

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02826912.8

A23J 7/00

C13F 3/00

C13J 1/02

C11B 9/02

C13J 1/06

[43] 公开日 2005 年 5 月 4 日

[11] 公开号 CN 1612693A

[22] 申请日 2002.11.11 [21] 申请号 02826912.8

[30] 优先权

[32] 2002. 1. 9 [33] IL [31] 147529

[86] 国际申请 PCT/IL2002/000902 2002.11.11

[87] 国际公布 WO2003/056933 英 2003.7.17

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.8

[71] 申请人 欧兰朵股份有限公司

地址 以色列特拉维夫

[72] 发明人 尤瑞尔·G.·西格拉

莫许·许斯特

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

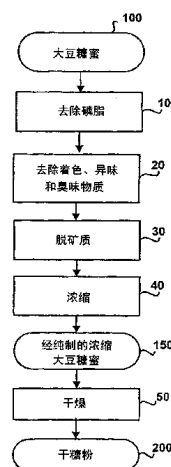
代理人 过晓东

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称 大豆糖的制备方法以及由此制得的产物

[57] 摘要

本发明涉及一种使用大豆糖蜜作为寡糖含量高的大豆糖来源的方法。本发明提供一种纯化大豆糖蜜的方法，其包含下列步骤：(i)使该大豆糖蜜与醇及碳氢化合物溶剂混合物接触，以形成含有下方水性醇层及上方碳氢化合物层的二层；(ii)收集该下方水性醇层；(iii)去除着色、异味及臭味物质；及(iv)去除矿物质，由此得到以干物计糖含量超过 90 重量%的纯化大豆糖蜜。



ISSN 1008-4274

- 1、一种纯化大豆糖蜜以得到大豆糖的方法，该方法包含：
去除磷脂；
去除着色、异味及臭味的有机物质；及
去除矿物质，
由此得到具高大豆糖含量的纯化大豆糖蜜。
- 2、如权利要求1所述的方法，其还包含去除蛋白质。
- 3、如权利要求1所述的方法，其中所述纯化大豆糖蜜含有以干物计超过约90重量%的糖。
- 4、如权利要求1所述的方法，其中所述大豆糖蜜是通过脱油大豆薄片的水性醇萃取作用于大豆蛋白质浓缩物制造过程中的副产物，所述糖蜜为所述水性醇萃取作用在去除醇及一些水后的水性醇萃取物。
- 5、如权利要求1所述的方法，其中所述磷脂去除是如下进行的：使所述大豆糖蜜与醇及碳氢化合物溶剂混合物接触，以形成下方水性层及上方碳氢化合物层，由此磷脂自水性乙醇层萃取至所述碳氢化合物层。
- 6、如权利要求5所述的方法，其中所述醇为乙醇。
- 7、如权利要求5所述的方法，其中所述碳氢化合物为己烷。
- 8、一种纯化大豆糖蜜以得到大豆糖的方法，所述方法包含：
使大豆糖蜜与醇及碳氢化合物溶剂混合物接触，由此形成含有下方水性醇层及上方碳氢化合物层的二个层；

收集所述下方水性醇层；

去除着色、异味及臭味物质；及

去除矿物质，

由此得到以干物计糖含量超过约90重量%的纯化大豆糖蜜。

9、如权利要求8所述的方法，其中所述醇为乙醇。

10、如权利要求8所述的方法，其中所述碳氢化合物为己烷。

11、如权利要求8所述的方法，其中所述醇为乙醇，所述碳氢化合物为己烷，且于所述溶剂混合物中，在普通重力下，乙醇：己烷的重量比在3：1至1：1的范围内。

12、如权利要求8所述的方法，其中所述着色、异味及臭味物质的去除是通过阴离子交换树脂进行。

13、如权利要求8所述的方法，其中所述矿物质的去除是通过阴离子交换树脂、阳离子交换树脂或其组合进行。

14、如权利要求8所述的方法，其还包含固化所述纯化大豆糖蜜以得到大豆糖粉的步骤。

15、如权利要求14所述的方法，其中所述纯化大豆糖蜜的干燥是如下进行的：在高剪切混合下使所述纯化糖蜜与醇接触，由此得到进一步纯化的大豆糖颗粒的悬浮液，然后过滤所述悬浮液，收集所述大豆糖颗粒。

16、一种自大豆糖蜜得到大豆糖粉的方法，该方法包含下列步骤：

a) 使糖蜜与乙醇及己烷混合；

- b) 使步骤a) 的混合物分离为下方醇水性相及上方碳氢化合物相;
- c) 收集所述下方水性相;
- d) 通过阴离子交换树脂去除着色、异味及臭味的有机物质;
- e) 去除矿物质;
- f) 在高剪切混合下与醇接触, 以得到微细的纯化糖颗粒的悬浮液;
- g) 过滤该悬浮液,

由此得到以干物计糖含量超过约90重量%的纯化大豆糖蜜。

17、如权利要求16所述的方法, 其还包含去除蛋白质。

18、按照如权利要求1—13之一所述的方法制备的以干物计糖含量超过约90重量%的纯化大豆糖蜜。

19、一种自水溶液萃取磷脂的方法, 其是使所述水溶液与醇及碳氢化合物溶剂混合物接触, 由此将磷脂自水性乙醇层萃取至碳氢化合物层。

20、如权利要求19所述的方法, 其中所述醇为乙醇。

21、如权利要求19所述的方法, 其中所述碳氢化合物为己烷。

22、如权利要求19所述的方法, 其中所述醇为乙醇, 所述碳氢化合物为己烷, 而在所述溶剂混合物中, 乙醇: 己烷的重量比在3: 1至1: 1的范围内。

23、一种自高浓缩糖蜜得到纯化干糖粉的方法, 其是在高剪切混合下使所述糖蜜与醇接触, 以得到纯化大豆糖颗粒的悬浮液, 然后通过过滤该悬浮液来收集该大豆糖颗粒。

大豆糖的制备方法以及由此制得的产物

发明领域

本发明概况地涉及大豆加工及使用，且更具体地涉及一种使用大豆糖蜜（于大豆蛋白质浓缩物制备过程中的副产物）以制备富含寡糖的纯化大豆糖的方法。

背景技术

新近对寡糖作为健康食品中的食物补给品或食品添加剂愈来愈令人感到兴趣。本发明涉及一种由大豆糖蜜（于大豆蛋白质浓缩物制备过程中的低成本副产物）制造寡糖含量高的大豆糖。

大豆为全世界主要的食用油及高蛋白质食物的植物来源之一。整个大豆含有以干物计约40%蛋白质、20%脂肪、5%灰份及35%碳水化合物。在远东，大豆用作人类蛋白质必需品已数千年。在西方，相较下，大部分大豆被加工为油脂，而高蛋白质大豆餐主要用于各种高蛋白质动物饲料，且仅在很小限度内作为人类蛋白质必需品的来源。然而，最近数十年来，在西方市场也愈来愈了解大豆作为人类蛋白质必需品来源的重要性，并且西方消费者可购得许多以大豆蛋白质为基础的人类食品产物。这些产物中的一些是以大豆蛋白质浓缩物为基础，用作人类蛋白质必需品来源，以及亦用作小牛的乳粉代用品。本发明涉及一种使用大豆蛋白质浓缩物制备过程副产物的方法。大豆蛋白质浓缩物（SPC）是通过完整大豆的水性萃取作用，或者通过脱脂大豆薄片的水性乙醇萃取作用而制备的。本发明涉及大豆糖蜜，其是以后者方法的副产物得到的。根据此方法，使制造SPC的起始材料是具有高蛋白质溶解度的脱壳、脱脂的大豆薄片，已知为白色薄片。通过水性乙醇萃取作用去除大部分可溶性非蛋白质组份，可提高蛋白

质浓度。大豆糖蜜为去除醇及部分水后所得的水性醇萃取物。可溶性组份主要包含单糖、双糖及寡糖形式的可溶性碳水化合物，及更小范围的低分子量蛋白质、脂质及矿物质。

大豆糖蜜为造成环境处理问题的低成本材料，因而主要用作低成本动物饲料配方。大豆糖蜜的主要组份大豆糖是由约65%单糖和双糖以及约35%寡糖（主要为棉子糖（5—7%）及水苏糖（30—32%））组成。大豆寡糖无法使人类或其它单胃动物消化，且真地被认为是消费大豆食品受到胃肠气胀及不舒服的原因。然而，大豆寡糖亦适合用作双叉杆菌的成长刺激剂（即前生命剂），已知具有生理益处。大豆寡糖亦可用作食品的低甜度官能添加剂。新近，随着“友善的”双叉杆菌愈来愈多潜在利益（含降低结肠癌风险）的证据，大豆寡糖作为促进双叉杆菌族群生长的官能材料受到相当大的注意。寡糖因此为一种缓和便秘、防止肥胖、控制老化进程及防止动脉硬化的有效的材料。因此，大豆寡糖的市场在近年来明显地增加。预期大豆寡糖亦可用于大范围的食物，作为处理与生活方式有关疾病的官能材料。

本发明提供一种于大豆加工中使用大豆糖蜜（否则为环境负担副产物且因而为低成本动物饲料配方）的方法。根据此方法，使用大豆糖蜜制造寡糖含量高的糖混合物（可用作许多先生命及/或前生命食品的食品添加剂）。

发明内容

本发明的目的是提供一种制造纯化大豆糖的简单及经济的方法，其是由大豆且更具体地由制造大豆蛋白质浓缩物所得的大豆糖蜜，通过脱脂大豆薄片的水性醇萃取作用而得。大豆糖蜜为该水性醇萃取作用去除醇及一些水后的水性醇萃取物。

因此，本发明提供一种纯化大豆糖蜜以得到纯化大豆糖蜜的方法。优选地，纯化大豆糖蜜含有超过90重量%、更优选超过95重量%的糖（以干

物计)。该方法包含自糖蜜去除磷脂(pl), 去除着色、异味及臭味物质, 去除蛋白质, 以及去除矿物质。

根据本发明的一个优选实施方案, 磷脂去除是通过根据本发明教导的新颖的方法进行, 自水溶液萃取磷脂。根据此新颖的方法, 磷脂是通过使大豆糖蜜与醇及碳氢化合物溶剂混合物接触而萃取, 以形成下方水性层及上方碳氢化合物层, 经由磷脂自水性醇层萃取至碳氢化合物层。优选地, 该醇为乙醇, 该碳氢化合物为己烷, 其中当在常规重力下进行, 乙醇: 己烷重量比在3: 1至1: 1的范围内。在增加的重力(即离心力)下, 此比例可进一步降低。

着色、异味及臭味物质的去除、矿物质的去除及一些蛋白质的去除优选通过合适的离子交换树脂进行。

可使用如此所得的纯化大豆糖蜜, 或该方法可进一步包含使纯化大豆糖蜜固化以得到大豆糖粉的步骤。根据本发明的一个优选实施方案, 纯化大豆糖蜜的固化作用是通过在高剪切力混合下使糖蜜与无水酒精接触而进行, 以便得到微细及进一步纯化的大豆糖颗粒的悬浮液, 通过过滤作用收集该糖粉。可使用如此所得的大豆糖粉, 或可根据需要进行分离, 以使寡糖脱离。

本发明进一步涉及由以上方法制造的产物。

附图说明

由以下参考附图的详细描述, 将更完全地了解及领会本发明, 其中:

图1为显示根据本发明纯化大豆糖蜜的方法的主要步骤的总流程图;

图2为根据本发明的优选实施方案纯化大豆糖蜜的方法的详细流程图。

具体实施方式

大豆糖蜜是在通过脱脂大豆薄片的水性醇萃取作用而制造大豆蛋白

质浓缩物过程中的副产物。使醇及部分水蒸发后，可得到糖蜜。大豆糖蜜为含有约40—60%固形物（含有糖、蛋白质、磷脂及矿物质）的具不中意气味的浅棕色水溶液。一般糖浆含有以干物计75—80重量%的糖、9—12重量%的磷脂、5—7重量%的矿物质及4—6重量%的低分子量蛋白质。此糖通常由约65%的单糖和双糖以及约35%的寡糖所组成。

图1提供了本发明纯化大豆糖蜜的方法的总流程图。以大豆糖蜜100开始，第一步骤（步骤10）为去除磷脂，接着去除着色、异味及臭味的有机物质（步骤20），然后去除矿物质（步骤30）。接着将水减到最小量（步骤40）以得到浓缩的纯化糖蜜150。该方法尚可包含固化纯化糖蜜的步骤（步骤50），以得到干糖粉200。在以上所有方法中，蛋白质已被去除一些程度。

图2提供本发明的方法的详细流程图，含以虚线的回收溶剂及其它材料的可能步骤，以增进方法效率及产量。

以大豆糖蜜100开始，本发明的第一步骤为去除磷脂（图1的步骤10）。磷脂（为已知的乳化剂）无法容易地仅通过使用碳氢化合物溶剂（例如己烷）自水相萃取。由于其乳化性质的缘故，磷脂的存在导致水及碳氢化合物相形成乳液，而不是分离为二相。本发明的发明人发现，添加醇至碳氢化合物溶剂使相分离为可能，并且大大地降低乳化问题，因此混合物分为二个可区别的相。因此，在步骤110中，将温（45—50℃）乙醇及己烷的混合物105添加至糖蜜100。激烈地搅拌混合物，接着使其分开为下方的水性醇相120及上方的己烷相125（主要含有大部分的磷脂）。优选地，在步骤110中添加的乙醇及己烷的量，相对于糖蜜重，分别为约10—30重量%及10—25重量%。

下一步骤130的目的在于去除着色、异味及臭味的有机物质，接着为脱矿质步骤135。根据本发明的一个优选实施方案，着色、异味及臭味物质的去除是通过使经适当稀释后（129）的糖蜜通过强阴离子交换树脂（例如Purolite—A860S）而进行，而脱矿质作用是通过混合床阴离子/阳离子

交换树脂（例如Purolite—NRW—40）进行的。然而，本领域的技术人员应了解，亦可使用本领域中其它已知的方法，而不脱离本发明的范围。例如，步骤130可根据任何已知的方法进行，以便自糖混合物中去除有机污染物，例如漂白、在活性碳上吸附或超过滤。亦可容易地了解，脱矿质作用可通过分开的阴离子交换及阳离子交换树脂或通过其它供水溶液脱矿质作用的已知方法进行，例如逆渗透作用。

在下一步骤（140）中，水溶液通过蒸发作用浓缩，优选地在45—50℃真空下，以达到具80—90%固形物含量的溶液。如此所得的高浓缩的糖蜜150含有以干物计超过90重量%的糖，而所有原存在于粗糖蜜中的组份的总百分比从25降至小于8%。

倘若需要干糖粉，而不是高浓缩糖蜜，则可进一步根据本领域中任何已知的方法固化糖蜜，例如通过喷雾或冷冻干燥。优选地，根据本发明干燥及进一步纯化糖蜜150以得到干及纯粉末所使用的方法，为本发明的发明人发展出且描述于共同申请案的新颖方法，该共同申请案在此并入本案作为参考。根据此新颖的方法，糖蜜150与无水酒精155（优选为乙醇）在高剪切力混合装置中，在高剪切力下混合（步骤160），因而得到纯糖颗粒的悬浮液。优选地，无水酒精与糖蜜的水含量之间的比例为约50:1。接着过滤悬浮液（步骤170）以收集糖颗粒（可进一步干燥，优选在真空下，以得到干糖混合物200）。糖粉200的组成大致如下：90—95%的糖、1—2%的磷脂、1—2.5%的蛋白质、0.3%或更少的矿物质及至多4%的水。

于步骤160及170中所述的固化方法是简单的单步骤法。由于其简单、不需复杂的设备且得到的固体为干燥、不粘的纯粉末（不粘附设备周壁且不产生阻塞问题），因此其优于其它方法（例如喷雾干燥或完全蒸发作用）。再者，此方法将外来物质留在溶液中，产生纯固态颗粒，不似蒸发法，污染物陷入固态颗粒内。

应注意的是，虽然在上述方法中无特定的方法目标在于去除蛋白质，但在每一个别步骤中已一些程度上去除蛋白质，使得在最终产物中的蛋白

质的相对量减少约50%（将在以下实施例中说明）。熟悉本技艺的人士将了解可进一步包含供去除蛋白质的已知的方法（例如通过沉淀作用或通过超过滤作用），以便进一步降低最终产物中的蛋白质含量。

以虚线亦显示视情况选用的供提高本发明效率及提高糖产率的步骤。因此，含己烷、乙醇及少量水及磷脂的上方相125（在步骤110得到）可经分离（步骤126）以重复利用混合物105中的溶剂。再者，由大部分乙醇组成及亦含少量糖及水的滤液185可经回收重复利用。可蒸馏滤液185（步骤186），因而可收集乙醇188，以供步骤110中重复利用，并且蒸发后留下的湿糖187可添加至糖蜜150中，以进一步经步骤160—190加工，提高糖产率。

本发明将通过以下实施例进一步说明。很容易地理解，这些实施例非唯一的且非用以限制本发明的范围，而仅是用于说明及阐释本发明。

实施例1

本发明的起始材料为具以下组成的固形物含量为47.4%的糖蜜：76.4%的糖、11.2%的磷脂、5.1%的矿物质及4.7%的蛋白质。初糖组成给定于表3中。

以分离漏斗将125克乙醇及75克己烷加至500克具以上给定组成的糖蜜（237克固形物）中。激烈地搅拌糖蜜—己烷—乙醇混合物达数分钟，接着静置。于约5小时后，相分离完成，并且收集下方水性乙醇相，以得到567克含210克固形物（初固形物的88.6%）的水性乙醇溶液。分析糖蜜，并且发现其含有（以干物计）4.2%的磷脂（初量的33.3%）及4.4%的蛋白质（初量的83.0%）。接着稀释溶液至10%固形物，加热至60℃，并且以每小时2个树脂体积的速率通过直径为43毫米、高度为250毫米且含有420毫升Purolite A860S树脂的柱。所得的溶液含有181克固形物（2.6重量%磷脂、4.6重量%蛋白质）。使溶液冷却至室温，进一步以蒸馏水稀释至具5—6%固形物的溶液，并且以每小时4个树脂体积的速率通过直径为

43毫米、高度为250毫米且含有420毫升Purolite NRW—40树脂的柱，以得到156克固形物（初量的66%）（2.1重量%磷脂、3.5重量%蛋白质、0.3重量%灰分）。接着，在47℃真空下，在Büchi旋转蒸发器中浓缩溶液，以得到具84.9%固形物含量的溶液，并且将仍热的浓缩溶液于30秒期间内加入含1370克无水乙醇的容器中，同时使混合物受到高剪切混合力（使用Ultra-Turrax T-25 basic，设有S25 N 25F分散工具（IKA），以每分钟24,000转），因而形成细颗粒的悬浮液。将悬浮液通过Buchner漏斗（于真空下，使用滤纸（Whatman 42））过滤。进一步以100克冷无水乙醇冲洗沉淀物饼。

在58℃真空（0.05巴）下，进一步干燥所收集的沉淀物达5小时，以得到139.8克稍具甜味的无臭白色粉末。根据以下所述的方法的样品分析得到表1中给定的组成。表2显示于纯化步骤前后的大豆糖蜜成分的组成（以干物计）。表3显示于纯化步骤前后的糖组成以及每一种糖的产率。

表1：纯化大豆糖蜜的干粉末的组成（总重：139.8克）

成分	重量百分比
糖	90.5%
蛋白质	2.4%
磷脂	2.0%
灰分	0.3%
水	3.7%
未知物	1.1%
总计	100%

表2：大豆糖蜜于纯化制程前后的主要固态成分（以干物计）

成分	起始材料中的重量%	最终产物中的重量%
糖	76.4%	94.0%
蛋白质	4.7%	2.5%
磷脂	11.2%	2.1%
灰分	5.1%	0.3%
未知物	2.6%	1.1%

表3：于纯化制程前后的糖组成

糖	起始糖混合物（总量： 181克）中的重量%	最终糖混合物（总量： 126.5克）中的重量%	产率
水苏糖	32.2	33.0	71.6%
棉子糖	5.7	5.8	71.1%
蔗糖	53.9	54.0	70.0%
麦芽糖	1.6	1.6	69.9%
蜜二糖	0.9	0.9	69.9%
*Mono-S	3.5	2.6	51.9%
*Di-S	2.2	2.1	66.7%
平均产率：			69.9%

*Mono-S是一类不易通过根据本发明使用的分析法分辨的单糖，即具有相同保留时间（参见以下分析法）者。同样地，Di-S是一类不可辨别的双糖。

分析方法：于不同的步骤前后，通过以下分析方法分析大豆糖蜜的样品，以决定组成：
糖：于硅烷化后，通过气相色谱仪（Varian CP-3800）使用毛细管柱（WCOT熔融硅石，由Chromapack分配，目录号7740），进行糖的定量分析。以二种内标操作色谱仪，以便决定每一种糖的绝对量；
磷脂：根据AOCS Ca 12-55法测定。使用系数25（磷脂酰胆碱，其为可溶于醇中的大豆磷脂），通过式： $25 \times \% \text{磷} = \% \text{磷脂}$ 计算磷脂百分比。
由于大豆糖蜜是通过醇-水萃取作用而得，因此糖蜜中主要的磷脂成分为磷脂酰胆碱；矿物质（灰分）含量通过干烧测定；蛋白质含量则根据美国

油脂化学协会（AOCS）Ac 4—91法测定，并且使用大豆蛋白质系数5.71（如AOCS Aa 5—91法），根据式： $\% \text{蛋白质} = \% \text{氮} \times 5.71$ 计算蛋白质。

实施例2

将1500克含711克糖蜜（具以下组成：糖76.4%、磷脂11.2%、矿物质5.1%、蛋白质4.7%、未知物2.6%）、380克乙醇及240克己烷置于分离漏斗中，并且搅拌混合物达数分钟，接着静置。于约5小时后，收集下方水性相，以得到1713克具35%固形物含量（600克固形物，含4.3%磷脂及3.8%蛋白质（以干物计））的溶液。

接着稀释溶液至10%固形物，加热至60℃，并且以每小时2个树脂体积的速率通过直径为60毫米、高度为430毫米且含有1210毫升Purolite A860S树脂的柱，以便得到具495克固形物的溶液。冷却至室温后，使溶液进一步稀释至具5—6%固形物的溶液，并且以每小时4个树脂体积的速率通过直径为60毫米、高度为390毫米且含有1110毫升Purolite NRW—40树脂的柱，以得到416克固形物。

接着，在47℃真空下，在Büchi旋转蒸发器中浓缩溶液，以得到具79.5%固形物含量的溶液。所得到的仍热的浓缩溶液于30秒期间内注入高剪切连续的在线混合装置（使用Ultra-Turrax® basic T-25，设有S25 KV-25F-IL分散头及DK 25.11流体室，全部由IKA制造）的入口，通过该装置5250克无水乙醇在密闭系统中循环。可得进一步纯化的细颗粒的悬浮液。本领域技术人员将容易地了解，在工业应用中，丙酮及纯化的糖蜜可泵经混合装置的入口，而不使溶剂循环。依此方式，溶液仅与新鲜及纯溶剂接触，因而需要较少的溶剂，且得到较纯的产物。

将如是所得的悬浮液通过Buchner漏斗（于真空下）过滤，并且以100克冷无水乙醇冲洗沉淀物饼。在58℃真空（0.05巴）下，进一步干燥所收集的沉淀物达5小时，以得到366.9克的无臭白色粉末。粉末的组成给定于表4中。进行如表1所述的组成分析。

表4：纯化大豆糖蜜的干粉末的组成（总重：366.9克）

磷脂	1.2%
蛋白质	2.3%
灰分	0.4%
糖	94.8%
水	1.7%
总计	100%

表5：于纯化制程前后的糖组成及产率

糖	最终糖混合物中的重量%	产率
水苏糖	33.8%	67.2%
棉子糖	5.5%	61.7%
蔗糖	51.6%	61.4%
麦芽糖	1.6%	65.8%
蜜二糖	1.1%	81.8%
Mono-S	4.2%	76.6%
Di-S	2.2%	62.8%
总计	100%	平均产率：64.0%

本领域技术人员将容易地了解，以上实施例中所述方法可施以许多变化，而皆不脱离本发明的范围。本领域技术人员亦了解，在工业规模下，方法的产率可进一步提高。

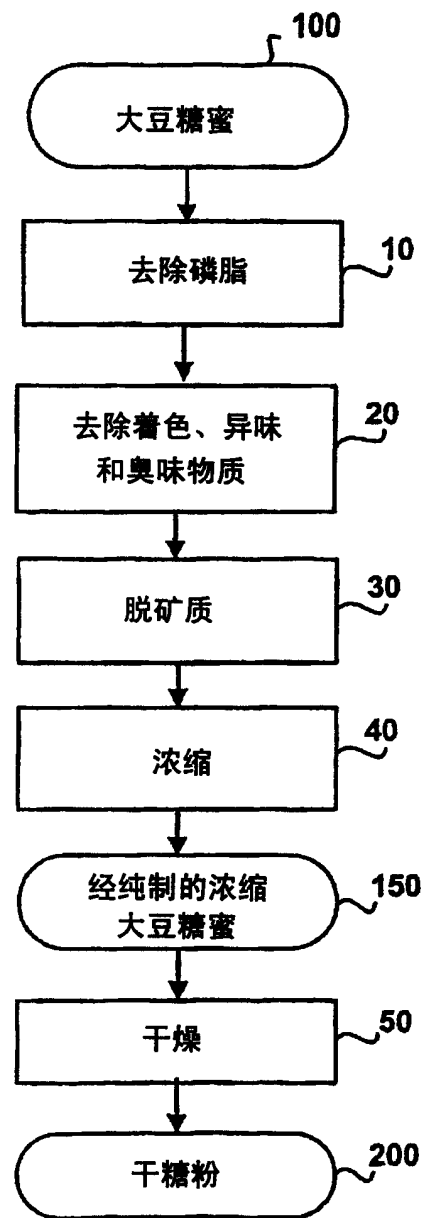


图1

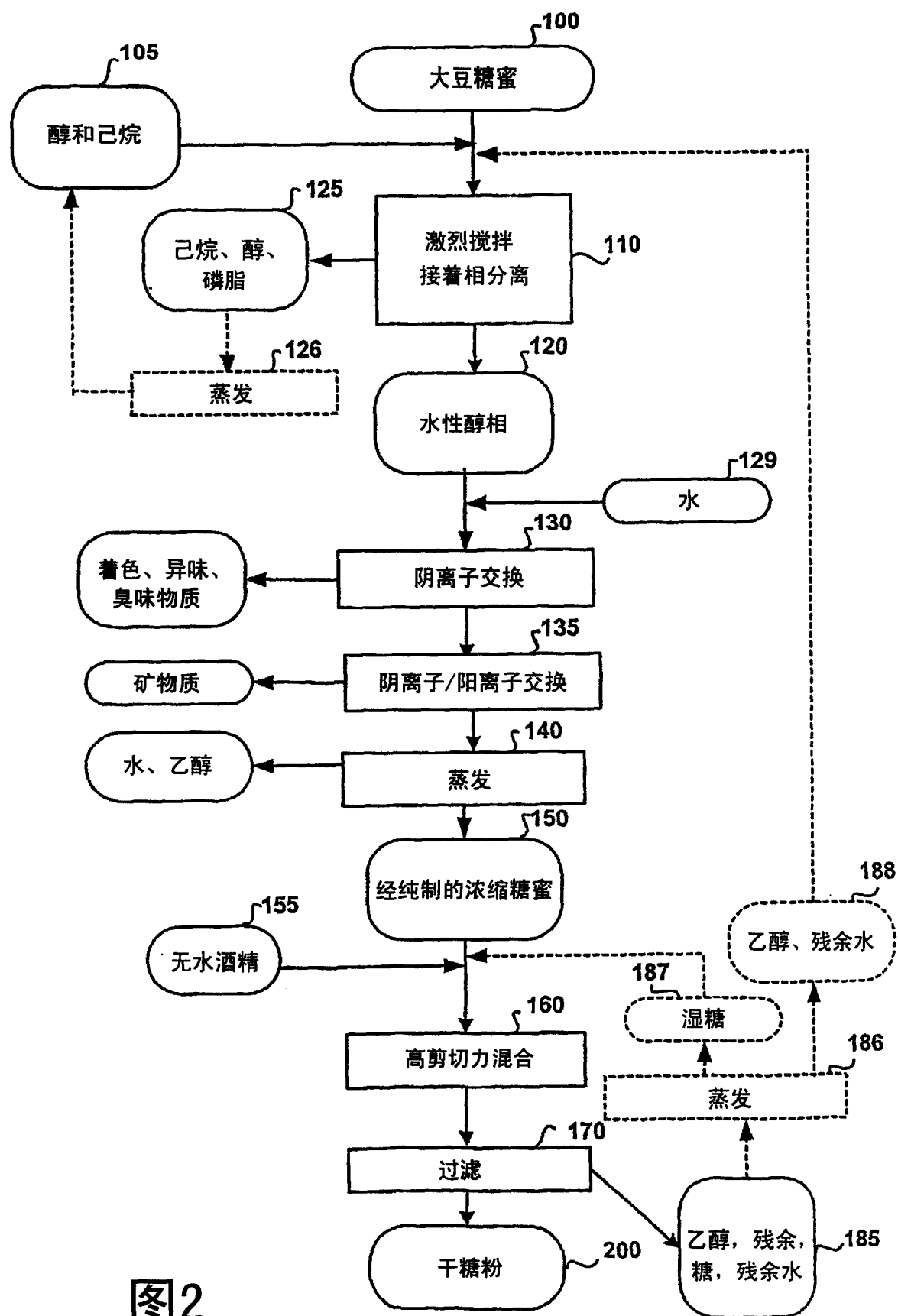


图2