



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113004348 A

(43) 申请公布日 2021.06.22

(21) 申请号 202110325200.4

(22) 申请日 2021.03.26

(71) 申请人 南京工业大学

地址 211816 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

(72) 发明人 朱晨杰 陈彦君 应汉杰 单军强
庄伟 唐成伦 李明 吴菁岚
杨朋朋

(74) 专利代理机构 江苏圣典律师事务所 32237
代理人 仲凌霞 肖明芳

(51) Int. Cl.

C07H 3/06 (2006.01)

C07H 1/00 (2006.01)

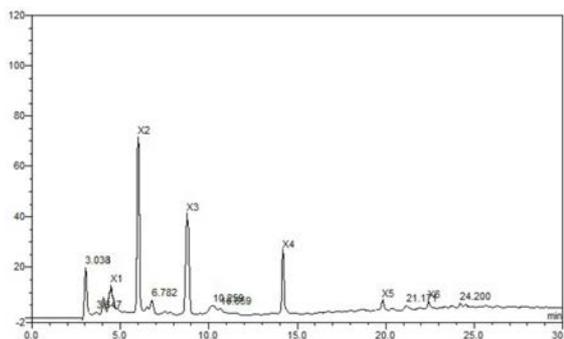
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

一种机械自组装制备低聚糖的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种机械自组装制备低聚糖的方法,包括如下步骤:(1)将单糖、有机溶剂和酸性催化剂混合搅拌;(2)将步骤(1)所得物料去除有机溶剂后,于机械设备中进行磨解自组装;(3)将步骤(2)所得物料溶于水中,除杂,即得。本发明得到的低聚糖粉末呈现乳白色,且聚合度主要集中在2-4,具有极佳的肠道双歧杆菌促进等保健活性。



1. 一种机械自组装制备低聚糖的方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - (1) 将单糖、有机溶剂和酸性催化剂混合搅拌;
 - (2) 将步骤(1)所得物料去除有机溶剂后,于机械设备中进行磨解自组装;
 - (3) 将步骤(2)所得物料溶于水中,除杂,即得。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述单糖为果糖、葡萄糖、甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖、来苏糖、鼠李糖、木糖、赤藓糖和苏力糖中的任意一种或几种组合。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述有机溶剂为甲基异丁基酮、丙酮、乙醇、叔丁醇、乙腈、1,4-二氧六环、乙酸乙酯、碳酸二甲酯、乙醚和甲基叔丁基醚中的任意一种或几种组合。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述单糖与有机溶剂的固液比为1:5-30g/mL。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述酸性催化剂为乙二酸、盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、三氟乙酸和对甲苯磺酸中的任意一种或几种组合。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述酸性催化剂的用量为0.1-3mmol/g单糖。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述搅拌的速度为300-800r/min。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述机械设备为研磨机、球磨机、碾磨机、砂磨机、辊磨机、棒磨机和均质机中的任意一种。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,于机械设备中磨解0.5-6h,完成自组装。
10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述除杂的设备为离子交换树脂或纳滤膜。

一种机械自组装制备低聚糖的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及低聚糖领域,具体涉及一种机械自组装制备低聚糖的方法。

背景技术

[0002] 低聚糖又名寡糖或少糖类,系指2-10个单糖分子通过脱水缩合由糖苷键连接而成的低分子聚合物,是一种新型的功能性糖源。迄今发现的低聚糖有多种,目前已商品化应用的主要有低聚麦芽糖、低聚异麦芽糖、低聚木糖、低聚果糖、大豆低聚糖、塔格糖、甘露聚糖和海藻糖等。上世纪八十年代研究发现,很多低聚糖并不能被人体消化道吸收利用,但却能被肠道微生物如双歧杆菌等益生菌所利用。尤其是聚合度集中在2-4的低聚木糖,它的功效性是其他聚合糖类的近20倍,且对有害菌具有更强的抑制力,是目前实际应用中有效添加量最少的功能性聚合糖。故将低聚糖类甜味剂代替白糖或其它甜味剂不仅可以选择性的促进肠道有益菌增殖、抑制有害菌生长以及改善肠道微生态环境等,同时还具有如降低血液胆固醇、增强免疫力、控制血糖、抗氧化等多种保健功能。总而言之,借由当前国际市场低聚糖强劲的发展势头,开发其在食品、保健品、饮料、医药、饲料添加剂等行业的新应用是一件备受关注且极具意义的事情。

[0003] 传统多糖的制备主要基于两种技术进行,即酸催化水解或酶法。然而,这些方法具有许多缺陷,如酸解法的产物选择性差,设备腐蚀,大量无机废水;酶解法的反应时间长、水解酶价格昂贵,操作和储存条件要求苛刻等。其中,最主要的问题是均涉及目标产品后续繁琐的分离纯化步骤。

[0004] 近年来,较新的生产工艺是以特定预处理方式获得的木聚糖为底物制备低聚木糖的生物酶法,如ZL 200410023875.X和ZL 200410044977.X等均是对富含木聚糖的生物质预处理后的木聚糖进行酶解制备低聚木糖,但其中仍旧存在前期预处理工艺复杂,木聚糖酶价格昂贵,产酶菌株培养条件需求复杂等问题,而且木聚糖天然的支链结构产生的空间屏障不仅会影响酶解的效率,还会进一步影响低聚木糖的质量纯度等。鉴于以上木聚糖生物酶法的不足,CN 101880298 A公开了一种食品级低聚木糖的制备方法,该发明以木糖、食用酸和多元醇为原料,制备的低聚木糖副产物较少,可免除后期复杂的分离纯化步骤,但其需在高温下进行制备,反应条件较为苛刻,且产品的平均聚合度相对较高。另外,CN 107922511 A公开了一种用于糖聚合的新方法,该发明通过非热等离子体加工聚合制备低聚糖,无需催化剂或固体支持物,可以进一步控制产物的聚合度,但其生产的低聚糖聚合度普遍偏高,且该技术目前并不适合产品的大型工业化生产应用。

发明内容

[0005] 发明目的:本发明所要解决的技术问题是针对现有技术的不足,提供一种机械自组装制备低聚糖的方法。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明公开了一种机械自组装制备低聚糖的方法,包括如下步骤:

[0007] (1) 将单糖、有机溶剂和酸性催化剂混合搅拌,使酸性催化剂均匀负载于单糖的表面;

[0008] (2) 将步骤(1)所得物料去除有机溶剂后,得到负载催化剂的固形物;将所得固形物于机械设备中进行磨解自组装;

[0009] (3) 将步骤(2)所得物料溶于水中,除杂,干燥,即得低聚糖粉末。

[0010] 步骤(1)中,所述单糖为果糖、葡萄糖、甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖、来苏糖、鼠李糖、木糖、赤藓糖和苏力糖中的任意一种或几种组合,优选为木糖、半乳糖和阿拉伯糖中的任意一种或几种组合,进一步优选为木糖、半乳糖、阿拉伯糖、半乳糖和阿拉伯糖的组合物,更进一步优选为半乳糖和阿拉伯糖按照质量比为1:1的组合物。

[0011] 步骤(1)中,所述有机溶剂为甲基异丁基酮、丙酮、乙醇、叔丁醇、乙腈、1,4-二氧六环、乙酸乙酯、碳酸二甲酯、乙醚和甲基叔丁基醚中的任意一种或几种组合,优选为碳酸二甲酯、乙酸乙酯和1,4-二氧六环中的任意一种或几种组合,进一步优选为碳酸二甲酯和乙酸乙酯中的任意一种或两种组合。

[0012] 步骤(1)中,所述单糖与有机溶剂的固液比为1:5-30g/mL,优选为1:10-20g/mL。

[0013] 步骤(1)中,所述酸性催化剂为乙二酸、盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、三氟乙酸和对甲苯磺酸中的任意一种或几种组合,优选为硫酸和对甲苯磺酸中的任意一种或两种组合。

[0014] 步骤(1)中,所述酸性催化剂的用量为0.1-3mmol/g单糖,优选为0.7-1.4mmol/g单糖,进一步优选为0.8-1.2mmol/g单糖,更进一步优选为0.9-1.2mmol/g单糖。

[0015] 步骤(1)中,所述搅拌为常温搅拌。

[0016] 其中,所述搅拌的速度为300-800r/min。

[0017] 其中,所述搅拌的时间为0.5-3h,优选为0.5-2h,进一步优选为1h。

[0018] 步骤(2)中,所述去除有机溶剂为减压蒸馏去除有机溶剂。

[0019] 其中,所述减压蒸馏的温度为35-45℃。

[0020] 步骤(2)中,所述机械设备为研磨机、球磨机、碾磨机、砂磨机、辊磨机、棒磨机和均质机中的任意一种,优选为球磨机、碾磨机和砂磨机中的任意一种。

[0021] 步骤(2)中,所述机械设备的类型具体包括振动式、滚筒式、棒销式、行星式、高速式、碾盘式、涡轮式、平盘式等。

[0022] 步骤(2)中,所述磨解为间歇式磨解,或连续式磨解,优选为间歇式磨解。

[0023] 步骤(2)中,于机械设备中磨解0.5-6h,完成自组装,优选为间歇式磨解2-3h,进一步优选为每磨解30min,停歇10min的间歇程序。

[0024] 步骤(3)中,所述除杂的设备为离子交换树脂或纳滤膜,优选为纳滤膜,进一步优选为截留分子量为200-1000Da的纳滤膜。

[0025] 步骤(3)中,所述干燥的设备包括工业干燥机、喷雾干燥机、微波干燥机、冷冻干燥机等,优选为喷雾干燥机。

[0026] 有益效果:与现有技术相比,本发明具有如下优势:

[0027] 1、本发明普适于多种单糖分子间及分子内的聚合生产低聚糖,所用原料经济易得,过程无副产物生成,进一步提高了单糖的商业应用价值。

[0028] 2、本发明采用酸性催化木糖机械自组装的方式制备低聚糖,反应时间短,无设备

腐蚀,投入成本低,反应条件温和,后处理操作简单,更加适宜于工业化生产。

[0029] 3、本发明得到的低聚糖粉末呈现乳白色,且聚合度主要集中在2-4,具有极佳的肠道双歧杆菌促进等保健活性。

附图说明

[0030] 下面结合附图和具体实施方式对本发明做更进一步的具体说明,本发明的上述和/或其他方面的优点将会变得更加清楚。

[0031] 图1为实施例1木糖通过机械自组装所得低聚木糖的高效阴离子交换色谱图。

[0032] 图2为实施例1木糖通过机械自组装所得低聚木糖的电喷雾电离质谱图;其中,A为整体的电喷雾电离质谱图,B为局部放大电喷雾电离质谱图。

[0033] 图3为实施例21葡萄糖通过机械自组装所得低聚木糖的电喷雾电离质谱图。

[0034] 图4为实施例22半乳糖通过机械自组装所得低聚木糖的电喷雾电离质谱图。

[0035] 图5为实施例23阿拉伯糖通过机械自组装所得低聚木糖的电喷雾电离质谱图。

[0036] 图6为实施例24葡萄糖与木糖通过机械自组装所得低聚木糖的电喷雾电离质谱图。

[0037] 图7为实施例25半乳糖与阿拉伯糖通过机械自组装所得低聚木糖的电喷雾电离质谱图。

[0038] 图8为实施例1木糖通过机械自组装所得低聚木糖的二维核磁图;其中,R α 为低聚木糖的 α 还原末端,NR为低聚木糖的非还原末端,R β 为低聚木糖的 β 还原末端。

具体实施方式

[0039] 下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0040] 以下实施例中,所述聚合度按照如下方法进行计算:

[0041] 方法一:通过高效阴离子交换色谱图对比标准品获得;

[0042] 方法二:通过电喷雾电离质谱图根据质荷比经如下公式计算得到;

[0043] $DP = (M_{m/z} - M_{Na} - M_{H_2O}) / (M_{单糖} - M_{H_2O})$ 。

[0044] 实施例1

[0045] 将100g木糖均匀分散在1500mL碳酸二甲酯中,同时加入5mL 98%硫酸,在常温下、500rpm持续浸渍搅拌1h,然后采用40℃减压蒸馏除去有机溶剂,得到负载硫酸催化剂的固形物,随后将其置于行星式球磨机(4×250mL不锈钢球磨罐)内,采用不锈钢球150个/球磨罐(Φ 10mm 100个、 Φ 6mm 50个)、转速550rpm间歇式磨解2h(每磨解30min,停歇10min),结束后加入500mL水对产物进行溶解,并通过纳滤膜对水溶液进行除杂纯化,最终溶液经喷雾干燥获得高纯度的低聚木糖粉末,质量产率为67%。所得低聚木糖的二维核磁图如图8所示,可以看出,低聚木糖是由 β -1,4糖苷键连接而成的聚合糖;所得低聚木糖的高效阴离子交换色谱图如图1所示,可以得出,低聚糖的主要聚合度为2-4,且占总低聚糖含量的95%,同时存在微量的五聚糖和六聚糖(X5和X6);另外,根据图2的电喷雾电离质谱图也可以计算出,所得低聚木糖的聚合度不只分布在2-4,同时也有五聚糖(DP₅)的存在。

[0046] $DP_2 = (305.0838 - 22.9898 - 18.0152) / (150.13 - 18.0152) = 2.00$

[0047] $DP_3 = (437.1262 - 22.9898 - 18.0152) / (150.13 - 18.0152) = 3.00$

[0048] $DP_4 = (569.1677 - 22.9898 - 18.0152) / (150.13 - 18.0152) = 4.00$

[0049] $DP_5 = (701.2230 - 22.9898 - 18.0152) / (150.13 - 18.0152) = 5.00。$

[0050] 实施例2-6

[0051] 仅更换浸渍搅拌的溶剂,其余参数与实施例1相同,具体见表1。

[0052] 表1

[0053]

实施例	浸渍搅拌的溶剂	产率/%	主要聚合度
1	碳酸二甲酯	67	2-4
2	乙醚	47	2-4
3	1,4-二氧六环	62	2-4
4	乙醇	39	2-4
5	丙酮	30	2-4
6	乙酸乙酯	65	2-4

[0054] 实施例7-13

[0055] 仅更换酸性催化剂,其余参数与实施例1相同,具体见表2。

[0056] 表2

[0057]

实施例	酸性催化剂	酸性催化剂用量	产率/%	主要聚合度
1	98%硫酸	5 mL, 0.09 mol	67	2-4
7	/	/	0	/
8	68%硝酸	12.2 mL, 0.18 mol	14	2-4
9	冰醋酸	10.6 mL, 0.18 mol	8	2-4
10	无水草酸	8.3 g, 0.09 mol	2	2-4
11	对甲苯磺酸	35.2 g, 0.18 mol	62	2-4
12	三氯乙酸	30.4 g, 0.18 mol	0	/

[0058]

13	酒石酸	13.8 g, 0.09 mol	0	/
----	-----	------------------	---	---

[0059] 注:酸性催化剂用量根据各酸所含 H^+ (非游离)摩尔量等量获得。

[0060] 实施例14-16

[0061] 仅更换酸性催化剂98%硫酸的用量,其余参数与实施例1相同,具体见表3。

[0062] 表3

[0063]

实施例	酸性催化剂的量	产率/%	主要聚合度
1	5mL, 0.09mol	67	2-4
14	3.8mL, 0.07mol	51	2-4
15	6.3mL, 0.12mol	68	2-4
16	7.5mL, 0.14mol	56	2-4

[0064] 实施例17-19

[0065] 仅更换磨解的时间,其余参数与实施例1相同,具体见表4。

[0066] 表4

[0067]

实施例	磨解时间/h	产率/%	主要聚合度
1	2	67	2-4
17	1	49	2-4
18	3	70	2-4
19	4	49	2-4

[0068] 实施例20-26

[0069] 仅单糖不同,其余参数与实施例1相同,具体见表5。

[0070] 表5

[0071]

实施例	单糖	产率/%	主要聚合度
1	木糖, 100 g	67	2-4
20	果糖, 100 g	38	2-3
21	葡萄糖, 100 g	40	2-3
22	半乳糖, 100 g	64	2-3

[0072]

23	阿拉伯糖, 100 g	68	2-4
24	葡萄糖 50 g + 木糖 50 g	58	2-4
25	半乳糖 50 g + 阿拉伯糖 50 g	75	2-4
26	葡萄糖 50 g + 果糖 50 g	46	2-3

[0073] 其中,实施例21-25所制备低聚糖的电喷雾电离质谱图分别如图3-图7所示。

[0074] 实施例27-30

[0075] 仅机械设备不同,其余参数与实施例1相同,具体见表6。

[0076] 表6

[0077]

实施例	机械设备	产率/%	主要聚合度
1	行星式球磨机	67	2-4
27	棒销式砂磨机	63	2-4
28	高速式均质机	45	2-4
29	碾盘式碾磨机	60	2-4
30	涡轮式研磨机	57	2-4

[0078] 注:实施例27-30所述设备用于制备低聚木糖的工艺均采用常规的生产参数。

[0079] 本发明提供了一种机械自组装制备低聚糖的方法的思路及方法,具体实现该技术方案的方法和途径很多,以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。本实施例中未明确的各组成部分均可用现有技术加

以实现。

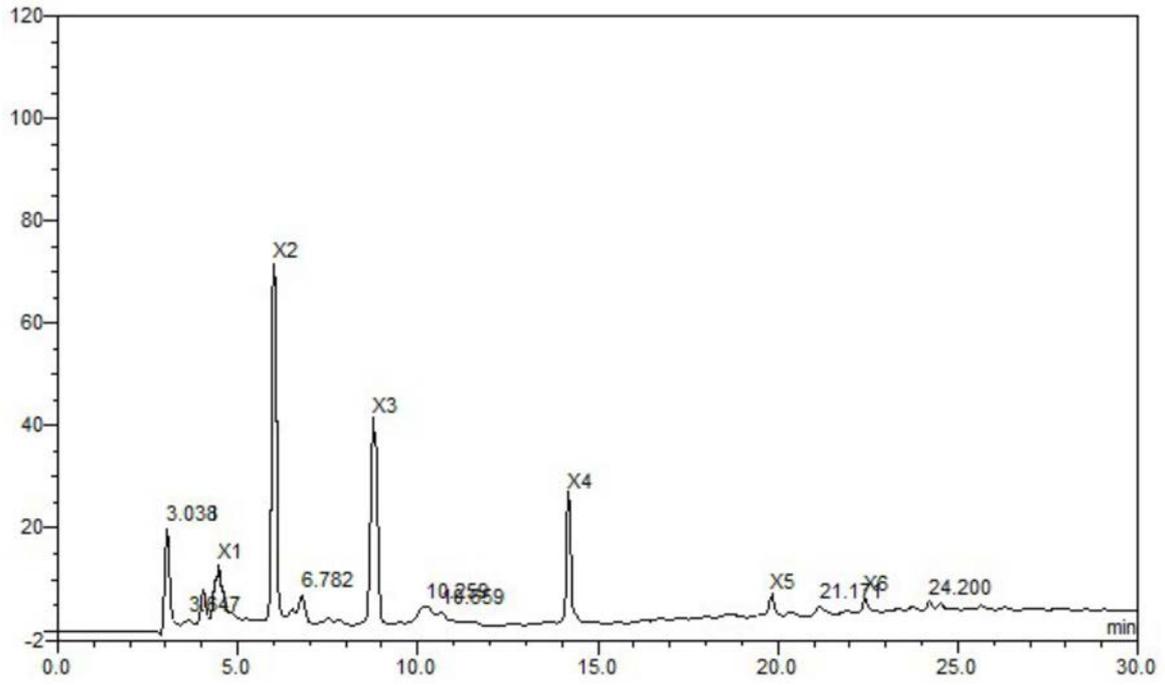
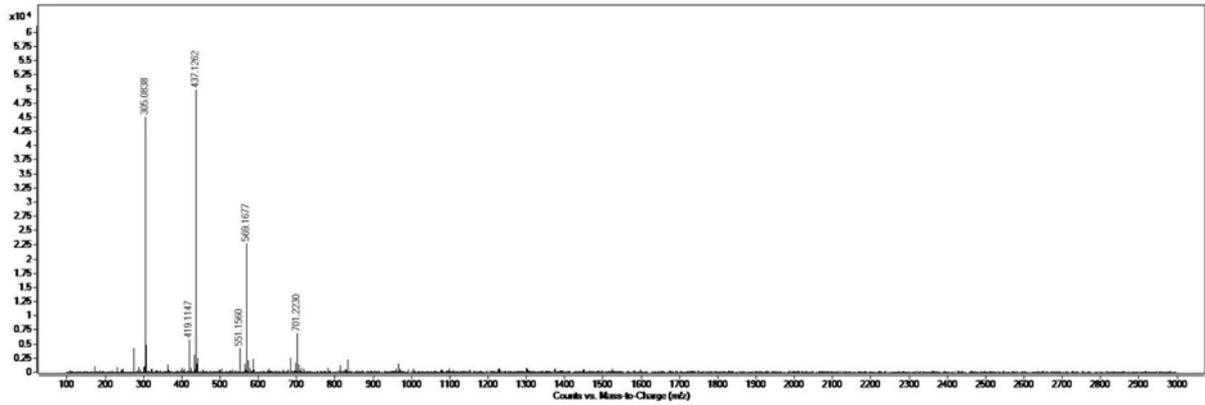
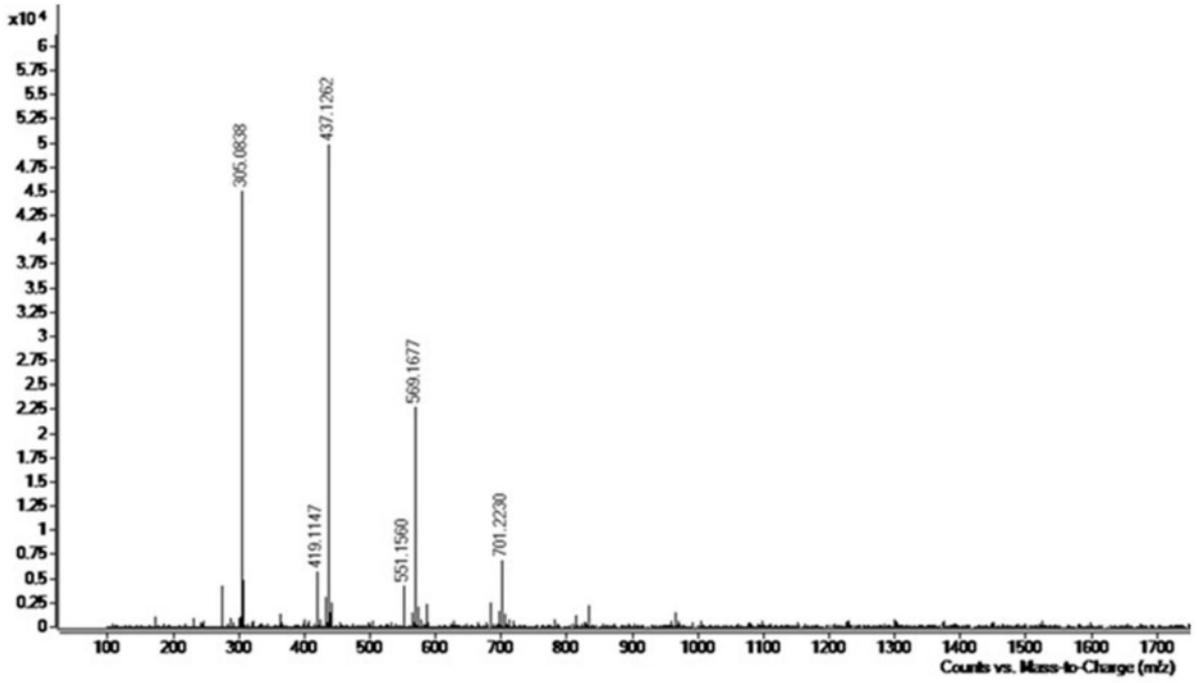


图1



A



B

图2

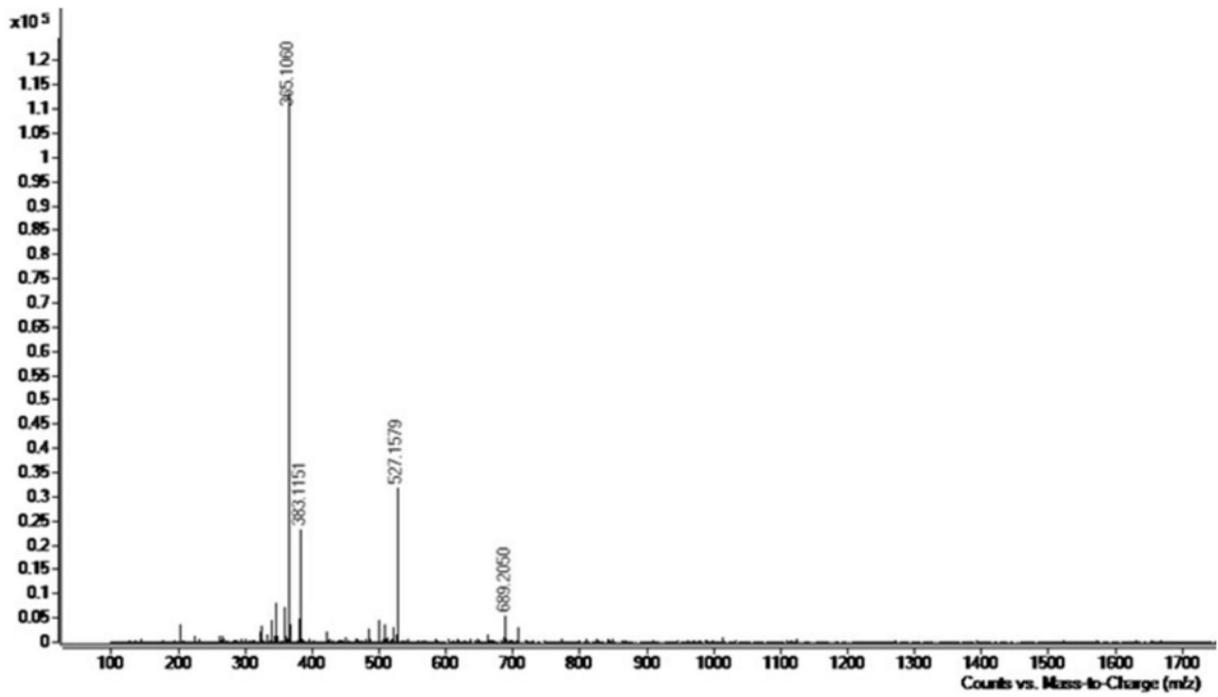


图3

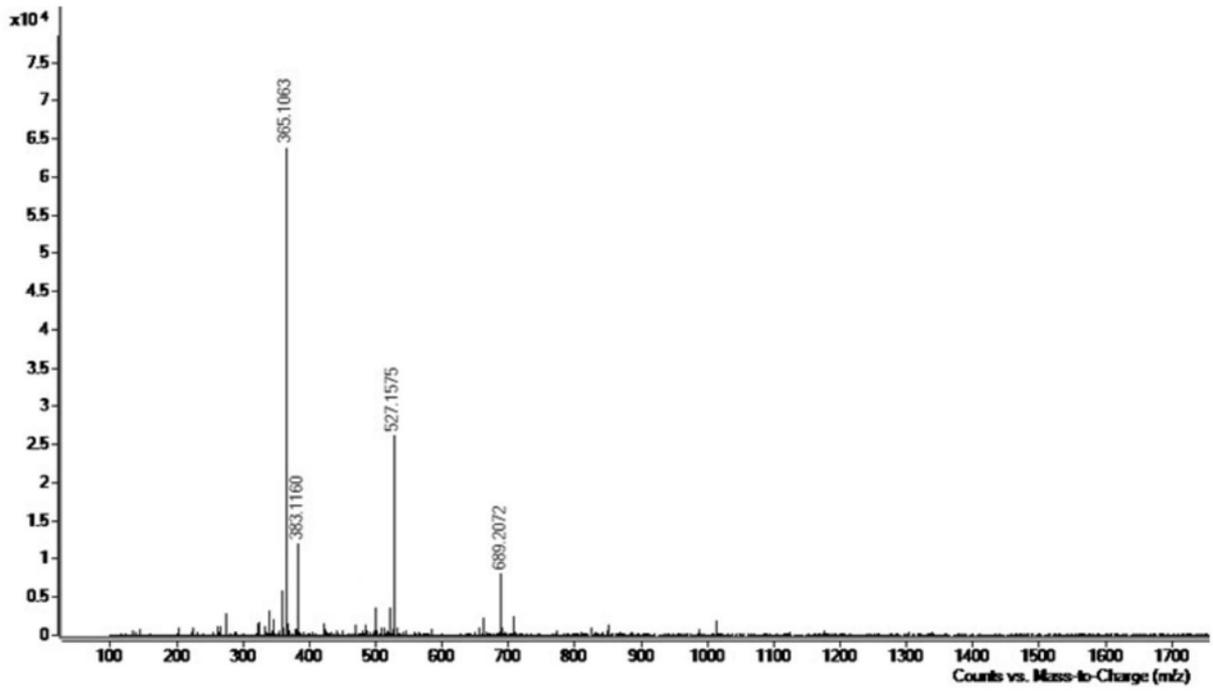


图4

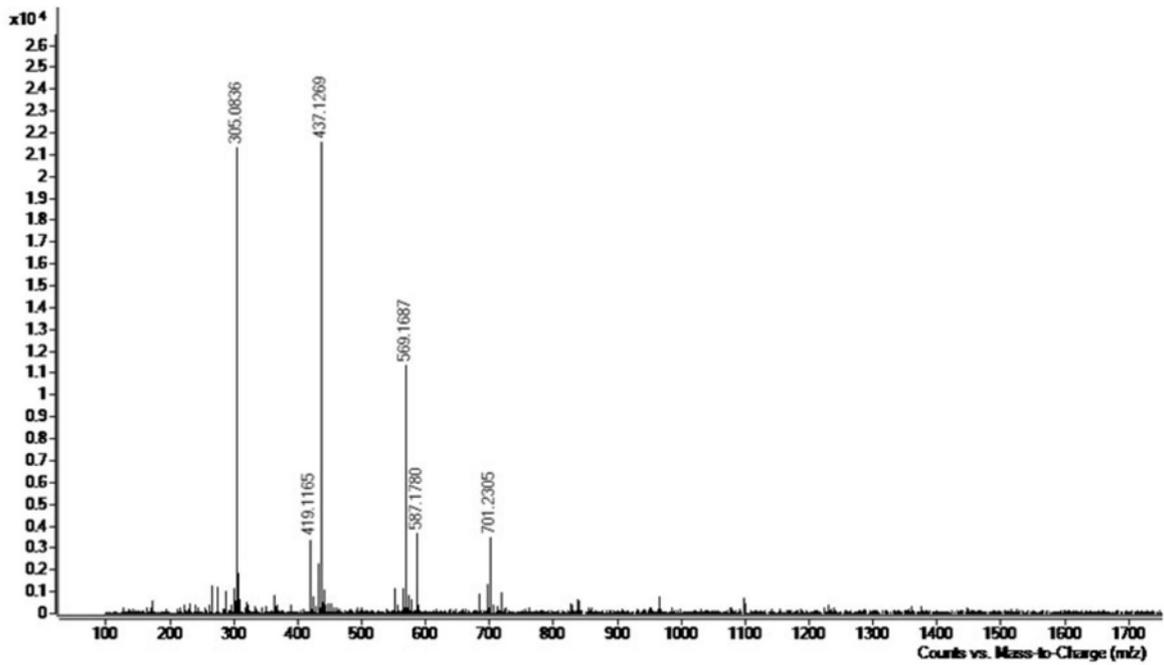


图5

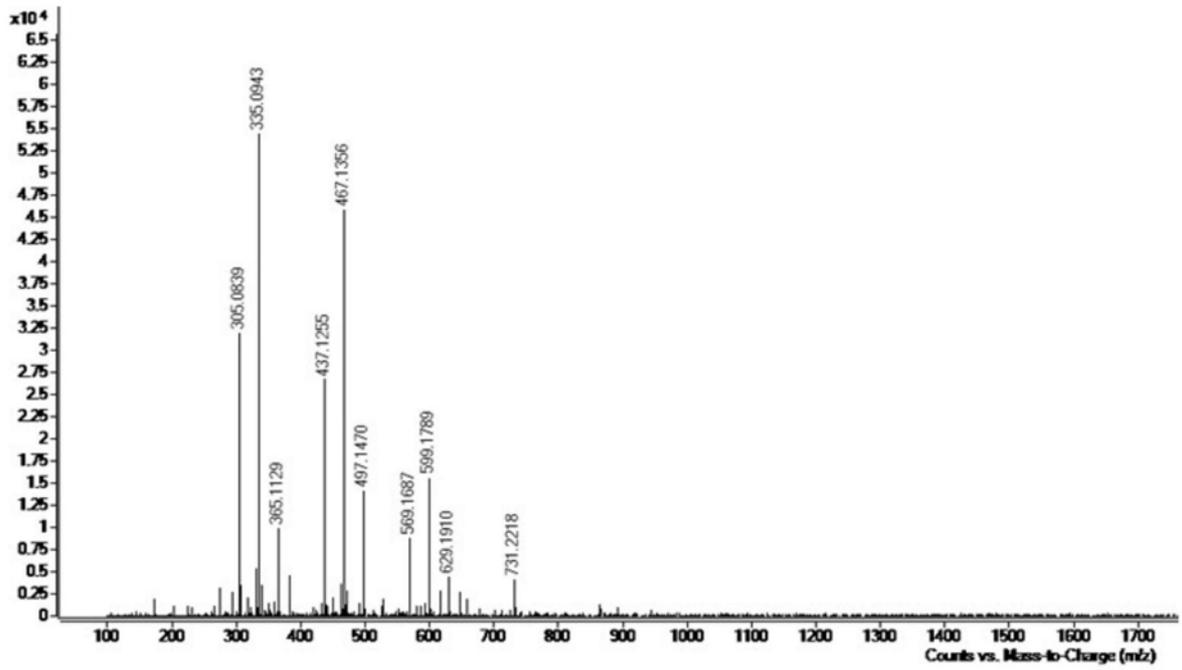


图6

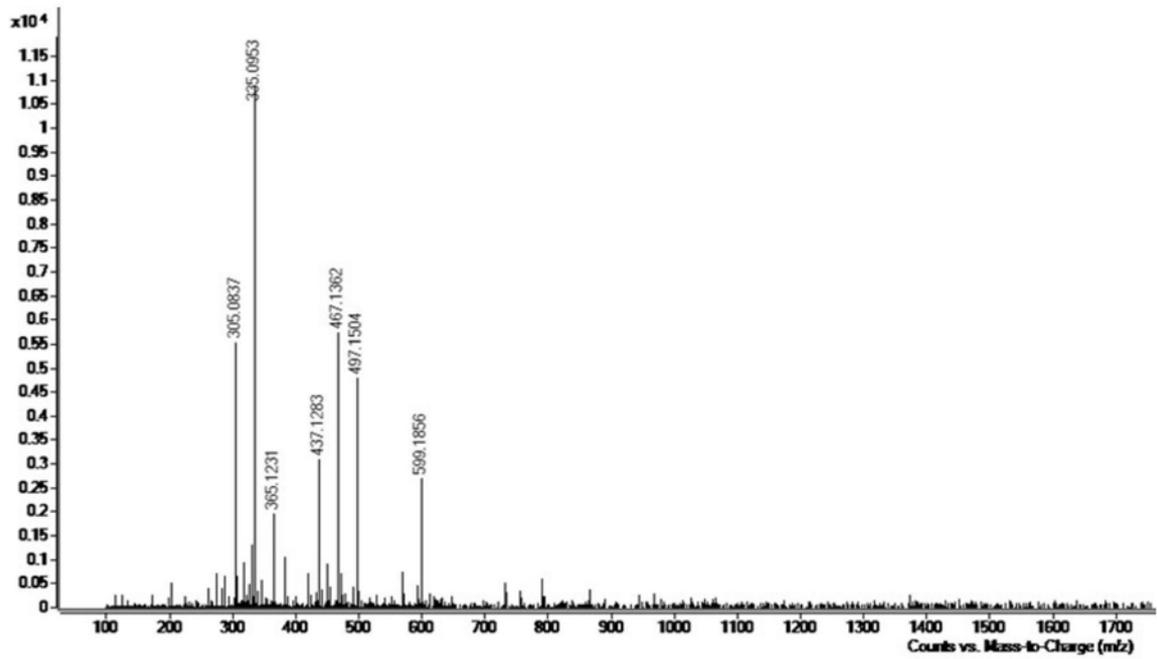


图7

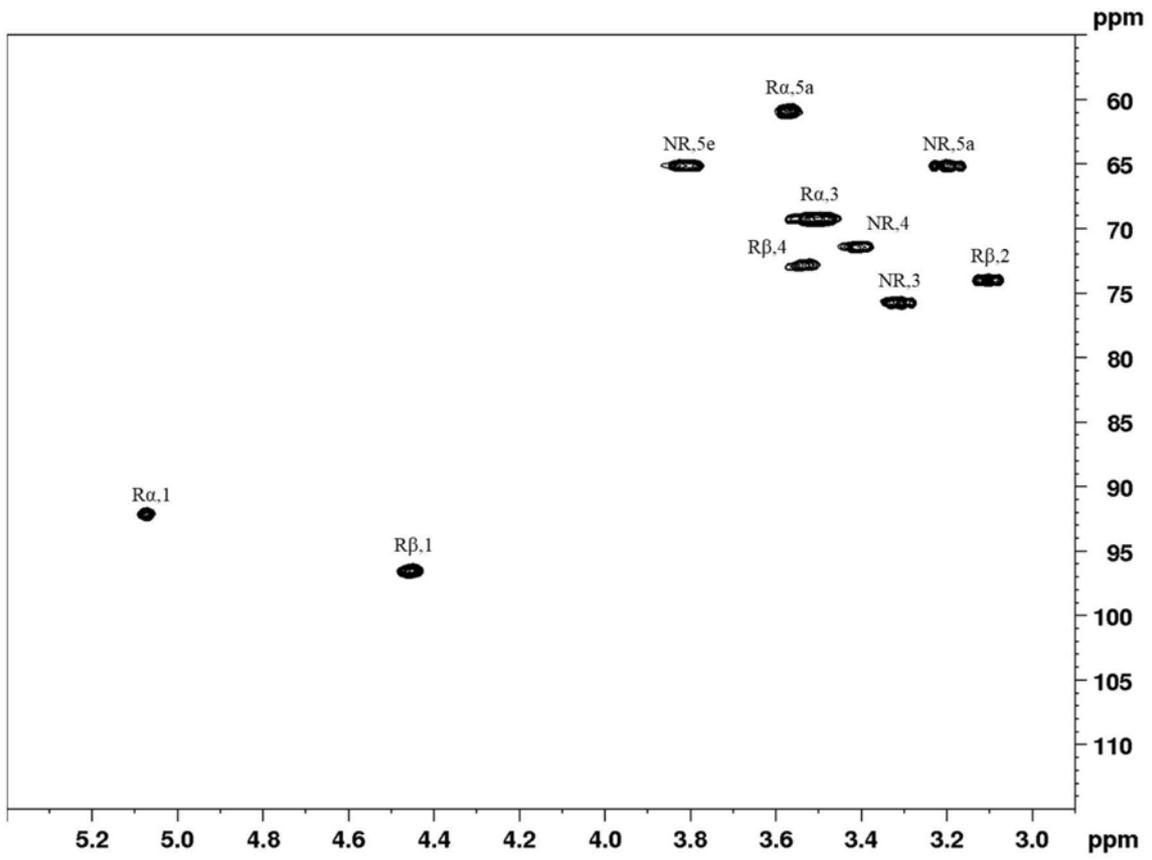


图8