



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94103841.6

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1102933C

[22] 申请日 1994.3.31 [21] 申请号 94103841.6

[30] 优先权

[32] 1993. 3. 31 [33] JP [31] 96887/1993

[32] 1993. 8. 17 [33] JP [31] 223776/1993

[71] 专利权人 日本食品化工株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 中村信之 山本幹男 住吉秀幸

[56] 参考文献

GB1238001 1971.07.07 A61K27/20

JP 平 5 - 25914A 1993.02.02 C07H15/203

US4303787 1981.12.01 C08B37/16

审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 25 页 附图 2 页

[54] 发明名称 回收环糊精的方法

[57] 摘要

一种回收环糊精的方法，包括将含有环糊精与客体化合物所成的包合物的水溶液通过非极性的、高度多孔性的、憎水性吸附树脂，使吸附树脂优先吸附客体化合物而将其除去，该树脂则为苯乙烯和二乙烯基苯的交联共聚物，以苯乙烯为基本骨架。该方法能高效而又经济地从环糊精和客体化合物如胆固醇和其它类脂形成的包合物中回收高纯度的环糊精。

1.一种回收环糊精的方法,其特征在于,将含有环糊精与客体化合物的包合物的水溶液流经非极性的、高度多孔性的、憎水性吸附树脂,使吸附树脂优先吸附客体化合物而将其除去,该树脂则为苯乙烯和二乙烯基苯的交联共聚物,以苯乙烯为基本骨架,而且

所述的包含物在所述水溶液中的浓度为 5 — 10% (重量/体积);

所述的包含物的水溶液在不低于 50 °C 和不高于所述水溶液的沸点的温度范围内流经所述的吸附树脂;

所述的流经吸附树脂的包含物的水溶液的 pH 为 3 — 10。

2.如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的客体化合物至少为胆固醇及其它类脂之一。

3.如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,通过使用 3 — 5 倍于所述吸附树脂体积的一种醇流经所述的吸附树脂,回收吸附于吸附树脂上的所述的客体化合物。

## 回收环糊精的方法

本发明涉及从环糊精(cyclodextrin,以下简称“CD”)与客体化合物的包合物(或笼形包合物)中回收环糊精的方法。更具体地说,涉及从包括借助CD自可食用的脂肪,和油,或者蛋黄中去除去胆固醇和/或其它类酯以制造低胆固醇的可食用的脂肪、油、或蛋类的过程中的副产物,即从CD与胆固醇和/或其它类脂所组成的包合物中,回收CD的方法。

近年来,随着摄入高胆固醇食物的增加,导致了因而胆固醇过多而产生的成年性疾病如动脉硬化和高血压的严重增加。在这种情况下,亟需发展低胆固醇食品。尤其对于动物脂肪和油类,例如黄油或蛋,它们都被认为是高胆固醇食品,需要除去其中所含的胆固醇。

为此,近年来提出了各种方法,其中使用了种种CD,尤其是使用由七个葡萄糖分子所形成的 $\beta$ -CD,与胆固醇形成包合物以便从食物中除去胆固醇,并已投入实用(参见日本专利申请公开号No. 63-41595, No. 3-14896, No. 3-49647, No. 3-130039, No. 4-93399 和 No. 4-229158, WO. 91-16824,和 USP 5,063,077)。

这些方法能方便地生产低胆固醇食品。但是,几乎没有报道过以作为副产物而获得的CD和胆固醇及其它类脂所形成的包合物中高效地回收CD的方法。

因此,为了方便,到目前为止所使用的方法是,加热这种包合物的水性悬浮液,使之离解为CD、胆固醇及其它类脂,随后通过离心分离,回收各种组份(日本专利申请公开号No. 3-14896)。

为了回收较高纯度的 CD, 还提出了一种方法, 其中用有机溶剂如乙醇或乙烷处理 CD 和胆固醇及其它类脂的包合物的混合物, 使胆固醇和其它类脂变成可溶, 从而使它们能被回收 (日本专利申请公开号 No. 4-229158 和 WO 91-16824)。

但是, 在加热包合物的水性悬浮液随后再予离心的方法中, 很难将各种组份分类并予回收, 且有约 5—10%(w/w) 的胆固醇或类脂残留在如此回收的 CD 中。因此, 回收的 CD 不能再作为去除胆固醇之用, 而且也不能用于其它一般的目的。

至于用有机溶剂处理包合物的方法, 它需要大量有机溶剂, 防爆型的反应设备以及大规模的溶剂回收设备, 因此不能称之为经济的。

考虑到上述问题, 作出了本发明。本发明的目的在于提供一种方便的、经济的、高效的从包合物中回收高质量 CD 的方法, 该包合物是在用 CD 生产低胆固醇脂肪和油或蛋黄时形成的副产物。

为了实现上述目的, 本发明者进行了深入的研究。结果发现, 在 CD 与胆固醇及其它类脂形成的包合物能基本上发生离解而不会形成这类包合物沉淀的条件下, 使溶液通过特殊的吸附树脂使胆固醇和其它类脂被优先吸附在树脂上后, 便能高效地从溶液中回收 CD。

本发明的 CD 回收法包括: 将含有环糊精和客体化合物所成的包合物通过非极性的、高度多孔性的、憎水性吸附树脂, 使吸附树脂优先吸附客体化合物从而将其除去。所述树脂是苯乙烯和二乙烯基苯的交联共聚物, 以苯乙烯为基本骨架。

在本发明中, 将含有 CD 与客体化合物如胆固醇和其它类脂的包合物的水性悬浮液, 在包合物能基本上发生离解而不会形成这类包合物沉淀的条件下, 流经非极性的、高度多孔性的、憎水的以苯乙烯作为基本骨架的吸附树脂, 使客体化合物被优先吸附, 从而高效

地从通过树脂的溶液中回收 CD。

已知这种树脂不仅能吸附客体化合物，而且也能吸附 CD（见日本专利 No. 1,286,959）。但是，CD 在树脂上的吸附能力比诸如胆固醇和其它类脂之类的客体化合物小，因此，优先被吸附的是客体化合物，树脂上任何可能吸附的 CD 对回收效率影响很小。

因此，本发明使方便且经济地从 CD 和诸如胆固醇和其它类脂之类的客体化合物形成的包合物中回收 CD 成为可能。本发明中，除了胆固醇之外，类脂可包括各种脂肪酸，如癸烯酸和月桂烯酸以及它们的油酯。

图 1 显示了溶液温度和 pH 对包合物形成的影响。

图 2 显示了将被通过“DIAION HP-20”树脂的待处理材料 A 溶液中的固体物质的重量与通过后的溶液的浊度之间的关系。

本发明涉及通过从环糊精和客体化合物的包合物中选择性地除去客体化合物而回收环糊精的方法。特别是，当客体化合物是胆固醇和其它类脂时，是一种行之有效的方法。在本发明中，原料，即环糊精与诸如胆固醇和其它类脂之类的客体化合物形成的包合物，可以用前面提及的日本专利公开号 No. 63-41595, No. 3-14896, No. 3-49647, No. 3-130039, No. 4-93399 和 No. 4-229158, WO 91-16824, 和 USP 5,063,077 中所公开的方法方便地制得。在这种情况下，作为 CD，不仅  $\beta$ -CD，而且各种 CD 或其混合物都能使用。

用于本发明的吸附树脂可以是任何一种非极性的、高度多孔性的、憎水的且由苯乙烯组成基本骨架的吸附树脂，对于树脂的比表面积，平均孔隙大小或颗粒直径并无特殊限制。可购得的具有这些性能的树脂包括，例如，DUOLITE S-866, S-872, S-874 和 S-876（商品名，可从 Diamond Shamrock Corp. 购得），AMBERLITE XAD-2, XAD-4 和 XAD-2000（商品名，可从 Rhom & Hass Co. 购得）和 DIAION HP-10, HP-20, HP-30, HP-40 和 HP-50（商品名，

可从 Mitsubishi Chemical Industries Limited 购得)。

在本发明中, 包含有 CD 和客体化合物的包含物的溶液, 在包含物能基本上离解而不会形成包合物沉淀的条件下, 流经上述的树脂, 使客体化合物被优先吸附于树脂上, 从而使单独地回收 CD 成为可能。此处, “包合物能基本上离解”的意思是 CD 和客体化合物的化学结合的大部分, 较好者为不超过 85%, 已经破裂。

对于如何使包含物的水溶液流经树脂, 并没无特殊限制。如通常所做的那样, 最好是使溶液从装有树脂的柱的上方或下方以恒定的速度通过柱中的树脂。

考虑到经济因素和/或可操作性, 水溶液中包含物的浓度最好是约 5—10%(重量/体积)。

当包含物的水溶液通过吸附树脂时, 温度可以是包含物在该温度下能基本上离解而且不形成这类包含物的沉积时的温度, 最佳的为约 50°C 或更高。

将被通过树脂的包含物的水溶液的 pH 值较佳者为 2—12, 更佳为 3—10, 因为过酸或过碱的溶液可以导致 CD 的分解。CD 与胆固醇及其它类脂形成的包合物在碱性条件下比在酸性条件下有更大程度的分解, 所以, 最好是将溶液在约 pH 7 至约 pH10 的中性或弱碱性条件下通过树脂。

就溶液流过的速度而言, 较高的速度比较经济, 通常, 较佳者可为  $SV=1$  至 10 左右。

可以用已知的方法从已流经吸附树脂的溶液中回收 CD。例如, 通过吸附树脂后的含 CD 的溶液可用活性炭脱色, 继用离子交换树脂脱盐, 然后浓缩, 得到含 CD 的浓溶液。该浓溶液可进一步用喷雾干燥法干燥, 得到 CD 粉。与可将浓溶液进一步进行结晶, 从而回收晶状 CD。

在此期间, 如果通过吸附树脂的溶液被重新用于去除胆固醇,

上述纯化操作就无必要。通过后的溶液可以直接再利用。一种粉末材料，例如，将通过后的溶液经喷雾干燥而得的，或者从浓缩的母液中得到的一种结晶物料，都能基本上无任何困难地再次加以利用。

至于吸附于树脂上的如胆固醇和其它类脂之类的客体化合物，都能用已知的方法回收。例如，用树脂体积的3—5倍体积的甲醇或乙醇之类的醇流经树脂，可以方便地将它们从树脂上洗脱下来，随后可将溶剂从溶液中蒸出。这样，能方便地将其回收。如果毋需回收客体化合物时，则可用NaOH溶液洗涤树脂。这样，树脂可以重复使用。

通过给出下列实施例，本发明将得到更详细的阐述。

#### 实施例 1

对各种各样的吸附树脂进行了研究，以检测它们是否能有效地从曾经用于从乳脂中去除胆固醇的CD和胆固醇及其它类脂所成的包合物中除去胆固醇及其它类脂。

首先，将1.1 kg,  $\beta$ -CD, CELDEX-N (商品名；可从Nihon Shokuhin Kako Co., Ltd. 购得；含水量：10%)和20kg的无水乳脂于室温下预捏20分钟，随后加入20升热水(50℃)，然后在氮气流中强力搅拌20分钟使形成 $\beta$ -CD和胆固醇及其它类脂的包合物。任其放置20分钟后，将混合物离心，将其分离成油层及含有包合物的水层。向所得的水层部分加入NaOH，将其pH值调节至9.5，随后加热并煮沸30分钟，使大部分包合物离解。随后，乘温度仍高时，进行离心分离，收集大部分从包合物中离解的胆固醇和类脂。将含残余 $\beta$ -CD的水性悬浮经喷雾干燥后，得到含水量为9.6%的粗 $\beta$ -CD粉。

该粗 $\beta$ -CD粉含一种碳化合物，后者含0.1%蛋白质，0.7%胆固醇，5.9%类脂，0.6%无机盐和92.7% $\beta$ -CD。用氯仿，采用回流

萃取法从样品中萃取出胆固醇，随后，用气相色谱法定量，方法见 Japan Food Industry Society, “Food Analysis”, 第 571 页, Korin 出版社, 1982。溶剂萃取后，样品中类脂的含量用日本专利申请公开号 No. 3-14896 中公开的方法进行测定。

随后，加入盐酸至约 10%(w/v)的粗  $\beta$ -CD 悬浮液中，调节其 pH 值至 7，然后加热并煮沸 30 分钟，随即乘热过滤，用硅藻土作为的助滤物除去胆固醇，类脂及其它不溶物。这样，制得约 9.6%(w/v)的处理物料溶液。将该溶液定名为处理材料 A 溶液。

接着于 90ml 上述的处理材料 A 溶液中，各加入一种 6ml(溶胀过的)不同的吸附树脂，随后在 80°C 连续搅拌 20 分钟。通过将溶液乘热过滤出树脂而得到的水溶液中的固体物质的浓度，借助于加入纯水而将其调节至白利(Brix)度 1.5 (28°C)，此后，将得到的溶液在 20°C 任其放置 3 天后，以纯水为对照，在 720 nm 处测定如此生成的包含物的存在，并以浊度表示。

作为比较，用类似的方式处理未形成包合物的  $\beta$ -CD, CELDEX-N (商品名，可从 Nihon Shokuhin Kako Co., Ltd. 购得；纯度：98.8%)，和未用吸附树脂处理过的处理物料 A 溶液，然后也测定如此处理后的溶液的浊度。从处理物料 A 溶液的浊度及经吸附树脂处理过的溶液的浊度，算出胆固醇及类脂的表观除去率，所得结果见表 1。

表 1

树脂	基本骨架	表面极性	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	平均孔隙大小 (Å)	浊度 (720 nm)	除去率 (%)
憎水的:						
DUOLITE S-861	苯乙烯	非极性	600	38	0.012	98.2
DUOLITE S-866	苯乙烯	非极性	500—550	50—55	0.107	83.6
DUOLITE S-872	苯乙烯	非极性	300	90	0.108	83.4
DUOLITE S-874	苯乙烯	非极性	725	50	0.137	79.0
DUOLITE S-876	苯乙烯	非极性	750	100	0.057	91.3
AMBERLITE XAD-2	苯乙烯	非极性	280—320	80	0.033	94.9
AMBERLITE XAD-4	苯乙烯	非极性	700—800	30	0.029	95.6
AMBERLITE XAD-2000	苯乙烯	非极性	620	45	0.015	97.7
DIAION HP-10	苯乙烯	非极性	501	—	0.015	97.7
DIAION HP-20	苯乙烯	非极性	718	—	0.006	99.1
中等的:						
DUOLITE S-877	丙烯酸酯	中等	450	90	0.504	22.7
DUOLITE S-878	丙烯酸酯	中等	160	225	0.453	30.5
AMBERLITE XAD-7	丙烯酸酯	中等	350—500	80	0.478	26.7
AMBERLITE XAD 8	丙烯酸酯	中等	120—200	180	0.450	30.0
亲水的:						
DUOLITE S-761	酚	酚 OH g	100—200	30—40	0.645	1.0
DUOLITE S-771	三嗪	胺	200—300	25—30	0.648	0.6
对照:						
β CD					0.000	100
处理材料 B 溶液					0.652	0

正如从表 1 所示的结果中看到的那样,当使用为以苯乙烯基本骨架的非极性的、高度多孔性的憎水性吸附树脂时,与  $\beta$ -CD 形成包合物的客体化合物,即形成沉淀的客体化合物(胆固醇和其它类脂)被优先吸附,尽管能看到吸附能力上稍有不同,但与树脂的比表面和平均孔隙大小的差异无关。另一方面,以丙烯酸酯为基本骨架且树脂表面具有中等极性的高度多孔性的吸附树脂能轻微地吸附胆固醇及其它类脂,但与本发明的以苯乙烯为基本骨架的、苯乙烯与二乙烯基苯的交联共聚物的非极性、高度多孔性的憎水吸附树脂相比,其所表现的吸附能力很差。具有亲水性树脂表面的吸附树脂在同样情况下几乎不吸附胆固醇和其它类脂。

未通过柱的处理材料 A 溶液,在刚乘热过滤之后,是透明澄清的。但是,因为没有除去任何客体化合物,如胆固醇和其它类脂,所以当液体温度下降之后即会有  $\beta$ -CD 与它们所形成的包合物的沉淀产生。

### 实验

在本发明的实践中,对通过吸附树脂的溶液的 pH 和温度进行了研究。

向实施例 1 中制备的处理材料 A 溶液,加入 NaOH 和 HCl 以调节 pH 至 9.2, 7.0 或 4.0, 随后加入纯水以得到约 7.5%(w/v) 的溶液。接着,将得到的溶液在不同温度加热 30 分钟,然后立刻在 720nm 处测定其浊度。所得结果示于图 1。

如图 1 清楚所示的那样,当处理材料 A 溶液具有相同浓度时,其浊度随溶液 pH 的升高而下降。换言之,这些数据表明,当 pH 升高时,包合物的离解更甚。

当溶液的 pH 值恒定时,其浊度随温度上升而下降。同时,在温度低于 50°C 时,便产生  $\beta$ -CD 和胆固醇及其它类脂的包合物的沉淀,而且,当溶液通过树脂时,不仅不能充分优先吸附胆固醇和其

它类脂，而且阻塞了柱，使之不可能实施本发明。

这表明，当使用能容易地用普通方法制得的浓度为 5—10% (w/v) 的处理材料溶液时，而且是在  $\beta$ -CD 能在处理材料溶液中稳定存在的约 pH3—10 的温和条件下处理材料时，则溶液最好应在不低于 50°C 而又不高于沸点 (约 100°C) 的温度流经树脂。

### 实施例 2

将使用本发明的方法回收 CD 的质量与用常规法回收的 CD 的质量进行检测以作对比。

首先，将 1200ml (固体物：116 g) 的约 9.6% (w/v) 的实施例 1 中制得的处理材料 A 溶液，在 85°C，以 640 ml/hr 的流速 (SV = 3.2) 通过充填于柱中的约 200 ml (溶胀过的) DUOLITE S-876 树脂 (商品名；还可以 Diamond Shamrock Corp. 购得)，随后用约 600 ml 纯水 (85°C) 洗涤树脂。将通过树脂的溶液洗涤树脂的溶液合并，然后将合并后的溶液分成两等分，其中一份在减压下浓缩至干，以得到晶状粉末，将该粉末定名为样品 1。

被分成两等份的溶液的另一部分在减压下被浓缩至约 40% (w/v)，以便得到晶体，随后再在 4°C 任其放置 3 天以使析出的  $\beta$ -CD 晶体完善。然后，通过过滤取得如此形成的晶体，随后用少量纯水 (4°C) 洗涤，再在 65°C 热风干燥 3 天，以获得  $\beta$ -CD 晶体。将该晶体定名为样品 2。

作为比较，将 600 ml 处理材料 A 溶液在与样品 1 相同的条件下浓缩至干，以得到样品 3。同样，将 600 ml 处理材料 A 溶液在与样品 2 相同的条件下进行结晶，以得到样品 4。

接着，对于每种样品，测定所得到的固体物的重量，含水量 (干燥损失)，基于处理材料的固体物的回收率，固体物中  $\beta$ -CD 的含量，诸如胆固醇和其它类脂之类的被溶剂提出的部分的百分数，以及浊度；浊度系通过加水而将溶液稀释至 1.5% (w/v) 之后在 20°C

---

任其放置并不时加以搅拌之后在 720 nm 测定由此产生的包合物的量而获得。在上述测定的同时，用肉眼观察溶液的状态。所得结果示于表 2 中。作为对照，同样地测定  $\beta$ -CD, CELDEX-N (商品名；可从 Nihon Shokuhin Kako Co., Ltd. 购得) 的上述性质。

表 2

样品	性质	重量 (g)	含水量 (%)	回收率 (%)	$\beta$ -CD (%)	溶剂提出的部分 (%)	浊度 (720 nm)	溶液状态
本发明:								
1	晶状粉末	56.3	4.1	93.1	97.4	0.04	0.003 (0.5%)*	透明
2	晶体	53.4	4.3	88.1	99.7	0.02	0.001 (0.2%)*	透明
常规法:								
3	晶状粉末	61.0	5.4	99.5	97.7	0.67	0.650 (100%)*	浑浊
4	晶体	55.0	4.4	91.1	99.1	0.59	0.586 (100%)*	浑浊
对照:								
$\beta$ -CD	晶体	—	10.3	—	98.8	0	0	透明

\* 相对浊度(%), 假定样品 3 和 4 的浊度为 100。

如表 2 所示, 根据本发明, 含于处理材料 A 中的胆固醇和其它类脂被优先吸附于非极性的、高度多孔性的、以苯乙烯为基本骨架的憎水性吸附树脂上, 从而使包合物的宿主分子  $\beta$ -CD 高效地从流经树脂的溶液中回收成为可能。此外, 得到的  $\beta$ -CD 的质量与未形成过包合物的  $\beta$ -CD 大致相同。再有, 吸附于树脂上的  $\beta$ -CD 的量很小, 处理材料中的仅约 2.5% 的  $\beta$ -CD 被吸附。

另一方面, 在未通过树脂的溶液中, 胆固醇和其它类脂大量存在, 它们成为包合物。因此, 溶液是浑浊的, 而且  $\beta$ -CD 被认为是无法重新用于去除胆固醇的。

### 实施例 3

测量了用于本发明的吸附树脂的吸附能力。

将实施例 1 中制得的处理材料 A 溶液用纯水稀释至约 7% (w/v), 接着在 70°C, 以 350 ml/hr (SV=5) 的流速通过充填于柱中的约 70ml (溶胀过的) DIAION HP-20 (商品名, 可从 Mitsubishi Chemical Industries Limited 购得) 树脂。对所得到的通过树脂的溶液随时间取样。然后, 立刻加入盐酸将 pH 调至 4.0。以后, 溶液用纯水稀释至白利 (Brix) 度 1.5, 然后在 20°C 放置 3 天。将作为该操作的结果而沉积的包合物的沉淀在 720 mm 进行测定, 并将其表示为相对浊度, 假定经类似处理的以水为对照的处理材料 A 溶液的值为 100。所得结果示于图 2 中。

从图 2 可清楚地看到, 根据本发明, 使用 DIAION HP-20 树脂, 每批树脂可以处理树脂体积 (溶胀过的) 的 1.6—2 倍量 (固体物) 的处理材料 A。

还收集了通过树脂的三份溶液, 分别含有 0—110g、111—160g 以及 161—190g 的固体物。随后在减压下浓缩至约 40% (w/v) 以便获得  $\beta$ -CD 晶体, 后者随后再在 4°C 放置 3 天使沉积的  $\beta$ -CD 晶体完善。这样形成的晶体经过过滤加以收集, 然后用少量纯水 (4°C) 洗

漆，随后在 65℃热风干燥 3 天，将这样获得的样品分别定名为样品 5, 样品 6 和样品 7。

用这些样品，如实施例 2 一样，测定性质、重量、含水量、对处理材料（固体物）而言的回收率， $\beta$ -CD 含量，溶剂提出部份的百分数，以及浊度，同时也观察溶液的状态。为了比较，对于实施例 2 中制备的样品 4 以及  $\beta$ -CD 也同样地进行这些项目的测量和观察。所得结果示于表 3 中。

表 3

样品	性质	重量 (g)	含水量 (%)	回收率 (%)	$\beta$ -CB (%)	溶剂提出的部分 (%)	浊度 (720 nm)	溶液状态
本发明:								
5	晶体	103.3	3.5	90.6	99.8	0.07	0.001 (0.2%)*	透明
6	晶体	45.8	3.3	90.4	99.7	0.08	0.013 (2.2%)*	透明
7	晶体	27.3	3.4	90.9	99.6	0.12	0.016 (2.7%)*	透明
常规法:								
4	晶体	55.0	4.4	91.1	99.1	0.59	0.586 (100%)*	浑浊
对照:								
$\beta$ -CD	晶体	—	10.3	—	98.5	0	0	透明

\*相对浊度(%),假定样品3和4的浊度为100。

正如表 3 清楚所示, 数据表明, 根据本发明, 以吸附树脂为基, 将其视为 1, 则至少可处理因子大于 1 数量的  $\beta$ -CD 与胆固醇和其它类脂形成的包合物固体。而且可以方便向高效地从这样处理过的包合物中回收高纯度的  $\beta$ -CD 晶体。

#### 实施例 4

用 CD 混合物替代  $\beta$ -CD, 测量了所回收的 CD 的质量。

实施例 1 所使用的  $\beta$ -CD 用 2.5 kg (固体物质) 的 CELDEX T-50 (商品名; 可从 Nihon Shokuhin Kako Co., Ltd. 购得; 一种喷雾干燥产品; 此产品含约 17% $\alpha$ -CD, 21% $\beta$ -CD, 7% $\gamma$ -CD 和还原糖) 代替, 在与实施例 1 相同的条件下进行处理。如此可得含水量为 6.8% 的粗 CELDEX T-50 粉末。该粗 CELDEX T-50 粉末含一种碳水化合物, 后者含 0.1% 蛋白质, 0.7% 胆固醇, 6.1% 类脂, 0.6% 无机盐及 92.5% CD。随后的处理按与实施例 1 同样的方式进行, 以制备约 9.0% (w/v) 的处理材料溶液。将该溶液定名为处理材料 B 溶液。

接着, 将 2000ml (固体物质: 180 g) 处理材料 B 溶液, 在 95°C, 以 200 ml/hr (SV=2) 流速通过充填于柱中的约 100ml (溶胀的) DUOLITE S-861 树脂 (商品名; 可从 Diamond Shamrock Corp. 购得), 随后用 300 ml 纯水洗涤树脂。将通过树脂的溶液以及洗涤树脂的溶液合并, 然后在减压下, 浓缩至干, 以获得晶状粉末。将此定名为样品 8。

作为比较, 用与样品 8 同样的方式将 2000ml 处理材料 B 溶液, 浓缩至干以获得晶状粉末。将此定名为样品 9。

对这些样品, 用与实施例 2 同样的方式, 测量所得到的固体物质的重量、含水量 (干燥损失), 基于处理材料的固体物质的回收率, 固体物质中的 CD 含量, 固体物质中溶剂萃取提出部份的百分比以及浊度, 并用肉眼观察溶液状态。作为对照, 对 CELDEX T-50 同样

---

地进行上述性能测量。所得结果示于表 4 中。浊度是对每个样品，经稀释至 3% (w/v)，进行浊度测度得出的。

表 4

样品	性质	重量 (g)	含水量 (%)	回收率 (%)	CD (%)	溶剂提出的部分 (%)	浊度 (720 nm)	溶液状态
本发明: 8	晶状粉末	168.7	4.5	89.5	42.5	0.02	0.001 (0.1%)*	透明
常规法: 9	晶状粉末	186.8	4.7	98.9	41.8	0.27	0.715 (100%)*	浑浊
对照: CELDEX T-50	粉末	--	6.5	--	45	0	0 (0)	透明

\* 相对浊度(%)

如表 4 清楚所示,使用 CD 混合物对于实施本发明并未带来任何困难。尽管因为部分 CD 吸附于树脂上而使如此回收到的总固体物质中 CD 的含量有所下降,但对质量来说是没有问题的,而且此 CD 可再用于去除胆固醇。另一方面,就未通过树脂的溶液来说,溶液是浑浊的,而且 CD 被认为难以再被用于去除胆固醇或其它目的。

#### 实施例 5

在一个用猪脂制备处理材料的例子中,检测了用本发明的方法回收的 CD 的质量。

向 2 kg 猪脂中加入 200g (含水量: 10.5%)  $\beta$ -CD,并在 50℃ 预捏混合物 10 分钟,随后加入 3000ml 热水(60℃)并以氮气流剧烈搅拌 30 分钟,使形成  $\beta$ -CD 与胆固醇及其它类脂的包合物。接着,在放置 20 分钟之后,将混合物离心,分离出油层和包含物的水层。在所得的水层部分加入 NaOH,调节其 pH 至 9.5,随后加热并煮沸 30 分钟使大部分包合物离解。随后,乘温度仍高时进行离心分离以收集大部分从包含物中离解出来的胆固醇和类脂。接着,收集留下的水性部分,在 100℃ 煮沸 30 分钟,然后乘热过滤,用硅藻土为助滤剂以去除胆固醇和其它类脂。这样,制得约 6%(w/v)的处理材料溶液。将该溶液定名为处理材料 C 溶液。

接着,将 1000ml(固体物质: 60 g)处理材料 C 溶液,在 90℃,以 250 ml/hr (SV=5)的流速通过充填于柱中的约 50ml(溶胀的) DIAION HP-20 树脂。(商品名,可从 Mitsubishi Chemical Industries Limited 购得),然后,再用 150 ml 纯水(90℃)洗涤树脂。将通过树脂的溶液和洗涤树脂的溶液合并,将合并后的溶液浓缩至干,获得晶状粉末。将此定名为样品 10。

为了比较,用与样品 8 同样的方式浓缩处理材料 C 溶液至干。将得到的样品定名为样品 11。

---

对于这些样品，用与实施例 2 中同样的方式测量固体物质的重量，含水量，回收率， $\beta$ -CD 含量，溶剂提出部分的百分数和浊度，并用肉眼观察溶液状态。所得的结果示于表 5 中。

表 5

样品	性质	重量 (g)	含水量 (%)	回收率 (%)	$\beta$ -CD (%)	溶剂提出的部分 (%)	浊度 (720 nm)	溶液状态
本发明: 10	晶状粉末	61.7	4.9	97.8	97.1	0.03	0.01 (0.1%)*	透明
常规法: 11	晶状粉末	62.5	5.1	98.9	97.8	0.56	0.615 (100%)*	浑浊

\* 相对浊度(%)

如表 5 所示, 尽管因为部分  $\beta$ -CD 吸附于树脂而使纯度低于处理材料的纯度, 但是, 用本发明方法回收的  $\beta$ -CD 溶液是澄清的, 而且基本上把胆固醇和其他类脂都除去了。

#### 实施例 6

在一个使用蛋黄制备处理材料的例子中, 研究了不同种类的吸附树脂如何有效地除去胆固醇。

用略加修改的 SKW 法 (参见 US. 专利 5, 063, 077) 预处理蛋黄。更具体地说, 打开 50 个鸡蛋, 取 905g 蛋黄, 然后加入等量 (905g) 0.1 M NaCl 溶液, 继用混合器搅拌使之充分混合。随后, 将所得混合物在 4°C 以 6000 rpm 离心 15 分钟以去除不溶物。这样, 获得 1554g 蛋溶液。

向该蛋溶液加入 108g (湿重)  $\beta$ -CD, CELDEX-N (商品名; 可从 Nihon Shokuhin Kako Co., Ltd. 购得), 随后搅拌 60 分钟以形成  $\beta$ -CD 与胆固醇的包合物。接着, 将混合物在 4°C 以 6000 rpm 离心 15 分钟, 获得 333.2g (固体物质) 含有包合物的沉淀物。经分析表明, 蛋黄的回收率是 79.45, 对收集到的固体量来说胆固醇的去除率为 73.9%, 对蛋黄来说, 胆固醇的去除率为 67.9%。

向 8.8g 上述沉淀物 ( $\beta$ -CD: 3.81g) 加入约 80ml 水, 使前者悬浮于后者, 随后在沸水浴中加热 20 分钟。此后, 用硅藻土 RADIOLITE SPECIAL FLOW (商品名; 可从 Showa Chemical Industry Co., Ltd 购得) 为助滤剂进行过滤, 获得白利 (Brix) 度约为 3 的滤液 120ml (固体含量: 3.60 g)。

接着, 分别在试管中加入重 1g 的各种不同的吸附树脂, 再加入 5ml 上述滤液, 随后在 90—95°C 作吸附处理 1 小时, 不时加以搅拌。吸附处理结束后, 用滤纸滤去树脂, 并将所得滤液稀释至白利 (Brix) 度 1.6。此后, 将此稀释溶液在室温 (约 24°C) 放置 20 小时, 在 720 nm 测定这样产生的包合物的存在, 以水作对照, 并将其表

示为相对浊度。

为了比较，将未经吸附树脂处理的滤液进行同样的处理，并且同样测定经如此处理过的滤液的浊度。也从未用吸附树脂处理过的滤液的浊度及用吸附树脂处理过的滤液的浊度计算出胆固醇和类脂的表观去除率。所得结果示于表 6 中。

表 6

树脂	基本骨架	表面活性性	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	平均孔隙大小 (Å)	浊度 (720 nm)	除去率 (%)
槽水的:						
DUOLITE S-861	苯乙烯	非极性	600	38	0.134	68.9
DUOLITE S-866	苯乙烯	非极性	500--550	50--55	0.022	94.9
DUOLITE S-872	苯乙烯	非极性	300	90	0.090	79.1
DUOLITE S-874	苯乙烯	非极性	725	50	0.008	98.1
DUOLITE S-876	苯乙烯	非极性	750	100	0.146	66.1
AMBERLITE XAD-4	苯乙烯	非极性	700--800	30	0.060	86.1
AMBERLITE XAD-2000	苯乙烯	非极性	620	45	0.016	96.3
DIAION HP-10	苯乙烯	非极性	501	—	0.013	97.0
DIAION HP-20	苯乙烯	非极性	718	—	0.003	99.3
中等的:						
DUOLITE S-877	丙烯酸酯	中等	450	90	0.121	71.9
DUOLITE S-878	丙烯酸酯	中等	160	225	0.178	58.7
AMBERLITE XAD 7	丙烯酸酯	中等	350--500	80	0.038	81.2
对照: (未经吸附树脂处理过的滤液)						
					0.431	0

如表 6 中的数据清楚地表明的那样,非极性的、高度多孔性的、以苯乙烯为基本骨架的憎水性吸附树脂,对于来自蛋黄的胆固醇和其它类脂,具有良好的吸附性能。

#### 实施例 7

在以实施例 6 的同样方法制得的 10 g 沉淀物中 ( $\beta$ -CD: 4.33g),加入约 150 ml 水,使前者悬浮于后者。悬浮液在压热器中于 125℃加热 3 分钟。随后使用含等量 RADIOLITE #800 (商品名;可从 Showa Chemical Industry Co., Ltd. 购得)和 RADIOLITE SPECIAC FLOW (商品名可从 Showa Chemical Industry Co., Ltd. 购得)的硅藻土为助滤剂进行过滤,获得白利 (Brix)度约 3 的滤液 200ml (固体含量: 3.98 g)。

将该滤液于 85—90℃,以 100ml/hr (SV=5)的流速流经充填于柱中的约 20ml (溶胀的) DIAION HP-20 树脂 (商品名;可从 Mitsubishi Chemical Industries Limited 购得),随后将通过树脂的溶液浓缩至干。

在前面的处理中,对未过滤的、已经过滤的及已通过柱的三种溶液分别取样,测量  $\beta$ -CD 含量,浊度、及胆固醇和类脂的去除率。所得结果见表 7 所示。

表 7

	$\beta$ -CD 含量 (%)	浊 度 (720 nm)	除去率 (%)
过滤前	45.6	无法测定	—
过滤后	99.2	0.431	—
用 HP-20 处理后	99.3	0.059	86.3

正如表 7 所示,用 HP-20 处理可以去除近 90%的胆固醇和类脂。这样回收的  $\beta$ -CD 的质量基本上与未形成过包合物的  $\beta$ -CD 质量相同。

### 比较实施例

将用实施例 6 中同样的方法预处理蛋黄而得的蛋溶液通过实施例 7 中同样的柱，通过后的溶液经分析表明，蛋黄回收率为 86.6%，对固体含量而言的胆固醇的去除率为 1.15%，对蛋黄而言的胆固醇的去除率为 13.8%。这些数据表明，吸附树脂本身并不能选择性地将胆固醇和其它类脂从蛋黄中除去。因此，本发明的优点，即通过使用  $\beta$ -CD 将胆固醇和其它类脂选择性地“关入笼内”从而将其从蛋黄中除去，然后用吸附树脂将胆固醇和其它类脂从得到的包合物中除去，已被证实。

如上所述，根据本发明，将含在 CD 与客体化合物如胆固醇和其它类脂形成的包合物的水溶液，在包合物会基本离解且已被加溶的条件下通过非极性的、高度多孔性的、以苯乙烯为基本骨架的憎水性吸附树脂，使客体化合物能被优先吸附，从而可高效地从已通过树脂的溶液中回收 CD。这样，可使从作为副产品而得的胆固醇和/或其它类脂与 CD 的包合物中回收高纯度的 CD 且重新将这样回收的 CD 用于胆固醇的去除或其它目的成为可能，而上述副产品是在例如用 CD 去除和降低食用脂肪和油或蛋黄中所含的胆固醇和其它类脂时生成的。此举使食品工业领域中以工业化低廉成本提供低胆固醇的油脂和油或蛋黄成为可能。

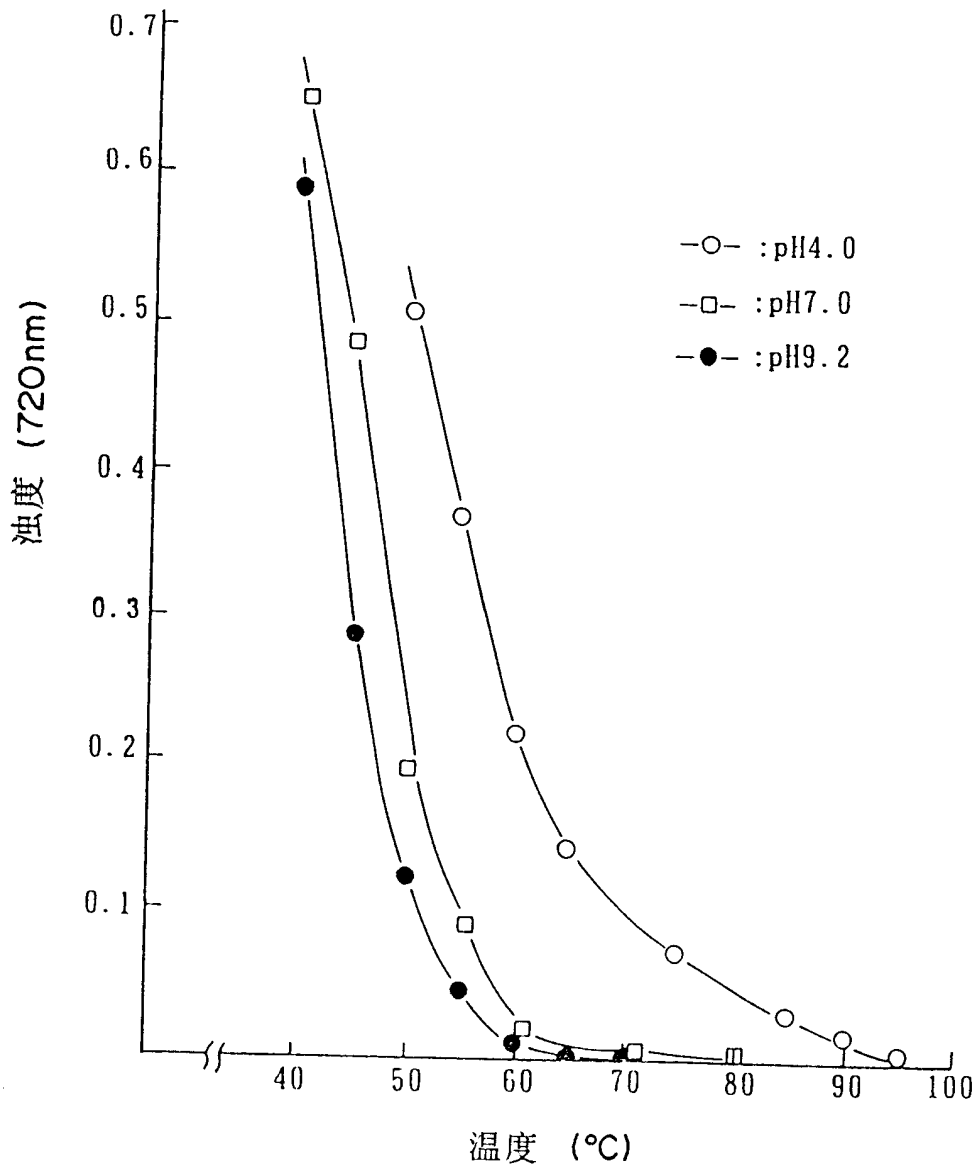


图 1

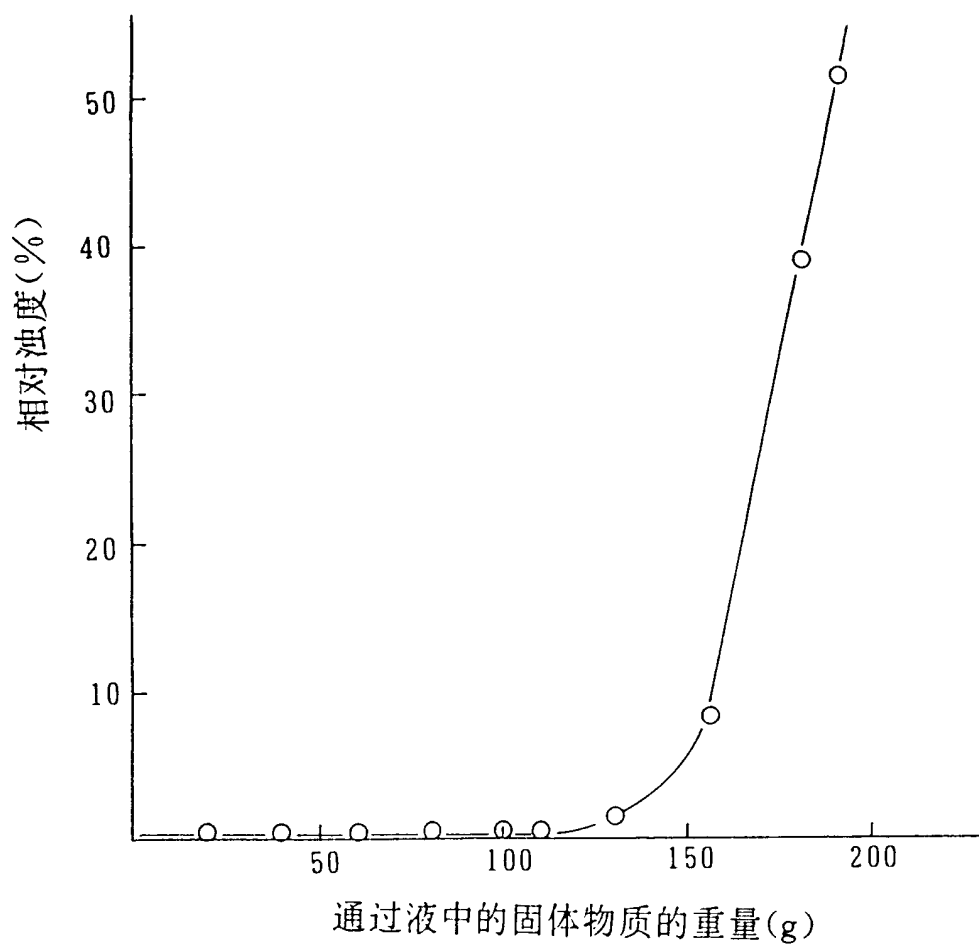


图 2