



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111019015 B

(45) 授权公告日 2022. 02. 18

(21) 申请号 202010115761.7

(22) 申请日 2020.02.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111019015 A

(43) 申请公布日 2020.04.17

(73) 专利权人 上海赛普瑞特生物科技有限公司
地址 200123 上海市浦东新区中国(上海)
自由贸易试验区临港新片区海基六路
70弄1号101-03室

(72) 发明人 张永宁 代兴华 张永昌 卢艺芳
李赐玉 张厚瑞

(74) 专利代理机构 上海光华专利事务所(普通
合伙) 31219
代理人 许亦琳

(51) Int. Cl.

C08B 37/14 (2006.01)

C08H 7/00 (2012.01)

审查员 郭运清

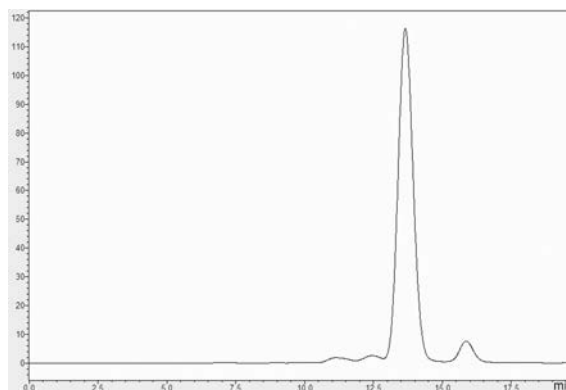
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种高纯度水不溶性木聚糖的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高纯度水不溶性木聚糖的制备方法,该方法首先利用禾本科植物的茎叶制备木聚糖浸提碱液,再经过脱碱处理得到含木质素的木聚糖悬浊液,然后加热干燥,制成复水缓慢的木聚糖干凝胶,利用木聚糖干凝胶复水溶胀过程缓慢而碱解聚了的木质素水溶解迅速这一性质差异,将木聚糖干凝胶经粉碎后置于流动的纯净水中漂洗,实现木聚糖凝胶在充分溶胀破碎之前,把其中包埋的木质素充分除净,得到高纯度水不溶性木聚糖。本发明的制备方法不使用有机溶剂,有效降低了生产成本,而且很容易获得高纯度的木聚糖产品,还可回收高纯度的木质素产品,具有良好的经济性、可行性与生产安全性。



1. 一种高纯度水不溶性木聚糖的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

(1) 将无霉变的禾本科植物的茎、叶,经适当破碎、清洗干净并脱水后,加入5-15倍体积、质量浓度为3-20%的氢氧化钠或氢氧化钾溶液,在60-90℃条件下浸提2.5-3.5h,进行固液分离,残渣再次加入5-15倍体积、质量浓度为3-20%的氢氧化钠或氢氧化钾溶液,在60-90℃条件下再浸提2.5-3.5h,直至原料中的木质素高聚物解聚、木聚糖充分脱乙酰基溶解入碱液中,浸提结束,然后进行固液分离,回收并合并两次浸提的液相部分,澄清,得到木聚糖浸提碱液;

(2) 将木聚糖浸提碱液通过脱碱处理,回收木聚糖浸提碱液中的碱,用酸中和脱碱浸提液中的残碱,并调节pH值至10,得到含木质素的木聚糖悬浊液;

(3) 将木聚糖悬浊液经浓缩后,再加热脱水干燥,获得木聚糖干凝胶;

(4) 木聚糖干凝胶经粉碎得木聚糖凝胶粉,木聚糖凝胶粉先用清水预浸胀,再置于流动的纯净水中漂洗,除去木质素,获得纯净的木聚糖凝胶;所述漂洗采用直立柱状流化洗涤方式或横管式逆流洗涤方式;

(5) 上述纯净的木聚糖凝胶经脱水干燥即得高纯度的水不溶性木聚糖,漂洗液经浓缩干燥后得到木质素产品。

2. 根据权利要求1所述高纯度水不溶性木聚糖的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述脱碱处理的方法为电渗析、扩散渗析、超滤或纳滤。

3. 根据权利要求1所述高纯度水不溶性木聚糖的制备方法,其特征在于,步骤(3)或步骤(5)所述脱水干燥是使用喷雾干燥机、滚筒干燥机、闪蒸干燥机、沸腾干燥机、真空干燥机或螺旋干燥机进行干燥。

一种高纯度水不溶性木聚糖的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于食品科学领域,具体是一种高纯度水不溶性木聚糖的制备方法。

背景技术

[0002] 木聚糖是禾本科植物细胞壁半纤维素的主成分,约占细胞壁干重的1/3,是几十至几百个木糖分子以 β -(1 \rightarrow 4)连接构成主链的聚糖类。木聚糖主链糖基的2,3C通常还链接有不同的糖基及非糖类取代基支链的非均一聚糖。木聚糖是自然界唯一的五碳糖聚合物,其独有的性能在食品、化工等领域具有不可替代的应用价值。

[0003] 植物细胞壁中的木聚糖是高度乙酰化的,并通过酯键与木质素结合而成为植物细胞壁坚固的支撑材料。用碱水解去除乙酰基,破坏与木质素连接的酯键,木聚糖就会从植物细胞壁中游离出来并进入溶液中。与此同时,碱也会催化植物细胞壁的不溶性木质素高聚物解聚,生成水溶性低分子量木质素。因此,用碱液提取木聚糖的过程,就是用碱液溶解出植物原料中的木聚糖,解聚大分子木质素,再从碱液中将木聚糖、可溶性低聚合度木质素进行分离,并分别回收的过程。溶入碱液的低聚合度木质素能溶于乙醇,而木聚糖则不溶于乙醇,利用这一化学性质的差异,乙醇沉淀法便成为最常用的木聚糖-木质素分离方法。不过,乙醇沉淀法分离木聚糖工艺不仅溶剂耗费成本很高,很难应用于木聚糖大规模工业化生产。

[0004] 木聚糖的溶解性决定于支链取代基的数量,取代基数量越多,即取代度越高水溶性越好。木聚糖支链取代度与植物来源,植物器官的部位有关。禾本作物籽粒部位(如麦麸,米糠,玉米皮)木聚糖的支链取代度较高,以水溶性为主,但秸秆木聚糖的支链取代度较低,所以大部分难溶于水,但能分散水于中成较为稳定的悬浊液。不溶性木聚糖的特性具有水溶性木聚糖不可替代的应用价值,但实现经济地制备出纯净的不溶性木聚糖却也非常易事。

[0005] 木聚糖悬浊液可以通过膜过滤或者离心分离的方法与木质素溶液相分离。本申请人已在申请号为201810446453.5的专利申请文件中公开了一种水不溶性木聚糖的制备方法:以碱液提取出植物细胞壁中的木聚糖,超滤脱除大部分碱液,木聚糖沉淀析出,用极稀碱水多次置换超滤除去木质素,再采用离心或微滤膜置换洗涤,获得纯度含量可达85% - 90%的木聚糖。全程未使用酒精,产物只有水不溶性木聚糖,木质素等可溶性杂质被完全除去。但是,置换超滤、置换微滤的分离纯化效率本来就不高,木聚糖凝胶粒子还会聚集在滤膜表面,形成致密的凝胶滤层而严重影响膜的过滤效率。采用膜过滤法除净木质素获得纯净木聚糖的方法成本高,难以实现木聚糖的大规模工业化生产。

发明内容

[0006] 为了解决现有技术存在的缺陷,本发明的目的是提供一种高纯度水不溶性木聚糖的制备方法,该方法不使用有机溶剂,极大节约了有机溶剂的使用成本,也有效回避了大量使用有机溶剂带来的易燃易爆风险,而且很容易获得高纯度的木聚糖产品,还可回收高纯度的木质素产品,具有良好的经济性、可行性与生产安全性。

[0007] 一种高纯度水不溶性木聚糖的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1)将无霉变的禾本科植物的茎、叶,经清洗干净并脱水后,加入5-15倍体积、质量浓度为3-20%的氢氧化钠或氢氧化钾溶液,在60-90℃条件下浸提2.5-3.5h,进行固液分离,残渣再次加入5-15倍体积、质量浓度为3-20%的氢氧化钠或氢氧化钾溶液,在60-90℃条件下再浸提2.5-3.5h,直至原料中的木质素高聚物解聚、木聚糖充分脱乙酰基溶解入碱液中,浸提结束,然后进行固液分离,回收并合并两次浸提的液相部分,澄清得到木聚糖浸提碱液。

[0009] (2)将木聚糖浸提碱液通过脱碱处理,回收木聚糖浸提碱液中的碱,用酸中和脱碱浸提液中的残碱,并调节pH值至7-9之间,得到含木质素的木聚糖悬浊液。

[0010] (3)将木聚糖悬浊液经浓缩后,再加热脱水干燥,获得含水率<25%的木聚糖干凝胶。

[0011] (4)木聚糖干凝胶经粉碎得木聚糖凝胶粉,木聚糖凝胶粉先用清水预浸胀,再置于流动的纯净水中漂洗,除去木质素,获得纯净的木聚糖凝胶。

[0012] (5)以上纯净的木聚糖凝胶经脱水干燥即得高纯度的水不溶性木聚糖,漂洗液经浓缩干燥后得到木质素产品。

[0013] 步骤(2)所述脱碱处理的方法为现有常规脱碱处理方法,可为电渗析、扩散渗析、超滤、纳滤或酸中和,但不仅限于这些方法。

[0014] 步骤(3)或步骤(4)所述脱水干燥是使用喷雾干燥机、滚筒干燥机、闪蒸干燥机、沸腾干燥机、真空干燥机或螺旋干燥机等进行干燥。

[0015] 步骤(4)所述漂洗可采用直立柱状流化洗涤方式或横管式逆流洗涤方式。

[0016] 所述禾本科植物包括麦秆、甘蔗渣或叶、稻草、芒草、玉米秆、玉米芯、高粱、竹子、茅草等。

[0017] 优选地,所述步骤(4)采用直立柱状流化洗涤方式进行漂洗是将木聚糖干凝胶经粉碎后用清水预浸胀,随即投入预先注满清水的洗涤柱内,洗涤柱底部持续、缓慢地通入清水,维持木聚糖凝胶微粒沉于洗涤塔底部,木质素随水流从柱顶溢流口离开洗涤柱,并作为漂洗液收集起来。当漂洗液无色时,表明木聚糖凝胶微粒中的木质素除净,漂洗过程结束。

[0018] 优选地,所述步骤(4)采用横管式逆流洗涤方式进行漂洗是将木聚糖干凝胶经粉碎后用清水预浸胀,随即在一端投入预先注满清水的横管洗涤柱内,洗涤柱的另一端持续、缓慢地通入清水,通过传动螺旋将木聚糖凝胶微粒推向清水的注入端,木质素随水流从投料端溢流口离开洗涤管,并被收集起来。当木聚糖凝胶微粒通过清水注入端,并且清水注入端后段漂洗液无色时,表明木聚糖凝胶微粒中的木质素除净,漂洗过程结束。

[0019] 本发明的有益效果是:

[0020] 1、在本发明中水不溶性木聚糖分离与纯化过程完全摒弃有机溶剂,其工业生产过程的安全性、经济性以及环境友好程度都是传统有机溶剂沉淀分离工艺不可比拟。干燥可以破除水不溶性木聚糖与木质素在水相中的乳浊状态,木聚糖干凝胶中的水不溶木聚糖在水中板结聚集,不易分散,碱解聚了的木质素在水中溶解。因此,本发明首先将含木质素的木聚糖悬浊液加热干燥,制成复水缓慢的木聚糖干凝胶,再利用木聚糖干凝胶复水溶胀过程缓慢,而碱解聚了的木质素水溶解迅速这一重要的性质差异,仅通过流水漂洗,实现了木聚糖凝胶在充分溶胀破碎之前,把其中包埋的木质素充分除净。相较于传统有机溶剂沉淀

法,必须用溶剂反复洗涤木聚糖,才能除净木质素获得纯净的木聚糖产品,本发明的工艺过程不仅极大节约了有机溶剂的使用成本,也有效回避了大量使用有机溶剂带来的易燃易爆风险,具有良好的经济性、可行性与生产安全性。

[0021] 2、在同等分离成本的条件下,本发明得到的木聚糖的纯度远高于其它分离方法制备的木聚糖,具有更广阔的应用领域和更高的商业价值。本发明制备的木聚糖干凝胶不断吸水溶胀,其中的木质素则会越容易地从木聚糖凝胶微粒中溶出。而用有机溶剂沉淀木聚糖,则是木聚糖沉淀物夹带木质素不断脱水聚集致密,使木质素越来越难以从木聚糖沉淀物中扩散置换出来。显然,本发明所利用分离机理能很容易获得高纯度的木聚糖产品,而有机溶剂沉淀法获得同等纯度的木聚糖产品则要困难得多,而且很难得到很高纯度的木聚糖产品。本发明得到水不溶性木聚糖产品中木聚糖含量达85%以上,能轻易满足食品与医药工业对木聚糖产品纯度的要求,这是传统工艺难以实现的;而且采用本发明的方法还能回收木质素产品,产品中木质素含量达60%以上。

附图说明

[0022] 图1是水不溶性木聚糖标准品(2g/L)的高效液相色谱图;

[0023] 图2是实施例1的水不溶性木聚糖产品的高效液相色谱图;

[0024] 图3是实施例2的水不溶性木聚糖产品的高效液相色谱图;

[0025] 图4是实施例3的水不溶性木聚糖产品的高效液相色谱图。

具体实施方式

[0026] 为了更加详细的介绍本发明,下面结合实施例,对本发明做进一步说明。

[0027] 实施例1

[0028] 一种高纯度水不溶性木聚糖的制备方法,包括以下步骤:

[0029] (1)称取无霉变的风干蔗渣10kg,清水洗涤2次,离心脱水后投入反应釜内。

[0030] (2)加入100kg质量浓度为14%的氢氧化钠溶液,加热至60℃浸提3小时,浸提结束后进行固液分离。

[0031] (3)将固液分离后的残渣用50kg质量浓度为8%的氢氧化钠溶液重复浸提一次,再次进行固液分离。

[0032] (4)合并两次浸提碱液,板框过滤澄清后,再用耐碱超滤膜脱碱浓缩,浓缩液加水置换超滤两次,至有少量木聚糖沉淀析出,得到脱碱浸提液,并回收碱液。回收得到的碱液可回用于风干蔗渣的浸提,提高氢氧化钠溶液的循环利用率,降低碱液的成本。

[0033] (5)用盐酸中和脱碱浸提液至pH为10,得到含木质素的木聚糖悬浊液。

[0034] (6)木聚糖悬浊液经适当碱压浓缩后,再经喷雾干燥得木聚糖凝胶粉,胶粉含水量<10%。

[0035] (7)将木聚糖凝胶粉用清水预浸胀,随即投入预先注满清水的洗涤柱内,洗涤柱底部持续、缓慢地通入清水,维持木聚糖凝胶微粒沉于洗涤塔底部,木质素随水流从柱顶溢流口离开洗涤柱,并作为漂洗液收集起来。当漂洗液无色时,表明木聚糖凝胶微粒中的木质素除净,漂洗过程结束。

[0036] (8)将漂洗后的木聚糖凝胶微粒用胶体磨磨细至粒径 $\leq 0.1\text{mm}$ 且大小均匀,然后用

喷雾干燥机进行干燥;收集的木质素漂洗液经真空浓缩后用喷雾干燥机进行干燥;喷雾干燥设置进风温度为120-300℃,出风温度为75℃以上。

[0037] 实施例2

[0038] 一种高纯度水不溶性木聚糖的制备方法,包括以下步骤:

[0039] (1)称取无霉变的风干蔗渣10kg,清水洗涤2次,离心脱水后投入反应釜内。

[0040] (2)加入100kg质量浓度为14%的氢氧化钠溶液,加热至60℃浸提3小时,浸提结束后进行固液分离。

[0041] (3)将固液分离后的残渣用50kg质量浓度为8%的氢氧化钠溶液重复浸提一次,再次进行固液分离。

[0042] (4)合并两次浸提碱液,板框过滤澄清后,再用耐碱超滤膜脱碱浓缩,浓缩液加水置换超滤两次,至有少量木聚糖沉淀析出,得到脱碱浸提液,并回收碱液。回收得到的碱液可回用于风干蔗渣的浸提,提高氢氧化钠溶液的循环利用率,降低碱液的成本。

[0043] (5)用盐酸中和脱碱浸提液至pH为10,得到含木质素的木聚糖悬浊液。

[0044] (6)木聚糖悬浊液经适当碱压浓缩后,经滚筒干燥得木聚糖凝胶片状干燥物与干粉,含水量<10%。

[0045] (7)将木聚糖凝胶片经适当粉碎后,干粉用清水预浸胀,随即在一端投入预先注满清水的横管洗涤柱内,洗涤柱的另一端持续、缓慢地通入清水,通过传动螺旋将木聚糖凝胶微粒推向清水的注入端,木质素随水流从投料端溢流口离开洗涤管,并被收集起来。当木聚糖凝胶微粒通过清水注入端,并且清水注入端后段漂洗液无色时,表明木聚糖凝胶微粒中的木质素除净,漂洗过程结束。

[0046] (8)将漂洗后的木聚糖凝胶微粒用胶体磨磨细至粒径 $\leq 0.1\text{mm}$ 且大小均匀,然后用喷雾干燥机进行干燥;收集的木质素漂洗液经真空浓缩后用喷雾干燥机进行干燥;喷雾干燥设置进风温度为120-300℃,出风温度为75℃以上。

[0047] 实施例3

[0048] 一种高纯度水不溶性木聚糖的制备方法,包括以下步骤:

[0049] (1)称取无霉变的风干玉米芯10kg,清水洗涤2次后用振动筛脱水,再经双轴撕碎机撕碎2次后得到玉米芯小颗粒,将玉米芯小颗粒投入反应釜内。

[0050] (2)加入100kg质量浓度为14%的氢氧化钠溶液,加热至60℃浸提3小时,浸提结束后进行固液分离。

[0051] (3)将固液分离后的残渣用50kg质量浓度为8%的氢氧化钠溶液重复浸提一次,再次进行固液分离。

[0052] (4)合并两次浸提碱液,板框过滤澄清后,再用耐碱超滤膜脱碱浓缩,浓缩液加水置换超滤两次,至有少量木聚糖沉淀析出,得到脱碱浸提液,并回收碱液。回收得到的碱液可回用于风干玉米芯小颗粒的浸提,提高氢氧化钠溶液的循环利用率,降低碱液的成本。

[0053] (5)用盐酸中和脱碱浸提液至pH为10,得到含木质素的木聚糖悬浊液。

[0054] (6)木聚糖悬浊液经适当减压浓缩后,再经喷雾干燥得木聚糖凝胶粉,胶粉含水量<10%。

[0055] (7)将木聚糖凝胶粉用清水预浸胀,随即投入预先注满清水的洗涤柱内,柱底部持续、缓慢地通入清水,维持木聚糖凝胶微粒沉于洗涤塔底部,木质素随水流从柱顶溢流口离

开洗涤柱,并作为漂洗液收集起来。当漂洗液无色,表明木聚糖凝胶微粒中的木质素除净,漂洗过程结束。

[0056] (8)将漂洗后的木聚糖凝胶微粒用胶体磨磨细至粒径 $\leq 0.1\text{mm}$ 且大小均匀,然后用喷雾干燥机进行干燥;收集的木质素漂洗液经真空浓缩后用喷雾干燥机进行干燥;喷雾干燥设置进风温度为 $120\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$,出风温度为 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0057] 本发明对实施例制得的水不溶性木聚糖产品以及木质素产品进行了检测:采用HPLC法测定总聚糖含量,紫外分光光度法测定木质素含量,按标准GB/T 5009.3和GB/T 5009.4分别测定水分和灰分,DNS法测定木聚糖中水溶性还原糖含量,检测结果见表1和表2,实施例1-3水不溶性木聚糖产品及水不溶性木聚糖标准品(2g/L)的高效液相色谱图见图1-4。

表 1 实施例中水不溶性木聚糖产品检测结果

实施例	回收纯净水不溶性木聚糖产品的质量 (kg)	总聚糖含量 (%)	木质素含量 (%)	可溶性还原糖含量 (%)	水分 (%)	灰分 (%)
[0058]	木聚糖检测理化指标					
		≥ 85	≤ 1.5	≤ 10	≤ 1	≤ 1
1	1.05	90.2	0.882	0.086	6.7	3.5
2	1.2	89.7	0.987	0.081	6.4	3.8
3	1.4	91.3	0.948	0.092	6.1	3.1

表 2 实施例中木质素产品检测结果

实施例	回收木质素产品的质量 (kg)	总聚糖含量 (%)	木质素含量 (%)	水分 (%)	灰分 (%)	
[0059]	1	2.3	8.3	72.6	7.7	11.4
	2	2.1	16.8	68.9	7.8	6.5
	3	2.2	17.1	63.5	8.5	10.9

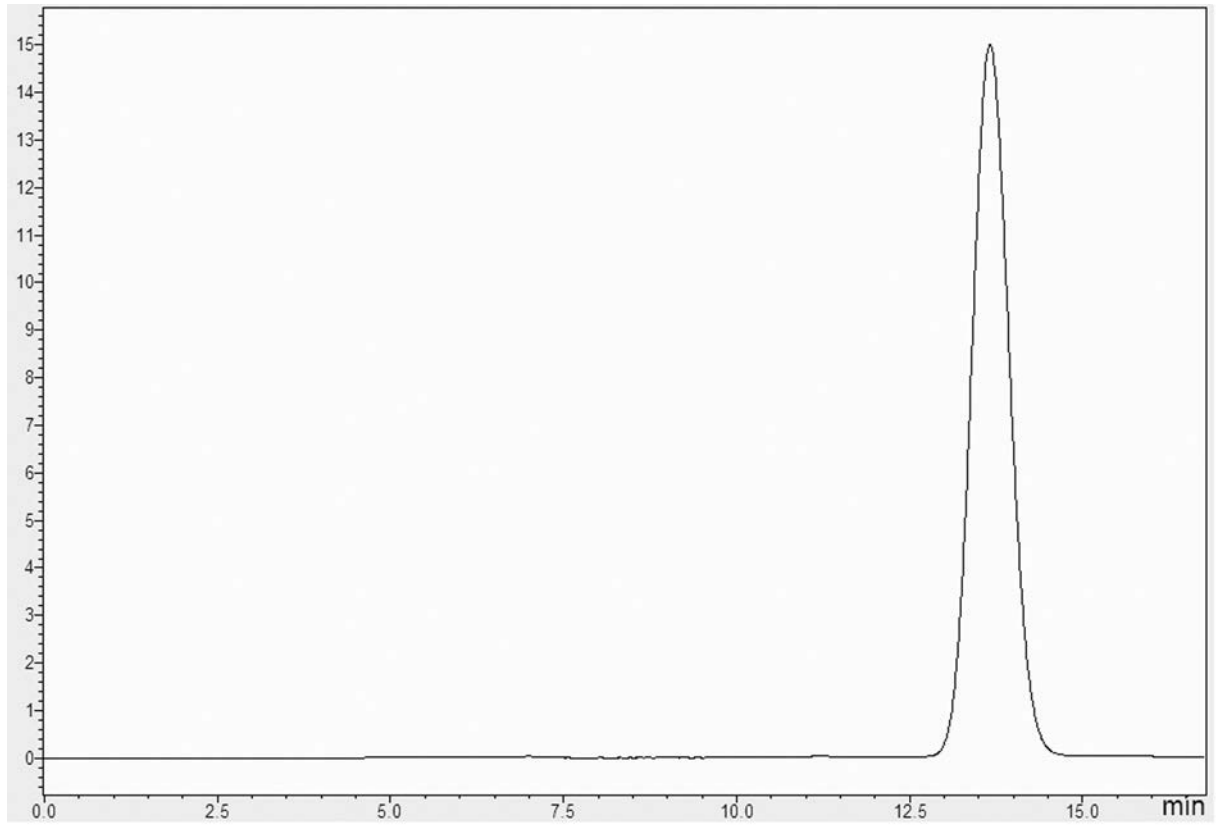


图1

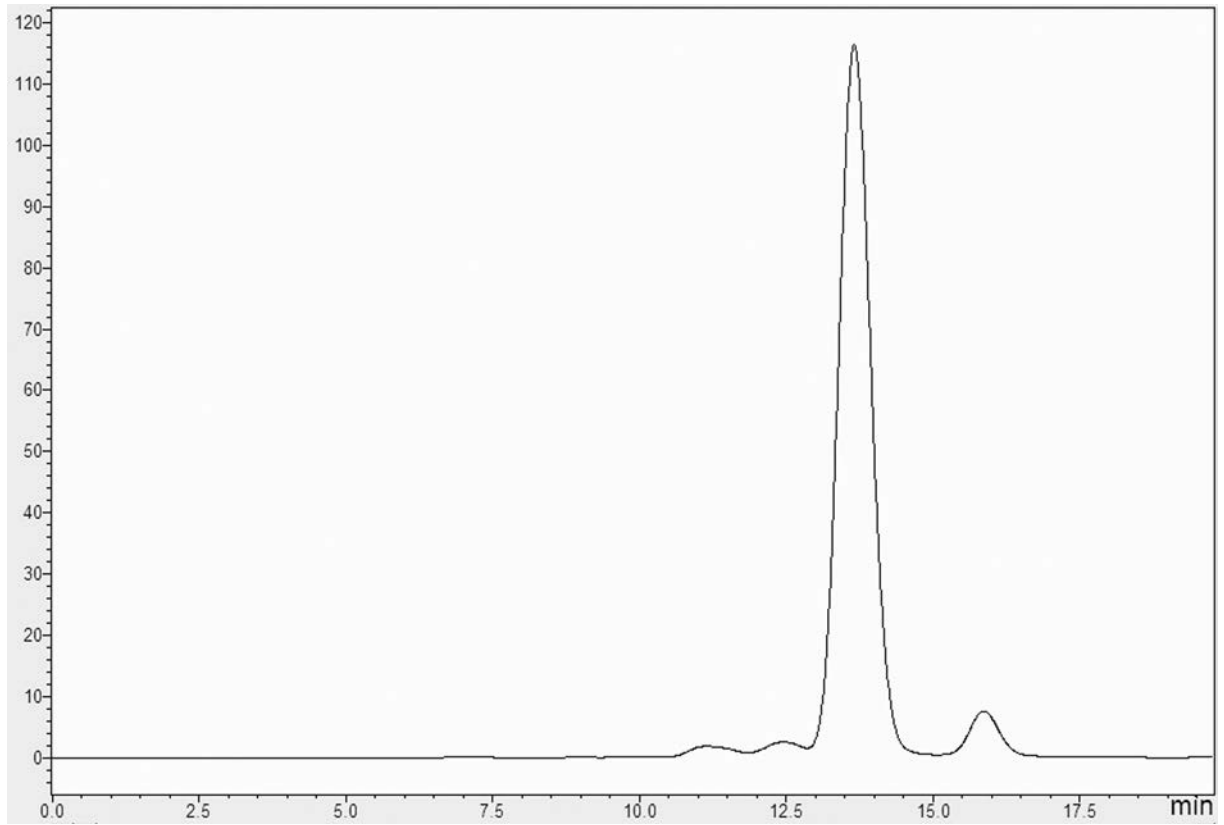


图2

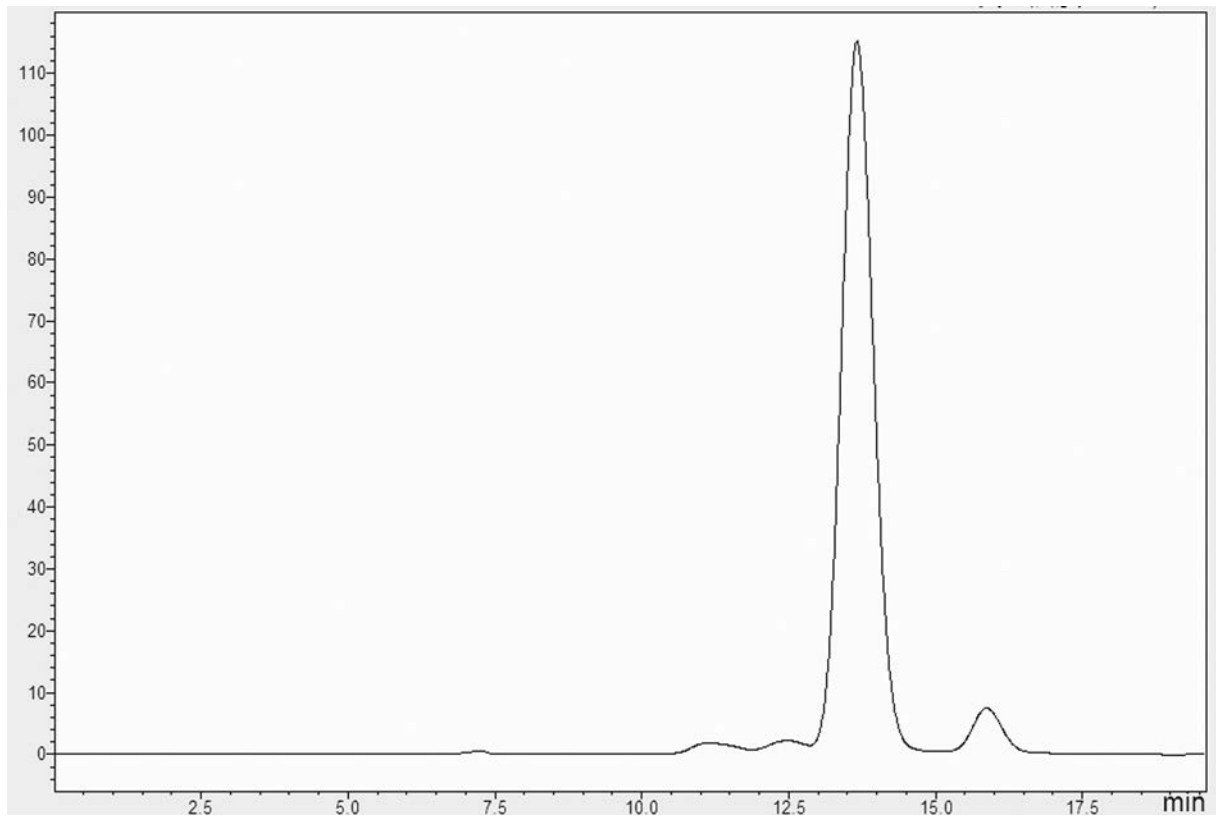


图3

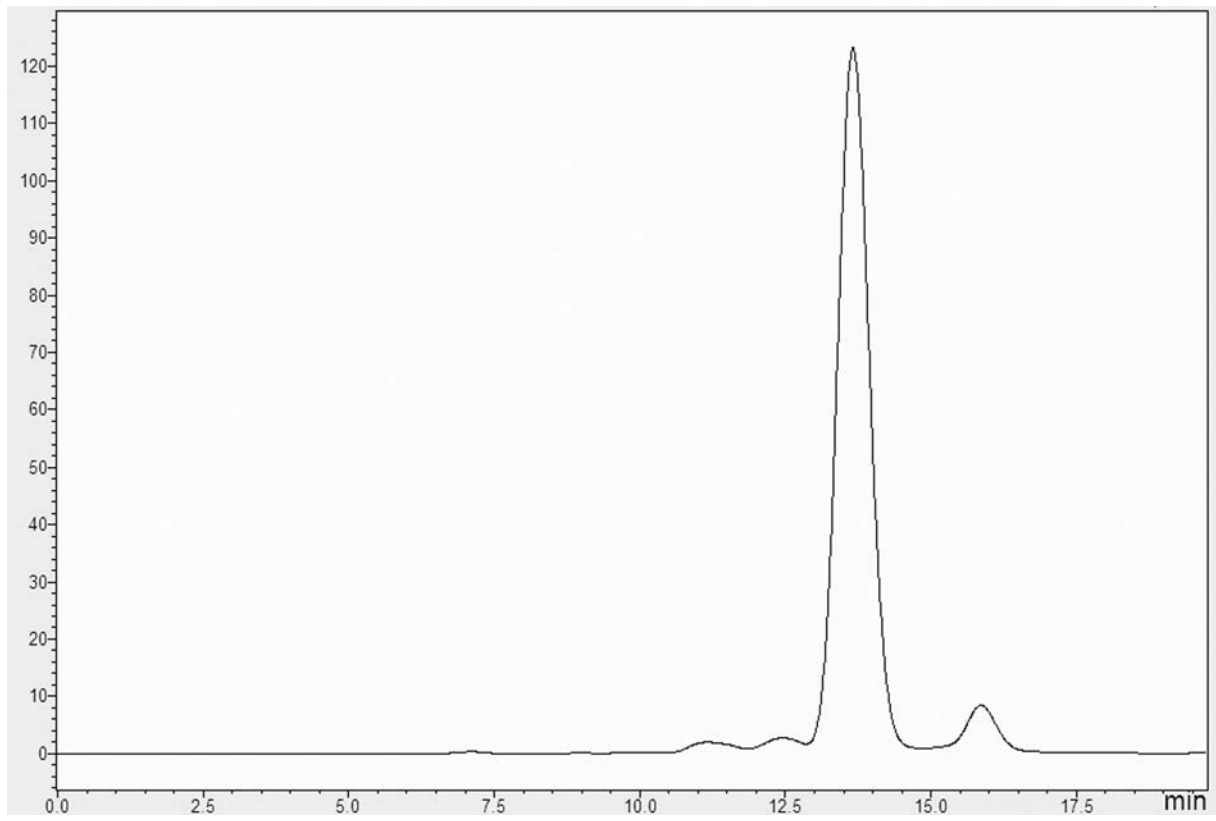


图4