

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 3 月 24 日 (24.03.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/041219 A1

- (51) 国际专利分类号:
A23L 1/105 (2006.01) G01N 33/10 (2006.01)
A23L 1/09 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/087501
- (22) 国际申请日: 2014 年 9 月 26 日 (26.09.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410473784.X 2014 年 9 月 17 日 (17.09.2014) CN
- (71) 申请人: 江南大学 (JIANGNAN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。
- (72) 发明人: 金征宇 (JIN, Zhengyu); 中国江苏省无锡蠡湖大道 1800 号江南大学, Jiangsu 214122 (CN)。田耀旗 (TIAN, Yaoqi); 中国江苏省无锡蠡湖大道 1800 号江南大学, Jiangsu 214122 (CN)。胡秀婷 (HU, Xiuting); 中国江苏省无锡滨湖区蠡湖大道 1800 号江南大学, Jiangsu 214122 (CN)。孙冰华 (SUN, Binghua); 中国江苏省无锡滨湖区蠡湖大道 1800 号江南大学, Jiangsu 214122 (CN)。章宝 (ZHANG, Bao); 中国江苏省无锡滨湖区蠡湖大道 1800 号江南大学, Jiangsu 214122 (CN)。魏本喜 (WEI, Benxi); 中国江苏省无锡滨湖区蠡湖大道 1800 号江南大学, Jiangsu 214122 (CN)。吴春森 (WU, Chunsen); 中国江苏省无锡滨湖区蠡湖大道 1800 号江南大学, Jiangsu 214122 (CN)。杨娜 (YANG, Na); 中国江苏省无锡滨湖区蠡湖大道 1800 号江南大学, Jiangsu 214122 (CN)。徐学明 (XU,

Xueming); 中国江苏省无锡滨湖区蠡湖大道 1800 号江南大学, Jiangsu 214122 (CN)。

- (74) 代理人: 无锡市大为专利商标事务所 (普通合伙) (WUXI DAWEI PATENT TRADE MARK AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国江苏省无锡学前街 168 号科技大厦 203 室, Jiangsu 214001 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: DEXTRIN FRACTIONATION METHOD

(54) 发明名称: 一种糊精的分级方法

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of food processing. Disclosed is a dextrin fractionation method. The principle of the present invention is based on an incompatibility between a starch degradation product (dextrin) and polyethylene glycol in an aqueous solution, and the incompatibility between the dextrin and the polyethylene glycol is more remarkable when the molecular weight of the dextrin is greater, such that the concentration of the polyethylene glycol is gradually increased when the polyethylene glycol is gradually added in a dextrin aqueous solution, thereby stepwise precipitating dextrin components having molecular weights from large to small. The dextrin fractionation method comprises the steps of dextrin solution preparation and dextrin fractionation, and comprises: using tapioca starch as a raw material, degrading for 3 days at a temperature of 40°C via n-butyl alcohol and hydrochloric acid to obtain dextrin, dissolving the dextrin in distilled water to prepare 100 mL of a dextrin solution having a mass concentration of from 0.9% to 3.6%, adding 5 g of polyethylene glycol, heating and stirring until the solution is clear and cooling in air to a temperature of 25°C, storing for 24 hours at a temperature of 25°C, centrifuging, drying in an oven and grinding to obtain a fractional component 1; continuously adding 5 g of the polyethylene glycol to a supernatant and repeating the above process to obtain a fractional component 2; and repeating the above process until the added amount of the polyethylene glycol is 60 g to obtain 9-11 dextrin components.

(57) 摘要: 一种糊精的分级方法, 属于食品加工技术领域。本发明原理基于淀粉降解产物—糊精与聚乙二醇在水溶液中具有不相容性, 且糊精分子量愈大与聚乙二醇不相容性愈显著, 因此, 向糊精水溶液中逐步加入聚乙二醇, 使得聚乙二醇浓度逐步提高, 可实现逐级沉淀出分子量由大到小的糊精组分。步骤为配置糊精溶液和糊精分级, 以木薯淀粉为原料, 经正丁醇-盐酸于 40°C 下降解 3d, 得糊精, 溶于蒸馏水制备 0.9%-3.6% 的糊精溶液 100mL, 添加 5g 聚乙二醇, 加热搅拌至溶液澄清在空气中冷却至 25°C, 在 25°C 下保持 24h, 离心, 烘箱干燥、粉碎即得分级组分 1; 上清液继续添加 5g 聚乙二醇重复上述过程, 得分级组分 2; 重复上述过程至聚乙二醇添加量为 60g 为止, 得 9-11 个糊精组分。

WO 2016/041219 A1

一种糊精的分级方法

技术领域

[0001] 一种糊精的分级方法，涉及聚乙二醇逐步沉淀技术在糊精分级上的应用，属于食品加工技术领域。

背景技术

[0002] 目前，糊精分级的方法主要有排阻色谱分级法和醇沉淀分级法。前者由于填料价格昂贵、色谱动力系统即泵价格高导致此法成本高；此外，色谱分级法处理量小，难以实现工业化生产。而醇沉淀分级法存在如下缺点：在添加醇过程中局部易发生共沉现象而导致分级效果不佳；在醇的添加过程中糊精溶液总体积扩增引起糊精浓度下降，导致糊精得率低；且分级过程对环境温度极其敏感，因而重复性较差。

[0003] 因此，本发明旨在提供糊精分级的新方法，从而提供低分散性糊精的制备新方法。本发明发现糊精和聚乙二醇在水溶液中存在不相容性，并且糊精分子量越大，与聚乙二醇的不相容性越显著。因此，向糊精水溶液中逐步加入聚乙二醇，使得聚乙二醇浓度逐步增高，可以逐级沉淀出分子量由大到小的糊精。基于上述现象，本发明建立了糊精分级的新方法，并且命名为“糊精的聚乙二醇逐步沉淀分级法”。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种糊精的分级方法。

[0005] 本发明的技术方案：一种糊精的分级方法，利用聚乙二醇逐步沉淀技术分级糊精，工艺为：

1、糊精溶液的配制：称取 15-25g 木薯淀粉分散于 100mL 正丁醇中，加入 1mL 浓盐酸，于 40℃下水解 3d，加入 14mL 1M NaNO_3 终止反应，4000g 离心 15min，沉淀用 50%乙醇溶液洗涤数次至无氯离子，40℃烘箱干燥 24h，粉碎，过筛，得糊精。将糊精溶于蒸馏水中，配置 0.9%-3.6%的糊精溶液。

[0006] 2、聚乙二醇逐步沉淀分级：取 100mL 质量浓度 0.9%-3.6%的糊精溶液，加入 5g 聚乙二醇，加热搅拌直到聚乙二醇溶解即溶液澄清，在空气中自然冷却到 25℃，置于 25℃水浴锅维持 24h，若出现沉淀，则 4000g 下离心 15min，得到的沉淀物用三氯甲烷洗涤除去残留的聚乙二醇，40℃干燥 24h，粉碎、过筛得到分级的糊精组分 1，上清液继续添加 5g 聚乙二醇重复上述过程，得到分级的糊精组分 2；若没有出现沉淀，则继续添加 5g 聚乙二醇至沉淀产生；重复上述过程至聚乙二醇总添加量为 60g 为止，如此得到 9-12 个分级的糊精组

分。

[0007] 3、糊精分散性鉴定：采用高效排阻色谱联合多角度激光检测器和示差检测器对糊精组分分析，计算糊精的分子量和分散系数。

[0008] 所述聚乙二醇为数均分子量为 4000Da、6000Da 或者 8000Da 的聚乙二醇。

[0009] 本发明的有益效果：与现有技术相比，本发明具有生产工艺简单、成本低、得率高、处理量大、分级效果好等有益效果。

具体实施方式

[0010] 实施例 1

称取 25g 木薯淀粉分散于 100mL 正丁醇（分析纯）中，加入 1mL 浓盐酸（分析纯），于 40℃下水解 72h，加入 14mL 1M NaNO_3 终止反应，于 4000g 下离心 15min，沉淀用 50%乙醇溶液洗涤数次至无氯离子，40℃烘箱干燥 24h，得糊精。将糊精溶于蒸馏水，配置成 3.6%的糊精溶液。取 100mL 糊精溶液，加入 5g 数均分子量 8000Da 的聚乙二醇（化学纯），加热搅拌直到聚乙二醇溶解即溶液澄清，在空气中自然冷却到 25℃，置于 25℃水浴锅 24h，于 4000g 下离心 15min，得到的浓相用三氯甲烷洗涤除去残留的聚乙二醇，40℃干燥 24h，粉碎、干燥得到分级的糊精组分 1；上清液继续加入 5g 聚乙二醇，重复上述过程至聚乙二醇添加量为 60g 停止，得到 11 个分级的糊精组分。采用高效排阻色谱联合多角度激光检测器和示差检测器对糊精产品分析，11 个糊精组分分子量信息如下：糊精 1（聚乙二醇添加 5g 时）重均分子量为 $2.380 \times 10^4 \text{Da}$ ，分散系数为 1.38；糊精 2（聚乙二醇添加 10g 时）重均分子量为 $2.1660 \times 10^4 \text{Da}$ ，分散系数为 1.13；糊精 3（聚乙二醇添加 15g 时）重均分子量为 $2.011 \times 10^4 \text{Da}$ ，分散系数为 1.16；糊精 4（聚乙二醇添加 20g 时）重均分子量为 $1.879 \times 10^4 \text{Da}$ ，分散系数为 1.21；糊精 5（聚乙二醇添加 25g 时）重均分子量为 $1.329 \times 10^4 \text{Da}$ ，分散系数为 1.13；糊精 6（聚乙二醇添加 30g 时）重均分子量为 $1.281 \times 10^4 \text{Da}$ ，分散系数为 1.18；糊精 7（聚乙二醇添加 35g 时）重均分子量为 $8.029 \times 10^3 \text{Da}$ ，分散系数为 1.19；糊精 8（聚乙二醇添加 40g 时）重均分子量为 $6.081 \times 10^3 \text{Da}$ ，分散系数为 1.17；糊精 9（聚乙二醇添加 45g 时）重均分子量为 $5.584 \times 10^3 \text{Da}$ ，分散系数为 1.17；糊精 10（聚乙二醇添加 50g 时）重均分子量为 $5.561 \times 10^3 \text{Da}$ ，分散系数为 1.21；糊精 11（聚乙二醇添加 60g 时）重均分子量为 $5.443 \times 10^3 \text{Da}$ ，分散系数为 1.38。

[0011] 实施例 2

称取 15g 木薯淀粉分散于 100mL 正丁醇（分析纯）中，加入 1mL 浓盐酸（分析纯），于 40℃下水解 72h，加入 14mL 1M NaNO_3 终止反应，于 4000g 下离心 15min，沉淀用 50%乙醇

溶液洗涤数次至无氯离子，40℃烘箱干燥 24h，得糊精。将糊精加热溶于蒸馏水，配置成 0.9% 的溶液。取 100mL 糊精溶液，加入 5g 数均分子量为 4000Da（化学纯）的聚乙二醇，加热搅拌直到聚乙二醇溶解即溶液澄清，在空气中冷却到 25℃，置于 25℃水浴锅 24h，于 4000g 下离心 15min，得到的沉淀物用三氯甲烷洗涤除去残留的聚乙二醇，40℃干燥 24h，粉碎、干燥得到分级的糊精组分 1；上清液继续加入 5g 聚乙二醇，重复上述过程，至聚乙二醇添加量为 60g 停止，如此得到 9 个分级的糊精组分。采用高效排阻色谱联合多角度激光检测器和示差检测器对糊精产品分析，9 个糊精组分分子量信息如下：糊精 1（聚乙二醇添加 15g 时）重均分子量为 3.297×10^4 Da，分散系数为 1.34；糊精 2（聚乙二醇添加 20g 时）重均分子量为 1.141×10^4 Da，分散系数为 1.17；糊精 3（聚乙二醇添加 25g 时）重均分子量为 9.235×10^3 Da，分散系数为 1.24；糊精 4（聚乙二醇添加 30g 时）重均分子量为 1.066×10^4 Da，分散系数为 1.09；糊精 5（聚乙二醇添加 40g 时）重均分子量为 9.386×10^3 Da，分散系数为 1.17；糊精 6（聚乙二醇添加 45g 时）重均分子量为 8.992×10^3 Da，分散系数为 1.18；糊精 7（聚乙二醇添加 50g 时）重均分子量为 7.987×10^3 Da，分散系数为 1.28；糊精 8（聚乙二醇添加 55g 时）重均分子量为 7.786×10^3 Da，分散系数为 1.15；糊精 9（聚乙二醇添加 60g 时）重均分子量为 6.381×10^3 Da，分散系数为 1.47。

权 利 要 求 书

1. 一种糊精的分级方法，其特征在于包括配置糊精溶液和糊精分级步骤，糊精分级采用聚乙二醇逐步沉淀法，具体操作如下：取糊精质量浓度为 0.9%-3.6%的糊精溶液 100mL、加入 5g 聚乙二醇，加热搅拌直到聚乙二醇溶解即溶液澄清，在空气中自然冷却到 25℃，置于 25℃水浴锅维持 24h，若出现沉淀，则 4000g 下离心 15min，得到的沉淀物用三氯甲烷洗涤除去残留的聚乙二醇，40℃干燥 24h，粉碎、过筛得到分级的糊精组分 1，上清液继续添加 5g 聚乙二醇重复上述过程，得到分级的糊精组分 2；若没有出现沉淀，则继续添加 5g 聚乙二醇至沉淀产生；重复上述过程至聚乙二醇总添加量为 60g 为止，如此得到 9-11 个分级的糊精组分。
2. 根据权利要求 1 所述的糊精的分级方法，其特征在于：所述糊精通过淀粉的醇酸降解得到，即称取 15-25g 木薯淀粉分散于 100mL 正丁醇中，加入 1mL 浓盐酸，于 40℃下水解 3d，加入 14mL、1M NaNO₃ 终止反应，4000g 离心 15min，沉淀用 50%乙醇溶液洗涤数次至无氯离子，40℃烘箱干燥，粉碎，过筛，得糊精。
3. 根据权利要求 1 所述的糊精的分级方法，其特征在于：使用的聚乙二醇数均分子量为 4000Da、6000Da 或 8000Da。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/087501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A23L 1/105 (2006.01) i, A23L 1/09 (2006.01) i, G01N 33/10 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A23L 1/-; G01N 33/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNKI, CA, ISI Web of Knowledge, CNABS: fractionat+, fraction+, dextrin, PEG, polyethylene glycol, precipitat+,
exclusion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5225219 A (HE UNITED STATES OF AMERICA, AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF AGRICULTURE) 06 July 1993 (06.07.1993) description, column 4, lines 33-59	1-3
A	BASEDOW, A. M. et al. "Production, Characterization, and Solution Properties of Dextran Fractions of Narrow Molecular Weight Distributions" Journal of Polymer Science: Polymer Symposium, vol. 66, 31 December 1979 (31.12.1979) pages 101-115	1-3
A	CN 102718891 A (XIANYANG XIQIN BIOTECHNOLOGY CO LTD) 10 October 2012 (10.10.2012) claim 1	1-3
A	DEFLOOR I. et al. "fractionation of maltodextrins by ethanol" journal of chromatographya, vol. 803, 31 December 1998 (31.12.1998) pages 103-109	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 May 2015	Date of mailing of the international search report 16 June 2015
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHENG, Shaojun Telephone No. (86-10) 82246653

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/087501

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 5225219 A	06 July 1993	None	
CN 102718891 A	10 October 2012	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/087501

A. 主题的分类

A23L 1/105(2006.01)i; A23L 1/09(2006.01)i; G01N 33/10(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

A23L1/-; G01N33/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CNKI, CA, ISI Web of Knowledge, CNABS:分级, 级分, 糊精, 聚乙二醇, 醇, 沉淀, 排阻, fractionat+, fraction+, dextrin, PEG, polyethylene glycol, precipitat+, exclusion

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	US 5225219 A (HE UNITED STATES OF AMERICA, AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF AGRICULTURE) 1993年 7月 6日 (1993 - 07 - 06) 说明书第4栏第33-59行	1-3
A	BASEDOW, A. M. et al. "Production, Characterization, and Solution Properties of Dextran Fractions of Narrow Molecular Weight Distributions" Journal of Polymer Science: Polymer Symposium, 第Vol.66卷, 1979年 12月 31日 (1979 - 12 - 31), 第101-115页	1-3
A	CN 102718891 A (咸阳西秦生物科技有限公司) 2012年 10月 10日 (2012 - 10 - 10) 权利要求1	1-3
A	DEFLOOR I. et al. "Fractionation of Maltodextrins by ethanol" Journal of Chromatography A, 第Vol.803卷, 1998年 12月 31日 (1998 - 12 - 31), 第103-109页	1-3

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2015年 5月 18日

国际检索报告邮寄日期

2015年 6月 16日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

郑少君

电话号码 (86-10)82246653

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/087501

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
US	5225219	A	1993年 7月 6日	无	
CN	102718891	A	2012年 10月 10日	无	