



(21) 申请号 201711176659.2

(56) 对比文件

(22) 申请日 2017.11.22

CN 101503720 A, 2009.08.12

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 王少华

申请公布号 CN 108018380 A

(43) 申请公布日 2018.05.11

(73) 专利权人 华南理工大学

地址 511458 广东省广州市南沙区环市大
道南路25号华工大广州产研院

(72) 发明人 武书彬 刘霄 尉慰奇 杨赫

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 何淑珍

(51) Int. Cl.

C07H 1/00 (2006.01)

C07H 3/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法。该方法将生物质糖置于石英管管式反应器内,在氮气保护下,将石英管管式反应器置于热转化反应器的控温区,控制热转化时间,当热转化结束后迅速将物料冷却得到寡聚糖前驱体,然后加入纯水溶解并经无机超滤膜纯化,最后经干燥制得寡聚糖。本发明提出并完善了一种以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的新方法,该方法能有效地提高寡聚糖的生产效率,为功能性寡聚糖的规模化制备及利用提供了新的途径。

1. 一种以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将生物质糖置于石英管管式反应器内,然后通入高纯氮气,置换石英管管式反应器内的空气,设定管式热转化反应器温度为300~700℃,当管式热转化反应器中的温度达到设定温度并稳定时,将石英管管式反应器置于管式热转化反应器的控温区,控制热转化时间为10~130s,然后置于冷却液或空气中冷却,得到寡聚糖前驱体;所述冷却的时间为5~60s;所述生物质糖为碳水化合物经酶解或水解而得到的单糖、二糖和低聚糖中的一种或多种,纯度均高于95%;

(2) 将步骤(1)所得寡聚糖前驱体加入纯水中溶解,得到富含寡聚糖的溶液;所述纯水的用量为寡聚糖前驱体质量的3~10倍;

(3) 将步骤(2)所得富含寡聚糖的溶液经无机超滤膜纯化,得到分子量在1500以内的寡聚糖的溶液;所述无机超滤膜的孔径为50~200nm;所述纯化的压力为0.8~1.2MPa;

(4) 将步骤(3)所得寡聚糖的溶液干燥,得寡聚糖。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述生物质糖为葡萄糖、纤维二糖、纤维三糖、纤维四糖、纤维五糖、木糖、木二糖、木三糖、木四糖、木五糖、果糖、蔗果二糖、蔗果三糖、蔗果四糖和蔗果五糖中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,物料移出管式热转化反应器到冷却液中冷却的操作时间间隔控制在5s以内。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述冷却液为液氮、冰水和常温水中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(4)中,所述干燥为冷冻干燥、真空干燥和喷雾干燥中的一种或多种。

一种以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及寡聚物的制备领域,具体涉及一种以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法。

背景技术

[0002] 寡聚糖又称低聚糖,是少数单糖(2-10个)通过糖苷键连接在一起的聚合物,包括功能性寡聚糖和普通寡聚糖两种。寡聚糖中多数种类对人体具有有益功能,集营养、保健、食疗于一体,广泛应用于食品、农业、饮料、医药、饲料添加剂等领域。寡聚糖,特别是功能性寡聚糖的研究及应用不仅有助于提高我国的学术地位,并将在我国形成新的明星产业。

[0003] 生物质糖包括葡萄糖、果糖、木糖及聚合度较低的低聚糖等。葡萄糖、果糖、木糖等单糖分布广泛,产量大,淀粉等常见的碳水化合物也可通过酶解/水解生产多种单糖、二糖和廉价低聚糖,可满足寡聚糖的生产。因此单糖、二糖和廉价低聚糖是制备寡聚糖的优质原料。

[0004] 目前常用的生产寡聚糖方法主要有从天然原料中提取、微波固相合成方法、酸碱转化法、酶水解法。大多存在生产周期长,生产成本低,生产过程采用或产生有害化学品等缺点。研究开发快速高效绿色地制备寡聚糖的新方法意义重大。本发明提出并完善了一种以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的新方法,该方法能快速绿色的制备寡聚糖,有效地提高寡聚糖的生产效率并具有较高的经济可行性,为功能性寡聚糖的规模化制备及利用提供了新的途径。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法,该方法简化了生产工艺,提高了生产效率,为功能性寡聚糖的规模化制备和利用提供了新的途径。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案。

[0007] 一种以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将生物质糖置于石英管管式反应器内,然后通入高纯氮气,置换石英管管式反应器内的空气,设定管式热转化反应器温度为300~700℃,当管式热转化反应器中的温度达到设定温度并稳定时,将石英管管式反应器置于管式热转化反应器的控温区,控制热转化时间为10~130s,然后置于冷却液或空气中冷却,得到寡聚糖前驱体;

[0009] (2) 将步骤(1)所得寡聚糖前驱体加入纯水中溶解,得到富含寡聚糖的溶液;

[0010] (3) 将步骤(2)所得富含寡聚糖的溶液经无机超滤膜纯化,得到分子量在1500以内的寡聚糖的溶液;

[0011] (4) 将步骤(3)所得寡聚糖的溶液干燥,得寡聚糖。

[0012] 优选的,步骤(1)中,所述生物质糖为碳水化合物经酶解或水解而得到的单糖、二糖和低聚糖中的一种或多种,纯度均高于95%。

[0013] 更优选的,步骤(1)中,所述生物质糖为葡萄糖、纤维二糖、纤维三糖、纤维四糖、纤

维五糖、木糖、木二糖、木三糖、木四糖、木五糖、果糖、蔗果二糖、蔗果三糖、蔗果四糖和蔗果五糖中的一种或多种。

[0014] 更进一步优选的,步骤(1)中,所述生物质糖为葡萄糖、木糖和果糖中的一种或多种。

[0015] 生物质糖为多种时,通过粉体物理混合来实现多种生物质糖的充分混合后,再置于石英管管式反应器内。

[0016] 优选的,步骤(1)中,物料移出管式热转化反应器到冷却液中冷却的操作时间间隔控制在5s以内。

[0017] 优选的,步骤(1)中,所述冷却液为液氮、冰水和常温水中的一种或多种。

[0018] 优选的,步骤(1)中,所述冷却的时间为5~60s。

[0019] 优选的,步骤(2)中,所述纯水的用量为寡聚糖前驱体质量的3~10倍。

[0020] 优选的,步骤(3)中,所述无机超滤膜的孔径为50~200nm。

[0021] 优选的,步骤(3)中,所述纯化的压力为0.8~1.2MPa。

[0022] 优选的,步骤(4)中,所述干燥为冷冻干燥、真空干燥和喷雾干燥中的一种或多种。

[0023] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0024] (1) 本发明提出并完善了一种快速制备寡聚糖的方法,与传统的酶水解法相比,生产工艺简单,生产效率较高,经济可行性强。

[0025] (2) 本发明原料来源广泛,无药品消耗与环境污染。

[0026] (3) 本发明为功能性寡聚糖的规模化制备及利用提供了新的方法。

具体实施方式

[0027] 以下结合实例对本发明的具体实施方式作进一步的说明,但本发明的实施方式和保护范围不限于此。

[0028] 具体实施例中,生物质糖原料的纯度均高于95wt%;寡聚糖含量用离子色谱法分析,其寡聚糖的计算方法如下:

[0029] $Y = (C \times V) / M \times 100\%$;

[0030] 式中,Y表示寡聚糖得率(g/100g原料);C表示富含寡聚糖的溶液中纯化后寡聚糖的浓度(g/L);V表示富含寡聚糖的溶液纯化后溶液的体积(L);M表示生物质糖原料的质量(g)。

[0031] 实施例1

[0032] 以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法,包括以下步骤:

[0033] (1) 称取300mg的葡萄糖粉末均匀分散在石英管管式反应器底部,通入高纯氮气,置换石英管中的空气,保证反应在惰性气氛下进行;开启管式热转化反应器电源,当温度升至300℃并保持稳定时,将石英管管式反应器置于热转化反应器加热区中央,反应120s时,将石英管管式反应器在5s内迅速取出并移至空气中冷却60s,得到纤维寡糖前驱体;

[0034] (2) 向纤维寡糖前驱体中加入其6倍体积的纯水溶解,得到富含纤维寡糖的溶液,之后采用100nm的无机超滤膜对溶液进行纯化,纯化压力为1MPa,得到分子量在1500以内的纤维寡糖的溶液;然后对纯化后溶液用离子色谱测定其总葡萄糖量,纤维寡糖量为纯化后溶液的量与总葡萄糖量之差;纤维寡糖含量的测量结果见表1;

[0035] (3) 纯化后溶液经冷冻干燥制得纤维寡糖。

[0036] 实施例2

[0037] 以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法,包括以下步骤:

[0038] (1) 称取300mg的葡萄糖粉末均匀分散在石英管管式反应器底部,通入高纯氮气,置换石英管中的空气,保证反应在惰性气氛下进行;开启管式热转化反应器电源,当温度升至500℃并保持稳定时,将石英管管式反应器置于热转化反应器加热区中央,反应60s时,将石英管管式反应器在5s内迅速取出并移至冰水中冷却30s,得到纤维寡糖前驱体;

[0039] (2) 向纤维寡糖前驱体中加入其10倍体积的纯水溶解,得到富含纤维寡糖的溶液,之后采用200nm的无机超滤膜对溶液进行纯化,纯化压力为0.8MPa,得到分子量在1500以内的纤维寡糖的溶液;然后对纯化后溶液用离子色谱测定其总葡萄糖量,纤维寡糖量为纯化后溶液的量与总葡萄糖量之差;纤维寡糖含量的测量结果见表1;

[0040] (3) 纯化后溶液经喷雾干燥制得纤维寡糖。

[0041] 实施例3

[0042] 以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法,包括以下步骤:

[0043] (1) 称取300mg的葡萄糖粉末均匀分散在石英管管式反应器底部,通入高纯氮气,置换石英管中的空气,保证反应在惰性气氛下进行;开启管式热转化反应器电源,当温度升至700℃并保持稳定时,将石英管管式反应器置于热转化反应器加热区中央,反应10s时,将石英管管式反应器在5s内迅速取出并移至常温水中冷却5s,得到纤维寡糖前驱体;

[0044] (2) 向纤维寡糖前驱体中加入其3倍体积的纯水溶解,得到富含纤维寡糖的溶液,之后采用50nm的无机超滤膜对溶液进行纯化,纯化压力为1.2MPa,得到分子量在1500以内的纤维寡糖的溶液;然后对纯化后溶液用离子色谱测定其总葡萄糖量,纤维寡糖量为纯化后溶液的量与总葡萄糖量之差;纤维寡糖含量的测量结果见表1;

[0045] (3) 纯化后溶液经真空干燥制得纤维寡糖。

[0046] 实施例4

[0047] 以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法,包括以下步骤:

[0048] (1) 称取300mg的果糖粉末均匀分散在石英管管式反应器底部,通入高纯氮气,置换石英管中的空气,保证反应在惰性气氛下进行;开启管式热转化反应器电源,当温度升至400℃并保持稳定时,将石英管管式反应器置于热转化反应器加热区中央,反应60s时,将石英管管式反应器在5s内迅速取出并移至液氮中冷却30s,得到寡聚果糖前驱体;

[0049] (2) 向寡聚果糖前驱体中加入其5倍体积的纯水溶解,得到富含寡聚果糖的溶液,之后采用120nm的无机超滤膜对溶液进行纯化,纯化压力为0.8MPa,得到分子量在1500以内的寡聚果糖的溶液;然后对纯化后溶液用离子色谱测定其总果糖量,寡聚果糖量为纯化后溶液的量与总果糖量之差;寡聚果糖含量的测量结果见表1;

[0050] (3) 纯化后溶液经冷冻干燥制得寡聚果糖。

[0051] 实施例5

[0052] 以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法,包括以下步骤:

[0053] (1) 称取300mg的纤维二糖粉末均匀分散在石英管管式反应器底部,通入高纯氮气,置换石英管中的空气,保证反应在惰性气氛下进行;开启管式热转化反应器电源,当温度升至600℃并保持稳定时,将石英管管式反应器置于热转化反应器加热区中央,反应25s

时,将石英管管式反应器在5s内迅速取出并移至冰水中冷却25s,得到纤维寡糖前驱体;

[0054] (2) 向纤维寡糖前驱体中加入其3倍体积的纯水溶解,得到富含纤维寡糖的溶液,之后采用100nm的无机超滤膜对溶液进行纯化,纯化压力为1.2MPa,得到分子量在1500以内的纤维寡糖的溶液;然后对纯化后溶液用离子色谱测定其总葡萄糖糖量,纤维寡糖量为纯化后溶液的量与总葡萄糖量之差;纤维寡糖含量的测量结果见表1;

[0055] (3) 纯化后溶液经冷冻干燥制得纤维寡糖。

[0056] 实施例6

[0057] 以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法,包括以下步骤:

[0058] (1) 称取300mg的木糖粉末均匀分散在石英管管式反应器底部,通入高纯氮气,置换石英管中的空气,保证反应在惰性气氛下进行;开启管式热转化反应器电源,当温度升至700℃并保持稳定时,将石英管管式反应器置于热转化反应器加热区中央,反应15s时,将石英管管式反应器在5s内迅速取出并移至常温水中冷却60s,得到木寡糖前驱体;

[0059] (2) 向木寡糖前驱体中加入其6倍体积的纯水溶解,得到富含木寡糖的溶液,之后采用100nm的无机超滤膜对溶液进行纯化,纯化压力为1MPa,得到分子量在1500以内的木寡糖的溶液;然后对纯化后溶液用离子色谱测定其总木糖量,木寡糖量为纯化后溶液的量与总木糖量之差;木寡糖含量的测量结果见表1;

[0060] (3) 纯化后溶液经喷雾干燥制得木寡糖。

[0061] 实施例7

[0062] 以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法,包括以下步骤:

[0063] (1) 称取葡萄糖和果糖粉末各150mg通过粉体物理混合,然后分散在石英管管式反应器底部,通入高纯氮气,置换石英管中的空气,保证反应在惰性气氛下进行;开启管式热转化反应器电源,当温度升至600℃并保持稳定时,将石英管管式反应器置于热转化反应器加热区中央,反应30s时,将石英管管式反应器在5s内迅速取出并移至液氮中冷却35s,得到寡聚糖前驱体;

[0064] (2) 向寡聚糖前驱体中加入其5倍体积的纯水溶解,得到富含寡聚糖的溶液,之后采用150nm的无机超滤膜对溶液进行纯化,纯化压力为1.2MPa,得到分子量在1500以内的寡聚糖的溶液;然后对纯化后溶液用离子色谱测定其总单糖量,寡聚糖量为纯化后溶液的量与总单糖量之差;寡聚糖含量的测量结果见表1;

[0065] (3) 纯化后溶液经真空干燥制得寡聚糖。

[0066] 实施例8

[0067] 以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法,包括以下步骤:

[0068] (1) 称取葡萄糖、木糖和果糖粉末各100mg通过粉体物理混合,然后分散在石英管管式反应器底部,通入高纯氮气,置换石英管中的空气,保证反应在惰性气氛下进行;开启管式热转化反应器电源,当温度升至500℃并保持稳定时,将石英管管式反应器置于热转化反应器加热区中央,反应50s时,将石英管管式反应器在5s内迅速取出并移至液氮中冷却40s,得到寡聚糖前驱体;

[0069] (2) 向寡聚糖前驱体中加入其5倍体积的纯水溶解,得到富含寡聚糖的溶液,之后采用150nm的无机超滤膜对溶液进行纯化,纯化压力为0.8MPa,得到分子量在1500以内的寡聚糖的溶液;然后对纯化后溶液用离子色谱测定其总单糖量,寡聚糖量为纯化后溶液的量

与总单糖量之差;寡聚糖含量的测量结果见表1;

[0070] (3)纯化后溶液经冷冻干燥制得寡聚糖。

[0071] 实施例9

[0072] 以生物质糖为原料快速制备寡聚糖的方法,包括以下步骤:

[0073] (1)称取葡萄糖、纤维二糖和木二糖粉末各100mg通过粉体物理混合,然后分散在石英管管式反应器底部,通入高纯氮气,置换石英管中的空气,保证反应在惰性气氛下进行;开启管式热转化反应器电源,当温度升至600℃并保持稳定时,将石英管管式反应器置于热转化反应器加热区中央,反应30s时,将石英管管式反应器在5s内迅速取出并移至常温水中冷却35s,得到寡聚糖前驱体;

[0074] (2)向寡聚糖前驱体中加入其3倍体积的纯水溶解,得到富含低聚糖的溶液,之后采用100nm的无机超滤膜对溶液进行纯化,纯化压力为1MPa,得到分子量在1500以内的寡聚糖的溶液;然后对纯化后溶液用离子色谱测定其总单糖量,寡聚糖量为纯化后溶液的量与总单糖量之差;寡聚糖含量的测量结果见表1;

[0075] (3)纯化后溶液经冷冻干燥制得寡聚糖。

[0076] 表1实施例1~9以生物质糖为原料制备寡聚糖的得率

实施例	制备条件						寡聚糖得率 g/100g 原料)
	热转化反应 器温度/℃	反应 时间/s	冷却方 式	冷却时 间/s	膜孔径 /nm	纯化压力 /MPa	
1	300	120	空气	60	100	1	50.22
2	500	60	冰水	30	200	0.8	52.98
3	700	10	常温水	5	50	1.2	49.13
4	400	60	液氮	30	120	0.8	39.64
5	600	25	冰水	25	100	1.2	51.64
6	700	15	常温水	60	100	1	41.39
7	600	30	液氮	35	150	1.2	42.06
8	500	50	液氮	40	150	0.8	46.33
9	600	30	常温水	35	100	1	44.02

[0078] 由表1可知,选择不同的生物质糖均可在较短时间内通过热转化的方式获得寡聚糖,并且不同反应温度及冷却方式通过调整反应时间及冷却时间在适当的超滤膜过滤下均可使选择的生物质糖转化获得较高得率的寡聚糖。在较低温度(300℃-500℃)及较长反应时间(≥ 60 s)通过空气或冰水冷的方式并过超滤膜后,同在较快反应时间内(15-30s)及较高反应温度(> 500 ℃)通过液氮或常温水的方式并过超滤膜后,均可使选择的生物质糖转

化获得较高得率的寡聚糖。寡聚糖得率受反应温度、反应时间、冷却方式、冷却时间以及超滤膜特性等因素的影响,可提升空间较大,为有效地提高寡聚糖的生产效率提供了可能性,为功能性寡聚糖的规模化制备及利用提供了新的途径。

[0079] 本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,而并非对本发明实施方式的限定。对于本领域的一般技术人员,在上述说明的基础上还可以做出其他不同形式的变动或变化。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何改进、替换和修改等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。