非卤素类的醇类溶剂的量没有特别限制，例如在规定容器内进行该混合时，由于不需要对大麦麦麸和提取溶剂进行搅拌，因此只要使用在该容器内至少浸没全部大麦麦麸程度的量就够了。

然后，在图 1 所示的提取工序 2 中，对混合工序 1 中混合的含有大

麦麦麸和非卤素类溶剂的原料混合物进行加热处理。具体来说,例如在可以使该提取工序2在可密闭的耐压容器中进行时,该提取工序2包括在该容器内对混合工序1中得到的原料混合物进行加热、并在规定的温度范围内保持规定时间的工序。

作为该提取工序2中的加热温度,优选为80℃~160℃的范围,特别优选为100℃~130℃的温度范围。这是因为,加热温度为80℃以下时,植物性鞘糖脂等的提取需要较长的时间,另外,在为160℃以上时,大麦麦麸中所含的脂质成分进行分解,该分解物作为杂质被大量的提取,从而使之后的植物性鞘糖脂的精制变得困难。

通过该提取工序2,可以在极短的时间内有效地得到含有大麦中所含的植物性鞘糖脂、磷脂、脂肪酸类(饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸及作为它们的甘油酯物的油脂等)等的提取物。

另外,该提取物如下得到:通过例如惰性气体的净化、或者使用了压滤器、针筒挤压器(cylinder press)、螺旋离心机等分离处理而从提取工序2的加热处理后的原料混合物中分离出来,再通过使用了例如旋转蒸发器的减压浓缩等浓缩处理进行浓缩。

然后,在图1所示的脂肪酸类除去工序3中,通过对提取工序2中得到的提取物进行溶剂处理,从该提取物中除去脂肪酸类。具体来说,该脂肪酸类除去工序3包括将上述提取物与作为脂肪酸类的除去溶剂的非卤素类溶剂混合而使该提取物中所含的脂肪酸类转移到上述非卤素类溶剂相中,然后将该非卤素类溶剂相除去的工序。

其中,作为上述脂肪酸类除去工序3中所使用的非卤素类溶剂,在考虑到例如制造成本和化妆品和食品等中的利用时,可以优选使用含有己烷和丙酮等的溶剂。此时,例如,上述脂肪酸类除去工序3包括将提取物和己烷混合并对该混合物进行规定条件下的加热回流处理的工序。

另外,上述脂肪酸类除去工序3也可以包括在对提取工序2中得到的提取物进行溶剂处理后使其冷却分离的工序。此时,上述脂肪酸类除

去工序3包括例如对提取物和己烷的混合物进行加热回流处理后将该混合物冷却至-20℃左右，从而使不溶于己烷的大麦油沉淀的工序。即在上述冷却工序中，可以将冷却后的不溶物（沉淀物）分离，从而得到含有植物性鞘糖脂的油。

在上述脂肪酸类除去工序3中，由于可以将提取工序2中得到的提取物中大量含有的来自大麦麦麸的脂肪酸类除去，因此可以得到高浓度地含有大麦麦麸中所含的天然的植物性鞘糖脂的含有植物性鞘糖脂的油。

这样，根据本制造方法，可以在提取工序2中以极短的时间从大麦麦麸中提取植物性鞘糖脂等，同时，可以在脂肪酸类除去工序3中有效地除去上述提取物中大量含有的脂肪酸类，因此，可以简单且低成本地、有效地得到高浓度地含有大麦麦麸中原本仅微量含有的植物性鞘糖脂的植物油。

另外，在本制造方法中，由于使用非卤素类溶剂作为混合工序1中的提取溶剂和脂肪酸类除去工序3中的脂肪酸类除去溶剂，因此可以得到在用于化妆品和食品等中时安全性高的含有鞘糖脂的油。

另外，在本制造方法中，也可以在惰性气体下进行上述提取工序2和脂肪酸类除去工序3。具体来说，在这种情况下，本制造方法在图1所示的混合工序1和提取工序2之间包括将与大麦麦麸和非卤素类溶剂的原料混合物接触的气相置换为惰性气体的气相置换工序。即在该气相置换工序中，在装入例如原料混合物的可密闭的容器内，将由该原料混合物充满的空间以外的气相成分（例如空气）置换成氮气、氩气等惰性气体。

然后，在该惰性气体下进行上述提取工序2。另外，在脂肪酸类除去工序3中，也将与提取工序2中得到的提取物和非卤素类溶剂的混合物接触的气相置换为惰性气体，在该惰性气体下进行上述脂肪酸类的除去处理。另外，也可以在惰性气体下进行图1所示的混合工序1。

这样，通过在惰性气体下进行至少提取工序2和脂肪酸类除去工序

3, 可以充分抑制大麦麦麸中含有的磷脂、脂肪酸类等异味来源的氧化, 因此可以更有效地防止得到的含有植物性鞘糖脂的油中产生异味。

该异味的防止在将含有植物性鞘糖脂的油用作化妆品和食品等时是特别重要的。另外, 在由本制造方法得到的含有植物性鞘糖脂的油也含有磷脂时, 异味的产生来源被有效抑制的该磷脂也可以用作化妆品等的有效成分。

下面就本发明的具体实施例进行说明。

[实施例 1]

作为来自大麦的原料, 使用含有作为酿造用大麦的北海道产 Ryofu 的精白处理时排出的大麦表皮的大麦麦麸。伴有加压的加热提取处理通过高速溶剂提取 (ASE) 法进行。在该高速溶剂提取法中, 作为提取装置, 使用 Dionex 高速溶剂提取装置 ASE-200 (Dionex 公司制造)。具体来说, 在 10 个容量为 22ml 的不锈钢制的管 (cell) 中装入 150g 含有大麦表皮的大麦麦麸, 加入己烷和异丙醇以容量比 3:2 混合的溶剂, 放置在高速提取装置中。然后, 在烘箱温度为 125℃、烘箱升温时间为 6 分钟、设定温度/压力静置时间为 25 分钟、冲洗容积为 60%、氮气净化时间为 60 秒钟、静置循环 2 次的条件下进行加热提取处理。回收由该加热提取处理得到的提取液, 用蒸发器进行减压浓缩, 由此得到 22.5g 黄褐色的粘性的含有植物性鞘糖脂的大麦油。在该油状的大麦油中所含单葡萄糖神经酰胺的量为 800mg。

在此, 对作为上述鞘糖脂的一个成分的单葡萄糖神经酰胺的定量进行说明。在该定量法中, 将通过 Fujino 等的方法 (Agric.Biol.Chem., 49(9), 2753,(1985)) 从小麦中提取的单葡萄糖神经酰胺用作标准品。该标准品也可以含有 1 分子中结合有 2 个或 3 个葡萄糖的低聚物。然后, 将试样 (例如上述大麦油) 与上述标准品一起加入到 Merk 公司生产的硅胶板 (Kieselgel 60F254) 中, 在氯仿和甲醇及水以容量比 65:16:2 混合的混合溶剂体系内进行薄层色谱 (TLC) 展开。然后, 在该 TLC 展开后, 喷雾 50%硫酸溶液, 在 80~120℃下加热 10 分钟, 利用密度计 (颜色扫

描仪 CS-930, (株) 岛津制作所) 测定显色强度以进行定量。即在该方法中, 通过喷雾茴香醛硫酸作为显色试剂并加热到 80~120℃, 产生对应于各糖化物、组成糖的显色, 因此可以简单地视觉判断。具体来说, 半乳糖显绿色, 葡萄糖显深蓝色, 乳糖显深绿色, 因此可以根据该显色的颜色(波长)和强度的不同对这些糖成分进行定量。

[实施例 2]

作为来自大麦的原料, 使用含有作为酿造用大麦的北海道产的 Ryofu 的精白处理时排出的大麦表皮的大麦麦麸。使用与上述实施例 1 相同的 Dionex 高速溶剂提取装置 ASE-200 (Dionex 公司生产)。具体来说, 在 10 个容量为 22ml 的不锈钢管中装入 150g 含有大麦表皮的大麦麦麸, 加入己烷和异丙醇以容量比 3:2 混合的溶剂, 放置到高速提取装置中。然后, 在烘箱温度为 155℃、烘箱升温时间为 6 分钟、设定温度/压力静置时间为 45 分钟、冲洗容积为 60%、氮气净化时间为 60 秒钟、静置循环 2 次的条件下进行加热提取处理。回收由该加热提取处理得到的提取液, 用蒸发器进行减压浓缩, 由此得到 20.8g 黄褐色的粘性的含有植物性鞘糖脂的大麦油。

[实施例 3]

作为来自大麦的原料, 使用作为酿造用大麦的北海道产的 Ryofu 的大麦麦麸, 将 145g 上述大麦麦麸装入 10 个容量为 22ml 的不锈钢管中, 加入己烷和异丙醇以容量比 3:2 混合的溶剂, 放置到 Dionex 高速溶剂提取装置 ASE-200 (Dionex 公司生产) 中。然后, 在烘箱温度为 100℃、烘箱升温时间为 6 分钟、设定温度/压力静置时间为 15 分钟、冲洗容积为 60%、氮气净化时间为 60 秒钟、静置循环 2 次的条件下进行加热提取处理。回收由该加热提取处理得到的提取液, 用蒸发器进行减压浓缩, 由此得到 24.5g 黄褐色的粘性的含有植物性鞘糖脂的大麦油。

[实施例 4]

将 250g 作为来自大麦的原料的酿造用大麦(北海道产 Ryofu) 不粉碎而直接分装入 10 个与实施例 1 相同容量的 22ml 不锈钢管中。在相同

溶剂、相同条件下进行加热提取处理。然后，与实施例 1 同样地对混合有己烷和异丙醇的有机溶剂进行减压浓缩，由此得到 20.0g 黄褐色的粘性的含有植物性鞘糖脂的大麦油。

[实施例 5]

将 20g 上述实施例 1 中得到的含有植物性鞘糖脂的大麦油装入带有冷却管的 500ml 的 2 口烧瓶中，加入 200ml 己烷。然后，一边流过氮气一边在 80℃~90℃的油浴上搅拌上述大麦油和己烷的混合物，回流 2 小时。然后将该回流后的混合物放冷，之后从油浴上取下，用制冷剂冷却了的冰块冷却至-20℃，则不溶于己烷的黄褐色的油状物质沉淀到烧瓶底部。接着，通过倾滤除去含有脂肪酸类（大量含有亚油酸）的己烷层。重复上述脂肪酸类除去操作 2 次，由此得到 3.8g 黄褐色的油状物质。该己烷不溶物含有目标鞘糖脂，且含有以质量（w/w）%计为 8%的单葡萄糖神经酰胺。

[实施例 6]

在 5g 由上述实施例 5 得到的油状物中加入 200ml 丙酮，一边加热一边在超声波浴中进行搅拌，使其变成均匀的悬浮液。将该混合液放入玻璃制的离心分离机的离心管中，在-20℃的制冷器中放置一晚。然后，将析出的淡黄色的固体物质用离心分离机分离出来（3000rpm（每分钟转速）×20 分钟）。通过该离心分离而分离出来的 1g 的淡黄色的固体中，含有以质量（w/w）%计为 20%的目标鞘糖脂中的单葡萄糖神经酰胺。

本发明不限于本实施形态。例如，作为来自大麦的原料，不限于生的大麦麦麸，也可以使用生的大麦本身。另外，这些来自大麦的原料也可以预先经过精细粉碎。

另外，上述来自大麦的原料也可以是预先经过除去脂肪酸类的处理（经过脱脂）的大麦或大麦麦麸等。此时，本制造方法可以在图 1 所示的混合工序 1 之前包括从来自大麦的原料中除去脂肪酸类的脱脂工序。

即在上述混合工序 1 之前进行的来自大麦的原料的脱脂工序包括例如将来自大麦的原料和己烷等溶剂混合后进行搅拌处理的工序。由此可

以预先减少来自大麦的原料中原本含有的脂肪酸类的量，从而可以减少之后工序（图 1 所示的各工序）中使用的溶剂量和容器的尺寸，因此可以使本制造方法更简便，且成本更低。

另外，在这种情况下，在提取工序 2 中，通过加热原料混合物，例如由于来自大麦的原料中所含的油脂的分解等而生成脂肪酸类，因此，通过在上述提取工序 2 之后接着进行上述脂肪酸类除去工序 3，可以将由上述提取工序 2 得到的提取物中的脂肪酸类更可靠地除去。

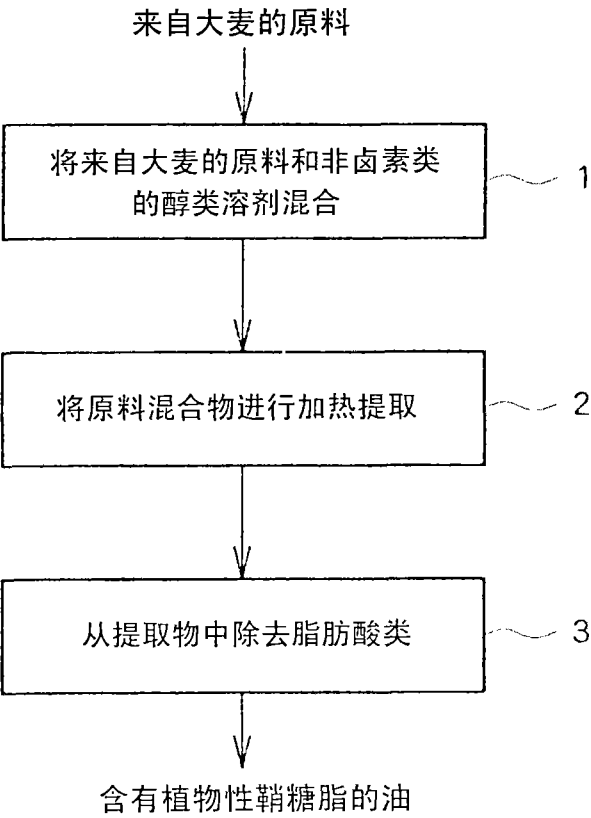


图1