

## 纤维低聚糖的热稳定性研究

彭红<sup>1,2,3</sup>, 林鹿<sup>2</sup>, 刘玉环<sup>1,3</sup>, 阮榕生<sup>1,3</sup>

1(南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 江西 南昌, 330047)

2(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州, 510640)

3(南昌大学生物质转化教育部工程技术研究中心, 江西南昌, 330047)

**摘 要** 采用 DSC-TG 技术分析了高纯度纤维三糖、四糖和五糖的热稳定性。结果表明:低温区域小的质量损失主要是物理吸附水和结晶水的脱除造成的;在快速失重温度范围内低聚糖发生快速不可逆炭化分解;在高于 350℃ 时碳质残渣缓慢分解;低聚糖在熔点温度以下就已开始分解,高于熔点温度时快速分解,不能确定熔点;随聚合度增大低聚糖的热稳定性提高;样品中有一定量的晶体存在。

**关键词** 纤维低聚糖, 热稳定性, 分解

碳水化合物热稳定性分析主要是差示扫描量热法(DSC)和热重分析(DTG),通过 DSC、DTG 分析可确定物质的稳定性、熔点、玻璃化转变温度  $T_g$ 、在某一温度范围内的失重情况等<sup>[1,2]</sup>。纤维低聚糖是功能性低聚糖,可用在药物、食品等方面,所以纤维低聚糖的热稳定性和相转变特性的研究具有重要的意义<sup>[3,4]</sup>。1970 年代, Hatakeyama 通过 DSC 法确定了无定形态纤维二糖、纤维三糖和纤维四糖的玻璃转变温度分别为 62、91 和 80℃,在排除杂质干扰条件下低聚糖的玻璃转变温度随聚合度的增大而升高<sup>[5]</sup>。纤维低聚糖在高于熔点时会发生分解,聚合度大于 3 的低聚糖甚至在低于熔点的温度时就会分解<sup>[5,6]</sup>。Alfthan 等人用扭秤分析仪测定纤维寡糖的玻璃转变温度  $T_g$  时发现:(1)结晶度不同会影响玻璃化温度( $T_g$ );(2)1/ $T_g$  与 1/ $M$ ( $M$ ,低聚糖的分子质量)呈线性关系,即  $T_g$  随分子质量增大而增大;(3)测得纤维二糖、四糖、五糖和六糖的玻璃化温度分别 114.1℃、315.5 ℉、169.0℃ 和 174.9℃,此结果与 Hatakeyama 通过 DSC 法确定的玻璃化温度有很大出入<sup>[5,7]</sup>。已有的研究表明,由于实验方法的不同、仪器上的缺陷,以及高纯度纤维低聚糖样品难以得到,到目前为止还没有得出关于纤维低聚糖的热稳定性的统一结论。本实验采用现代分析技术 DSC-TG 联用技术在  $N_2$  氛围中分析了所分离制备的高纯度纤维三糖、四糖和五糖的热稳定性和相转变情况,为纤维低聚糖在食品、医药和化工等领域的应用提供理论基础。

第一作者:博士,讲师。  
收稿日期:2008-09-01

## 1 材料与方法

## 1.1 试剂与仪器

脱脂棉,市场购买;聚丙烯酰胺凝胶, Bio-Gel P-2, 45~90  $\mu m$ , BioRad 公司;其它试剂均为分析纯。

BSZ-160F 电脑自动部分收集器,上海精科实业有限公司;2.5 cm×150 cm 中压玻璃层析柱,上海精科实业有限公司;恒流泵, MILLIPORE, USA; LGJ-18 型冷冻干燥机,北京四环科学仪器厂;SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵,河南巩义市英峪予华仪器厂;RE-52 AA 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;数显恒温水浴锅,金坛市富华仪器有限公司;液相色谱仪, Waters 486, USA; NETZSCH STA 409 PG/PC 型热重-差示扫描量热连用热分析仪,德国 NETZSCH 公司。

## 1.2 实验方法

## 1.2.1 高纯度纤维低聚糖的分离制备

高纯度纤维三糖、纤维四糖和纤维五糖的分离制备方法见已发表的研究论文<sup>[8]</sup>。甲酸-浓盐酸混酸体系(体积比 96:4)水解脱脂棉制备纤维低聚糖浆,然后在 Bio-Gel P-2 柱上(2.5 cm×150 cm)采用 2 次分离方法分离制备得到高纯度的纤维三糖、四糖和五糖,经液相色谱分析,纯度分别为 98.12%、98.65% 和 98.45%。

## 1.2.2 纤维三糖、四糖和五糖的差示扫描量热-热重(DSC-TG)分析

大约 10 mg 样品放在专用坩锅中(材料  $Al_2O_3$ ),样品加热温度范围 40~500℃,升温速率 10℃/min,在  $N_2$  环境中分析。

## 2 结果与分析

纤维三糖、四糖和五糖的 DSC-TG 分析结果分别如图 1~图 3 所示。从 DSC 分析发现,纤维三糖、纤维四糖和纤维五糖在  $N_2$  环境中  $40\sim 500^\circ\text{C}$  内一直处于放热状态,高于  $200^\circ\text{C}$  时放热明显,说明此时低聚糖分子内连接键发生断裂;三糖和四糖分别在  $292.4^\circ\text{C}$  和  $297.2^\circ\text{C}$  时有个明显的放热峰,纤维五糖在  $190.7^\circ\text{C}$  时有个放热峰,说明低聚糖中有一定量的晶体存在<sup>[6]</sup>;没出现低聚糖的熔点峰,说明低聚糖在其熔点温度以下已经开始分解,在高于熔点温度时快速分解,很难让糖维持在熔融状态,因此不能确定低聚糖的熔点温度。

低聚糖的 TG-DTG 曲线中,纤维三糖在  $100.0\sim 175.0^\circ\text{C}$  内质量损失 2.26%,纤维四糖在  $88.1\sim 172.3^\circ\text{C}$  内质量损失 2.49%,纤维五糖在  $40\sim 253.1^\circ\text{C}$  内质量损失 7.73%,这些小的质量损失主要是由低聚糖中物理吸附水和结晶水在加热过程中缓慢挥发脱除造成的,且 DTG 曲线显示三糖和四糖均在  $146.1^\circ\text{C}$  处有个较大的失重速率。三糖低于  $190^\circ\text{C}$  时处于 1 个相对较稳定的状态, $190\sim 350^\circ\text{C}$  内有个很大的失重台阶;四糖在低于  $200^\circ\text{C}$  时处于 1 个相对较稳定的状态, $200\sim 350^\circ\text{C}$  内有个很大的失重台阶;纤维五糖在低于  $250^\circ\text{C}$  时是相对稳定的, $250\sim 350^\circ\text{C}$  内有个很大的失重台阶,三糖、四糖和五糖在各自快速失重的温度范围内质量损失分别达到 62.52% ( $190.0\sim 350.0^\circ\text{C}$ )、62.62% ( $204.1\sim 350.6^\circ\text{C}$ )、60.40% ( $253.1\sim 350.2^\circ\text{C}$ ),在这个温度范围低聚糖分子受热迅速发生不可逆碳化分解,相对地 DTG 曲线中分别在  $309.0^\circ\text{C}$  和  $303.8^\circ\text{C}$  时质量损失速率最大。从 3 种纤维低聚糖开始快速失重的起始温度可以看出,低聚糖的聚合度对热稳定性有很大影响,聚合度越大糖的热稳定性也就越好。3 种低聚糖在高于  $350^\circ\text{C}$  时均呈现缓慢的质量损失过程,这是低聚糖热分解后的碳质残渣缓慢分解造成的。

综合以上分析可以看出,纤维低聚糖在  $N_2$  氛围中受热质量损失主要包括低温段的脱物理吸附水和结晶水的挥发分离造成的质量损失、高温段不可逆碳化分解造成的热量损失和残留碳的分解引起的质量损失;在低于熔点温度时已经开始分解,不能确定熔点温度;随聚合度增大低聚糖热稳定性更好。

## 3 结论

采用 DSC-TG 联用技术分析了分离制备的高纯

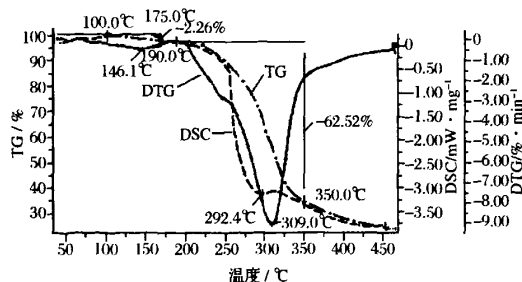


图 1 纤维三糖的 DSC-TG-DTG 曲线

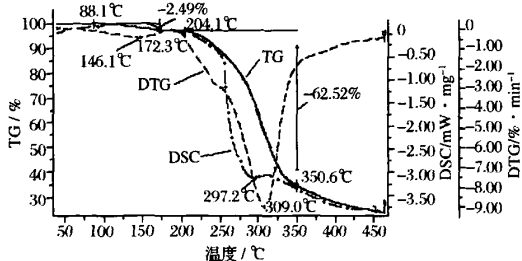


图 2 纤维四糖的 DSC-TG-DTG 曲线

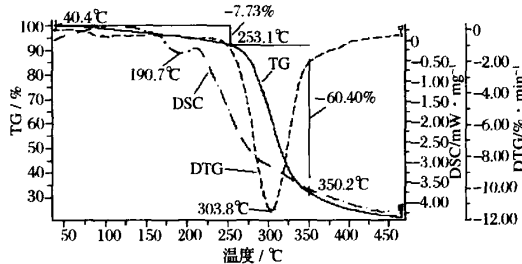


图 3 纤维五糖的 DSC-TG-DTG 曲线

度纤维三糖、四糖和五糖的热稳定性。结果表明,低聚糖在  $N_2$  环境中一直呈放热状态,低聚糖中可能存在一定量晶体;低温区域小的质量损失主要是物理吸附水和结晶水的脱除造成的;三糖在  $190\sim 350^\circ\text{C}$ 、四糖在  $200\sim 350^\circ\text{C}$ 、五糖在  $250\sim 350^\circ\text{C}$  是快速失重阶段,质量损失分别达到 62.52%、62.62%、60.40%,在这个温度范围低聚糖分子受热迅速发生不可逆碳化分解,相对地也在  $309.0^\circ\text{C}$  和  $303.8^\circ\text{C}$  时质量损失速率最大;在高于  $350^\circ\text{C}$  时的质量损失是由于碳质残渣缓慢分解造成的;低聚糖的热稳定性随聚合度的增大而增强;在低于熔点温度时已经开始分解,高于熔点时快速分解,不能测定熔点温度。

## 参考文献

- 1 Sun J X, Sun R C, Sun X F, et al. Fractional and physico-chemical characterization of hemicelluloses from ultrasonic irradiated sugarcane bagasse [J]. Carbohydrate Research,

- 2004, 339: 291~300
- 2 Stoll U E, Kunzek H, Dongowski G. Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins [J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21: 1 101~1 112
  - 3 Watanabe T. Development of physiological functions of cellooligosaccharides [J]. Cellulose Communication, 1998, 5: 91~97
  - 4 Satouchi M, Watanabe T, Wakabayashi S. et al. Digestibility, absorptivity, and physiological effects of cellooligosaccharides in human and rat [J]. Journal of Japanese Society for Nutritional Food Science, 1996, 49: 143~148
  - 5 Hatakeyama T, Yoshida H, Nagasaki C, et al. Differential scanning calorimetric studies on phase transition of glucose and cellulose oligosaccharides [J]. Polymer, 1976, 17: 559~562
  - 6 Hatakeyama H, Yoshida H, Nakano J. Studies on the isothermal crystallization of D-glucose and cellulose oligosaccharides by DSC [J]. Carbohydrate Research, 1976, 47: 203~211
  - 7 Alfthan E, Ruvo A de, Brown W.. Glass transition temperature of oligosaccharides [J]. Polymer, 1973, 14: 329~330
  - 8 彭红, 林鹿, 彭涛, 等. 聚丙烯酰胺凝胶柱分离制备高纯度纤维低聚糖的研究 [J]. 林产化学与工业, 2008, 28(1): 63~66

## Thermal Stability Analysis of Cellooligosaccharides

Peng Hong<sup>1,2,3</sup>, Lin Lu<sup>2</sup>, Liu Yuhuan<sup>1,3</sup>, Ruan Rongsheng<sup>1,3</sup>

1(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

2(State Key Lab of Pulp & Papermaking Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

3(The Engineering Center for Biomass Conversion, MOE, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

**ABSTRACT** DSC-TG technology was applied to analyze the thermal stabilities of highly purified cellotriose, cellotetraose and cellopentaose. The results demonstrated that at low temperature the small weight losses were mainly due to the dehydration process of adhesive water and crystal water. In the fast weight loss temperatures region, an irreversible carbonation and decomposition reaction of oligosaccharides was conducted, and above 350℃, carbonaceous residue were slowly decomposed. Oligosaccharides melting point was not able to be determined, for it began to decompose below the melting temperature and decomposed quickly above the melting temperatures. It was more stable with the increasing of the degree of polymerization. Crystallization of Oligosaccharides was found in the sample.

**Key words** cellooligosaccharides, thermal stability, decomposition

信息窗

### 降胆固醇益生乳酸菌的体外筛选

国内外大量研究证实,不同种类的乳酸菌具有降低胆固醇的效果,服用乳酸菌及其相关制品,可以降低人体血清的水平,降低心血管病的发病率。因此从传统发酵制品中筛选出安全高效的降胆固醇乳酸菌,可为今后益生菌制剂和功能性乳制品开发提供优良菌种。

大连轻工业学院从传统发酵制品中筛选出6株降胆固醇的乳酸菌并在体外测定了降胆固醇的能力,其中菌株GL-10和LBA-11高达45%;同时测试了这些菌株的耐酸和耐胆盐性、细胞黏附、抑菌性的益生特性。结果表明,菌株GL-A-11, GL-11, ZPC-15能在pH值为2蒸馏水下存活1h; GL-10, GL-A, ZPC-13,能在质量分数为2%的胆盐混合液中存活12h; GL-10对人结肠癌细胞系HT-29细胞黏附性最强,达4.8个/细胞,其次是菌株GL-A, ZPC-13, GL-11为3.7个/细胞左右,所有菌株对常见致病菌都有明显抑制作用。从中选择出乳酸菌GL-A作为今后益生菌制剂和功能性乳制品开发的潜在菌种。

具有降胆固醇生理功能益生菌体外筛选通常需要满足以下能力:高效降胆固醇能力;耐受强酸性胃液、肠道高浓度胆盐;能黏附到肠道上皮细胞;能产生抗菌物质并对常见致病菌具有光谱抗菌作用。乳酸菌GL-A满足这些要求成为降低胆固醇益生菌的最佳选择。