

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2024.81006

水热法制备低聚木糖及其分离纯化研究进展

沈晓岩^{1,2} 陈亮² 齐慧² 刘安² 魏东宁²
邓明² 王克勤^{1,2} 武小芬^{1,2}

(1. 湖南大学生物学院隆平分院, 湖南 长沙 410125; 2. 湖南省农业科学院/湖南省核农学与航天育种研究所, 湖南 长沙 410125)

摘要:低聚木糖是来源于木质纤维素类生物质中具有益生元活性的功能性低聚糖, 具有优良的理化性质和生理功能, 如调节肠道微生态平衡、预防心血管疾病等, 已被广泛应用于食品、医药等领域。文章主要综述了水热法制备低聚木糖的最新进展及后续纯化方法, 如溶剂萃取法、吸附法、膜分离法、色谱分离法等, 并对其今后的发展方向进行了展望。

关键词:低聚木糖; 半纤维素; 水热法; 分离纯化

Research progress in xylo-oligosaccharides by hydrothermal preparation and its separation and purification

SHEN Xiaoyan^{1,2} CHEN Liang² QI Hui² LIU An² WEI Dongning²
DENG Ming² WANG Keqin^{1,2} WU Xiaofen^{1,2}

(1. Longping Branch, College of Biology, Hunan University, Changsha, Hunan 410125, China;
2. Hunan Institute of Nuclear Agricultural Science and Space Breeding, Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha, Hunan 410125, China)

Abstract: Xylo-oligosaccharides are functional oligosaccharides with prebiotic activity derived from lignocellulosic biomass. They possess excellent physicochemical properties and physiological functions, such as regulating the intestinal microecological balance and preventing cardiovascular diseases, and have been widely applied in the food, pharmaceutical, and other industries. This paper mainly reviews the latest progress in the hydrothermal preparation of xylo-oligosaccharides and subsequent purification methods, such as solvent extraction, adsorption, membrane separation, and chromatographic separation, and provides an outlook on their future development.

Keywords: xylo-oligosaccharides; hemicellulose; hydrothermal method; purification

低聚木糖(xylo-oligosaccharides, XOS)是由 β -D-吡喃木糖单元通过 $\beta(1\rightarrow4)$ -糖苷键结合而成的木糖低聚物^[1], 含有如葡萄糖吡喃糖醛酸、乙酰基、阿拉伯呋喃糖基等侧链分支结构。相较于其他功能性低聚糖, XOS具有更优良的理化性质^[2], 如增殖双歧杆菌的选择性为其他功能性低聚糖的15~20倍; 酸、热稳定性好, 在pH 2.5~8.0范围内加热至100℃不分解。此外, XOS还具有调节肠道生态平

衡^[3]、预防心血管疾病^[4]、防龋齿^[4]、降低结肠癌风险^[5]等功效。2017年国际益生菌和益生元协会(ISAPP)^[6]正式将其确定为益生元寡糖。根据全球信息研究机构(GIR)调研^[7], 全球XOS市场预计将从2017年的9300万美元增长到2026年的1.357亿美元, 复合年增长率约为5.3%。XOS的市场价格也根据其原料、纯度和生产工艺的不同而发生变化, 售价为25~80美元/kg^[8]。

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(编号:12205094); 湖南省重点研发项目(编号:2023NK2040-3); 湖南省农业科技创新资金(编号:2023CX59, 2022CX98)

通信作者:王克勤(1964—), 男, 湖南大学研究员, 博士生导师, 博士。E-mail: wkq6412@163.com
武小芬(1987—), 女, 湖南大学副研究员, 硕士生导师, 博士。E-mail: wxf334@163.com

收稿日期:2024-09-30 **改回日期:**2025-02-20

引用格式:沈晓岩, 陈亮, 齐慧, 等. 水热法制备低聚木糖及其分离纯化研究进展[J]. 食品与机械, 2025, 41(6): 228-235.

Citation: SHEN Xiaoyan, CHEN Liang, QI Hui, et al. Research progress in xylo-oligosaccharides by hydrothermal preparation and its separation and purification[J]. Food & Machinery, 2025, 41(6): 228-235.

目前,XOS已被广泛应用于医药^[9](生产血浆保存剂、糖尿病药物、抗肿瘤稳定剂、免疫刺激剂等)、食品^[10](作为甜味剂、风味改良剂、抗氧化剂、泡沫稳定剂等)、化工^[11](生产燃料、增塑剂、油漆涂料等)、畜牧业^[1]等领域。自然界中天然存在的XOS量极少,探索并开发出绿色、高效且效益显著的XOS制备方法成为近年来国内外研究的热点。与此同时,在全球变暖和环境保护的背景之下,生物炼制的研究引起了广泛的关注,可再生木质纤维素生物质已被用于生产生物燃料、化学品^[12]和生物基材料^[13]。文章拟就水热法制备XOS及后续分离纯化方法的研究进展进行综述,旨在为纤维素类生物质高效制备XOS和实现XOS商业化生产提供依据。

表1 不同制备方法的原理、优缺点及未来趋势

Table 1 Principles, advantages, and disadvantages, and future trends of different preparation methods

处理方法	原理	优缺点	未来趋势
酸水解	酸性环境下,半纤维素中的木聚糖分子链被酸催化裂解,导致木聚糖分子中的糖苷键断裂,生成低聚木糖	优点:工艺简单、反应速度快、原料适用性强 缺点:设备腐蚀、速度难以控制	开发新型酸催化剂;避免使用强腐蚀性试剂;酸回收和利用
碱水解	碱性环境中,碱性氢氧根离子(OH ⁻)攻击木聚糖的糖苷键,使其断裂,形成低聚木糖	优点:糖降解少、分离效果好 缺点:原料适用性差、高污染性	绿色与可持续性;缩短反应时间
酶解	木聚糖酶催化木聚糖的水解反应,切断 $\beta(1\rightarrow4)$ 木糖苷键,从而将木聚糖分解成低聚木糖	优点:条件温和、选择性强、可再生 缺点:副产物少、高成本、酶失活	新型酶的开发;多酶体系的应用;反应条件的精准控制
水热法	高温下,由水产生的H ₃ O ⁺ 将促进半纤维素中的乙酰基裂解以形成乙酸,催化木聚糖降解生成低聚木糖	优点:绿色环保、工艺简单、成本低 缺点:转化率有限、固体残渣酶解效率低	与其他处理相结合,克服缺点,扩大优势;实现规模化生产

2 水热法制备低聚木糖

水热法制备低聚木糖是一种绿色、环境友好的处理工艺,是在密封的压力容器中,以水作为溶剂,在高温、高压条件下将大分子的木聚糖解聚拆分产生小分子低聚木糖的方法。水热法的降解机制完全基于热水和压力对生物质产生作用。25℃时,水的电离常数为 10^{-14} ,随着温度升高至100℃,电离常数逐渐增加到 10^{-11} ,在此过程中,氢键逐渐减弱,且较高的电离常数导致水中产生更多的酸性水合氢离子(H₃O⁺)和碱性氢氧离子(OH⁻);与此同时,半纤维素中的乙酰基水解可以产生有机酸(如甲酸、乙酸等),其电离产生的H₃O⁺将进一步促进多糖的解聚过程^[16]。

2.1 单一水热处理

水热处理技术是木质纤维素预处理方法中基于半纤维素优先利用策略,在处理过程中半纤维素被降解转化,大部分纤维素和木质素主要保留在残渣中。在单一水热处理过程中,水热温度和反应时间是影响低聚木糖转化效率的主要因素。Fang等^[17]研究了水热温度(150~190℃)和时间(10~90 min)对桦木联产XOS和葡萄糖的影响,随着温度的升高和时间的延长,X₂₋₆(DP为2~6的

1 低聚木糖的制备方法

目前,低聚木糖的制备方法主要有两种途径:①使用糖苷酶和糖基转移酶将单糖糖基化再通过生物合成制备XOS,糖苷酶负责催化糖基的水解与转移,而糖基转移酶负责将糖基连接到受体分子上,从而构建复杂的XOS结构^[14]。②通过降解转化木质纤维素生物质中的木聚糖制备XOS,这是目前市售低聚木糖的主要来源。其制备方法主要包括酸水解、碱水解、酶解、水热法等。表1为不同制备方法的原理、优缺点及未来趋势。水热法适合多种原料,具有反应速度快、无需化学试剂、不易腐蚀设备^[2]以及对环境友好^[15]等优点,是未来XOS制备最具有潜力的制备方法。

XOS)含量呈先上升后下降趋势,170℃处理70 min时,XOS产率最大。Wang等^[3]比较了水热温度和时间对山核桃壳中XOS产率和组成的影响,当温度为140℃时,随着时间的延长,XOS产率缓慢增加;当温度升高至160℃时,XOS产率急剧增加,处理2 h后产率达到最大值;当温度升高至220℃时,XOS产率开始下降,并在反应4 h后几乎被降解完全。表明适当升高水热温度和延长反应时间能够促进木聚糖降解转化为低聚木糖,但过度升高反应温度会导致更多的水合氢离子被释放,从而促使形成的XOS进一步降解转化为木糖及其他小分子副产物。表2总结了采用单一水热处理从不同木质纤维素生物质中制备XOS的最优结果。以杨木、毛竹、竹秆和小麦秸秆为原料时,最优条件下低聚木糖得率分别为36.20%,19.56%,47.49%,24.06%^[13,18,20]。综上,通过调节水热处理温度和时间可以提高XOS的产率,但在多数情况下单一水热法制备获得的XOS的产率还是相对较低的。

2.2 水热处理与其他处理方法相结合

为了突破单一处理方法的局限性,最大限度提高处理效率和目标产物得率,常用的组合处理方法包括辐照

表 2 单一水热法制备 XOS 的具体策略

Table 2 Specific strategies for preparing XOS by single hydrothermal method

原料	水热预处理条件	XOS 得率/%	参考文献
桦木屑	固液比 1:10 (g/mL)、170 °C、70 min	46.10	[17]
山核桃壳	160 °C、120 min	55.30	[3]
杨木	固液比 1:10 (g/mL)、170 °C、50 min	36.20	[18]
毛竹	固液比 1:8 (g/mL)、160 °C、4 h	19.56	[19]
竹杆	固液比 1:10 (g/mL)、180 °C、30 min	47.49	[20]
小麦秸秆	固液比 1:15 (g/mL)、180 °C、30 min	24.06	[13]

处理、球磨、酸催化、非等温亚临界 CO₂ 辅助、无机盐催化、低共熔溶剂协同和酶解等。

2.2.1 辐照结合水热处理 辐照技术是一种非热、绿色的处理方法,可破坏木质纤维素结构,使多糖链发生断裂形成羧基和醛基,并催化木聚糖的水热解聚。武小芬等^[21]在 γ 射线辐照吸收剂量 400 kGy、水热温度 200 °C、固液比 1:10 (g/mL) 的条件下处理油茶壳 20 min, XOS 得率为 74.33%, 较对照提高了 22.61%。Liu 等^[22]采用 800 kGy 辐照结合水热处理玉米芯,在底物浓度 30% 的条件下,160 °C 反应 60 min, 所得 XOS 质量浓度 > 45.53 g/L。王毓等^[23]将龙竹于 160~200 °C 下进行微波辅助水热处理制备 XOS, 当固液比为 1:10 (g/mL)、反应温度为 180 °C、反应时间为 45 min 时,微波辅助法的最大 XOS 产率比单一水热处理的提高了 3.6%, 此时 X₂~X₄ 占比分别为 40.3%, 23.4%, 17.1%。综上,辐照结合水热处理是一种有效制备 XOS 的方法,能够促进水热处理过程中木聚糖转化为 XOS,且辐照处理具有操作简便、能耗低、绿色环保、易于产业化等优点,在未来是一种极具潜力的生物质处理技术。

2.2.2 球磨结合水热处理 球磨是一种环境友好、高效的处理方法,可以有效地降低木质纤维素生物质的颗粒大小、结晶度和聚合度。Zhang 等^[24]研究发现,球磨能够通过破坏木质纤维素的结晶区和减少颗粒尺寸来疏松木质纤维素的紧密结构,将其与超声相结合,在最佳条件(215 °C、90 min)下玉米秸秆 XOS 产率高达 80.40%,其中功能性 XOS(X₂₋₄)占 26.97%。Rahmati 等^[10]以甘蔗渣为原料,将球磨处理与等离子体处理技术相结合,随后引入水热处理(135 °C、6 h),得到 XOS 产率为 41.1%(高于单一水热处理),其中 X₂₋₄ 分别为 12.1%, 10.1%, 6.9%。表明球磨—水热联合处理是一种很有前途的生产 XOS 的方法,具有效率高、绿色环保、可机械化生产等优点,但其能耗大、设备磨损等问题需要在工业应用中加以优化和改进。

2.2.3 酸催化剂结合水热处理 研究^[5,25]发现,在固液比 7.5%、120 °C、10 min 条件下,采用质量分数为 2% 的柠檬酸

辅助水热处理可可豆荚壳, XOS 产量为 50.4~51.9 mg/g。Saini 等^[26]在 160 °C 下用体积分数为 5% 的葡萄糖酸辅助水热处理菠萝叶废料 60 min, 最大 XOS 得率为 67.79%。Xiong 等^[27]将竹材和 0.2 mol/L 甲酸溶液以 1:10 (g/mL) 的固液比混合,160 °C 下水热反应 120 min, XOS 得率可达 68.04%, 此时 X₂~X₅ 质量浓度分别为 4.56, 3.08, 2.30, 2.58 g/L。Xie 等^[28]研究发现,在体积分数为 4% 的乙酸存在下,170 °C 水热处理白杨茎 40 min, XOS 得率达最大值,此时木糖得率为 32.33%。乙酸催化水热处理可以选择性地脱除半纤维素,得到 XOS、单糖等产物,最大限度去除半纤维素。酸催化结合水热处理制备 XOS 具有价格低廉、效率高等优点,但其主要缺点是无机酸对反应器存在严重腐蚀且会更大程度地将碳水化合物降解为糠醛和 5-羟甲基糠醛^[27]。相比之下,有机酸腐蚀性较小,绿色环保,木糖降解为糠醛需要较高的活化能,因此通过控制处理温度和时间可以减少部分副产物的产生。

2.2.4 亚临界 CO₂ 辅助水热处理 Zhang 等^[29]采用非等温亚临界 CO₂ 辅助海水水热处理甘蔗渣,在 205 °C、5 MPa 条件下, XOS 得率为 51.44%, 其中 X₂₋₄ 占 79.13%。Zhang 等^[30]采用亚临界 CO₂ 辅助水热处理甘蔗渣生产 XOS, 在 160 °C、5 MPa、处理 80 min 的条件下, XOS 含量为 126.2 mg/g。Liu 等^[31]研究发现,170 °C、40 min、CO₂ 压力为 5 MPa 条件下,玉米秸秆中 X₂₋₄ 得率为 44.4%, 高于单一水热处理。说明亚临界 CO₂ 辅助水热处理是一种极具潜力的处理方法。CO₂ 具备无毒、环保、价格低廉且易获得的优势,同时,CO₂ 临界温度(31.1 °C)和临界压力(7.36 MPa)较低,可以作为一种易分离的绿色助溶剂,与水形成弱酸催化体系,其操作条件相较于超临界压力对设备要求更低,使其在工业应用中更加灵活,具有广泛的应用前景。

2.2.5 无机盐催化剂结合水热处理 无机盐由于其本身的 Lewis 酸和 Bronsted 酸的特性以及水的自电离作用,对木聚糖的脱除和原料中 XOS 的释放具有良好的催化作用。You 等^[9]利用 ZnCl₂ 催化油茶壳水热处理制备 XOS, 170 °C 下使用 0.5% 的 ZnCl₂ 反应 30 min, XOS 的得率和含量分别达到最大值。Zhang 等^[32]选择天然海水代替纯水对甘蔗渣进行水热处理,175 °C 下处理 30 min, XOS 达最大得率, X₂~X₅ 分别为 11.49%, 16.23%, 23.82%, 15.58%; 海水中的无机盐可增强对 C—O—C 键的作用,同时在一定的温度、酸度下, Cl⁻ 能够切断木聚糖分子之间的氢键,从而促进木聚糖降解为 XOS 和木糖。此外, FeCl₃、CuCl₂、FeSO₄ 和其他无机盐已被用于提高半纤维素回收率等相关研究中^[33]。相较传统木质纤维素生物质处理方法,其具有更高催化活性、低成本和低毒性、对设备腐蚀性更小及可循环等优点^[34],但后续还应针对 XOS 中不同无机盐离子进行分离纯化。

2.2.6 低共熔溶剂结合水热处理 低共熔溶剂(DES)是氢键供体(HBD)和氢键受体(HBA)的混合物,不同组合、配比的低共熔溶剂对水热处理效果的影响不同。酸性低共熔溶剂体系可促进生物质中各类键裂解,如木质素的醚键、多糖的糖苷键等;而碱性低共熔溶剂体系具备从木质纤维素生物质中选择性溶解木质素的能力。Shen等^[35]采用水热联合氯化胆碱(ChCl)—乳酸(LA)低共熔溶剂处理白杨木屑,在固液比1:10(g/mL)、180℃、30min的单一水热条件下,XOS得率为53.2%;而在固液比1:10(g/mL)、130℃、90min、 $V_{\text{ChCl}}:V_{\text{LA}}$ 为1:10的协同处理条件下,XOS得率为66.5%。Guo等^[36]采用水热和不同低共熔溶剂(由ChCl与乙醇胺、甘油等配制)相结合的方法,去除竹材加工剩余物中的半纤维素,在固液比1:10(g/mL)、180℃、30min的条件下,XOS得率明显提高。综上,水热法与不同DES脱木素方法相结合可实现有效的组分分离。DES具有凝固点低、生物降解性好、易合成、可回收、环境友好等优点,是一种理想的绿色溶剂,在生物质处理和木质素去除等领域具有重要潜力。

2.2.7 酶解结合水热处理 单一水热处理的XOS具有较高的聚合度(>6),但XOS中的 X_{2-4} 部分因其结构的独特性,更容易被有益的肠道微生物所利用^[37]。因此,为了更有效地提升XOS中 X_{2-4} 组分含量,可将水热处理与酶水解相结合。De Mello等^[38]在固液比1:10(g/mL)、160℃、60min条件下水热处理玉米芯,并使用GH10和GH11酶的组合实现了115mg/g的总XOS得率。Su等^[39]以白杨

为原料,在最佳水热处理条件(170℃、50min)下,低聚木糖(X_{2-6})得率为35.4%,进一步采用内切木聚糖酶酶解使得率上升至44.6%,其中 X_2 和 X_3 总占比为78.7%。Zhu等^[18]以白杨为原料,将水热处理(170℃、50min)与内切木聚糖酶酶解相结合,将XOS中的 X_{2-4} 含量从2.98g/L增加到6.42g/L。詹云妮等^[40]以贵州慈竹为研究对象,180℃下水热处理40min,XOS含量达到最大值,此时得率为55.3%。随后通过木聚糖酶进行酶解,相较于未经水热处理的原料,酶解得率由27.2%显著提升至92.0%。Wang等^[41]以竹笋壳为原料,采用水热处理(170℃、50min)和内切木聚糖酶酶解相结合的方法制备XOS,酶解后 X_{2-3} 含量占总低聚木糖的76.7%。水热处理与酶解相结合不仅具有高效率和高特异性,还能够选择性地控制XOS的DP值,同时减少副产物的产生,因此利用该法处理木质纤维生物质制备高附加值XOS值得进一步探索。

表3为不同水热处理方法制备XOS的比较,通过将水热处理与这些处理技术相结合,能够显著提升木质纤维素的分级和转化效率,最大限度地提高XOS的得率,并降低副产物得率和工艺成本。这种协同策略不仅可以推动木质纤维素生物物质的高效资源化利用,还能为可持续性生物基产品的开发提供新思路。

3 低聚木糖的分离纯化

通过水热处理木质纤维素生物物质得到水解液,生成XOS的同时伴随其他寡糖和副产物的生成,如葡萄糖、木

表3 不同水热处理方法制备低聚木糖的比较

Table 3 Comparison of preparation of xylo-oligosaccharides by different hydrothermal treatment methods

处理方法	原理	优缺点
单一水热处理	高温下,由水产生的 H_3O^+ 将促进半纤维素中的乙酰基裂解以形成乙酸	优点:绿色环保、工艺简单、成本低 缺点:效率有限、固体残渣酶解率低
辐照结合水热处理	通过电子束等辐照技术破坏木质纤维素结构,使多糖链发生断裂形成羧基和醛基,并催化木聚糖的水解解聚	优点:高效降解、绿色环保、可规模化 缺点:前期设备投入成本高
球磨结合水热处理	通过机械剪切、摩擦、撞击等作用力,破坏木质纤维素的微观结构,导致其部分解聚及纤维结构变松散,有助于水热处理中的溶剂(如 H_2O)渗透	优点:水解效率高、减少化学品使用、设备简单 缺点:能耗高、机械磨损、颗粒均匀性差、处理量少
酸催化剂结合水热处理	酸催化剂提供的质子(H^+)能加速半纤维素中 β -1,4糖苷键的断裂,促进半纤维素的水解生成XOS	优点:反应条件可控、效率高、成本低 缺点:设备腐蚀、环境污染、回收和处理成本高、产生副产物
亚临界 CO_2 辅助水热处理	CO_2 与水结合形成碳酸,可通过其弱酸性和溶剂特性,促进糖苷键的断裂,从而催化分解半纤维素并破坏木质素结构	优点:高效率、绿色环保、廉价易得 缺点:技术尚未成熟、设备成本高
无机盐催化剂结合水热处理	无机盐作为催化剂,提供离子环境,改变水的物理化学性质,从而提高其反应活性,促进木质纤维素的解聚和降解	优点:条件温和、低成本、设备不易腐蚀 缺点:催化剂的失活、环境污染、产生副产物
低共熔溶剂结合水热处理	低共熔溶剂与水的结合,改变溶剂的极性和酸碱性,从而提高水解反应速率	优点:溶解能力强、易回收、副反应少 缺点:工艺复杂、反应条件严格、成本高
酶解结合水热处理	酶具有高度的选择性,能够特异性地水解 β -1,4糖苷键,从而将木聚糖分解为低聚木糖	优点:产率高、高特异性、环境友好 缺点:成本高、酶的失活、酶的选择性限制

糖、糠醛、甲酸等,它们的存在会影响XOS的热值和甜度特性。此外,XOS的益生元效应与其纯度密切相关,高纯度XOS产品对生物功能具有更显著的影响^[42]。因此,为了获得高纯度XOS,需要对水热处理后的液体进行纯化,常用的纯化方法包括溶剂萃取法、吸附法、膜分离法、色谱分离法等。

3.1 溶剂萃取法

溶剂萃取法是基于不同组分在溶剂中溶解度的差异来分离XOS和其他成分,能够有效回收XOS和木糖,同时去除酚类化合物并提取衍生的化合物。通常在第一阶段采用真空蒸发,旨在有效去除溶液中的挥发性化合物,如水分和部分有机杂质,并浓缩XOS溶液。XOS混合物的回收和纯化程度取决于萃取的溶剂,乙醇、丙酮、异丙醇、乙酸乙酯是XOS溶液纯化最常见的选择。Vázquez等^[43]通过连续的乙酸乙酯萃取、真空蒸发和溶剂沉淀(乙醇、丙酮、2-丙醇)来评估从水热处理中获得的XOS的纯化效果。结果表明,以乙醇沉淀获得最高的XOS纯度和收率,分别为86.2%和64.5%。

3.2 吸附法

吸附法是常见的物理纯化方法,用于纯化XOS的吸附剂包括活性炭、酸性黏土、二氧化硅、氢氧化铝氧化物和多孔合成材料等^[1]。其中,活性炭是最常用的吸附剂,其价格低廉、对环境无污染,吸附完成后可通过燃烧活化等方式进行再生循环使用,是一种环境友好型的纯化方式,被广泛应用于水处理、空气净化等领域^[44]。目前已被证明可去除XOS混合物中木质素和碳水化合物降解物^[45]。Chen等^[46]研究发现,由水热法获得的XOS,采用活性炭吸附—乙醇洗脱,获得的XOS主要为X₂₋₅,回收率为47.9%。Li等^[47]研究发现,由碱处理—氧化处理—酶解制备的甘蔗渣X₂,用活性炭吸附后,经5%乙醇洗脱,X₂收率为80.16%,纯度为97.29%。

3.3 膜分离法

目前,膜分离技术因具有能耗低、易操作、可规模化、无需使用化学试剂等优点,被认为是工业生产高纯度XOS最有前途的方法。它是根据滤膜孔径大小使预水解液中的物质透过或截留于膜,从而达到纯化效果^[48]。分离时,膜的特性、操作条件、待纯化溶液的浓度等都会影响产物的纯度。常见的膜过滤方法有超滤(UF)、纳滤(NF)和微滤(MF),目前已被广泛用于水热法制备的XOS纯化中^[49]。超滤常被用于去除溶液中的大分子杂质,并能够实现不同聚合度XOS的有效分级;纳滤常被用于水解液中小分子物质如单糖的分离。Singh等^[50]采用UF和NF的组合来纯化杏仁壳经水热处理结合酶解产生的XOS,XOS回收率达69.1%,其中含有85%的X₂,同时去除了大部分单糖和乙酸。Geetha等^[51]采用具有不同截留相对分子质量(MWCO)的超滤膜,分别回收了麦麸酶解

液中72.22%和44.44%的XOS。Rosas Vega等^[52]采用UF和NF的组合来纯化藜秸秆经水热结合酶处理产生的XOS,XOS回收率为70%,纯度为56%。此外,多种纯化策略经常被组合使用以提高XOS的纯度,纳滤、溶剂萃取和离子交换色谱法的组合可以达到90.7%的XOS纯度^[53]。

3.4 色谱分离法

色谱分离法是将样品通过固定相和流动相的相互作用进行分离,用于纯化XOS的色谱分离技术有凝胶渗透色谱法(GPC)^[54-55]、离子交换色谱法(IEC)^[56]和模拟移动床(SMB)^[57]等。荆丽荣^[58]采用葡聚糖凝胶层析技术对玉米芯XOS酶解液进行分离纯化,最终XOS糖液纯度>90%,溶液中X₂含量可达90.45%。孙军涛等^[56]采用D301和001×7离子交换树脂优化了玉米芯XOS提取液的纯化工艺,最佳条件下XOS溶液的脱色率为76%,还原糖保留率为65%,木糖、X₂、X₃、X₄保留率分别为21.3%,31.4%,5.3%,3.8%。支佳佳^[59]研究发现,利用D392型离子交换树脂对棉籽壳酶解液进行脱色,脱色率为76.84%,XOS回收率为91.58%。此外,Chen等^[60]依次使用Amberlite IR 120 Na阳离子交换树脂、Amberlite IR 96阴离子交换树脂和Amberlite FPA 90 Cl阴离子交换树脂,以去除芒草水热液中的重金属离子、带电有机化合物和色素,获得91.3%的XOS回收率。模拟移动床(SMB)是提高低聚木糖分离效率和纯度的色谱分离方法,该技术减少了溶剂消耗,易操作,并改善了低选择性和分辨率的分离性能。Li等^[61]运用多目标优化策略,评估通过顺序SMB纯化XOS的可行性,实现了XOS纯度及回收率>90%的目标。

4 结论

低聚木糖具有优良的益生元活性,利用来源广泛的农林废弃物进行制备,既可以减轻环境压力、避免资源浪费,又可以促进农林生物质资源的高值化利用。采用水热法无需添加任何试剂,对设备无腐蚀,生产周期短,还能克服传统酸碱法腐蚀性强、副产物多等缺点。在此基础上,结合酶解及纯化方法,既可以获得高产率、高纯度的低聚木糖,又可以进一步富集DP为2~4的低聚木糖,从而增强低聚木糖的生理功能,拓宽其应用领域。

目前,低聚木糖的水热法制备和纯化仍存在一些不足,今后的相关研究可以此作为参考:①水热法制备低聚木糖的过程中面临着一些困难,如低聚木糖转化率及含量偏低、固体残渣的酶降解性较差、制备周期长、分离纯化过程繁琐等,极大地限制了生产效率的提高、资源的高效利用以及成本的有效控制,未来应积极与其他处理相结合,扩大其优势,克服其缺点。此外,在低聚木糖的水热法制备过程中,目前还无法确定不同种类的原料对低聚木糖结构、组成、生理活性的影响。②市售的低聚木糖产品多为混合物,目前难以大规模获得高纯度的低聚木

糖单品,且缺乏标准化的制备方法,不同批次的低聚木糖品质上不一致。今后的低聚木糖发展方向应开发以成本低、产率高、副产物少、产品质量一致为目标的低聚木糖。③在低聚木糖纯化过程中,需充分考虑水解液中复杂成分以及pH值等关键因素,有效去除大分子木质素及小分子糠醛、乙酸等杂质,在此过程中也应避免引入其他杂质,同时最大程度去除由于高温导致焦糖化和美拉德等副反应及还原糖降解反应而生成深色物质。在今后研究中,借助新技术和设备,进一步开展利用农林废弃物水热法制备高产率及高纯度的低聚木糖的相关工作,从而实现工业化生产和生物质资源的最大化利用。

参考文献

- [1] SANTIBÁÑEZ L, HENRÍQUEZ C, CORRO-TEJEDA R, et al. Xylooligosaccharides from lignocellulosic biomass: a comprehensive review[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 251: 117118.
- [2] HUANG C X, YU Y X, LI Z, et al. The preparation technology and application of xylo-oligosaccharide as prebiotics in different fields: a review[J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 996811.
- [3] WANG Z K, HUANG C X, ZHONG J L, et al. Valorization of Chinese hickory shell as novel sources for the efficient production of xylooligosaccharides[J]. Biotechnology for Biofuels, 2021, 14(1): 226.
- [4] 王立, 薛腊梅, 李言, 等. 低聚木糖的生理活性研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2018, 37(6): 561-571.
WANG L, XUE L M, LI Y, et al. Research progress of physiological activities of xylooligosaccharide[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2018, 37(6): 561-571.
- [5] VALLADARES-DIESTRA K K, PORTO DE SOUZA VANDENBERGHE L, ZEVALLOS TORRES L A, et al. Citric acid assisted hydrothermal pretreatment for the extraction of pectin and xylooligosaccharides production from cocoa pod husks[J]. Bioresource Technology, 2022, 343: 126074.
- [6] GIBSON G R, HUTKINS R, SANDERS M E, et al. Expert consensus document: The international scientific association for probiotics and prebiotics (ISAPP) consensus statement on the definition and scope of prebiotics[J]. Nature Reviews Gastroenterology & Hepatology, 2017, 14(8): 491-502.
- [7] YEGIN S. Microbial xylanases in xylooligosaccharide production from lignocellulosic feedstocks[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2023, 13(5): 3 619-3 658.
- [8] CANO M E, GARCÍA-MARTIN A, COMENDADOR MORALES P, et al. Production of oligosaccharides from agrofood wastes[J]. Fermentation, 2020, 6(1): 31.
- [9] YOU Y Z, ZHANG X K, LI P F, et al. Co-production of xylooligosaccharides and activated carbons from *Camellia oleifera* shell treated by the catalysis and activation of zinc chloride[J]. Bioresource Technology, 2020, 306: 123131.
- [10] RAHMATI S, ATANDA L, DESHAN A D K, et al. A green process for producing xylooligosaccharides via autohydrolysis of plasma-treated sugarcane bagasse[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 198: 116690.
- [11] AMORIM C, SILVÉRIO S C, PRATHER K L J, et al. From lignocellulosic residues to market: production and commercial potential of xylooligosaccharides[J]. Biotechnology Advances, 2019, 37(7): 107397.
- [12] 赵二劳, 王明华, 高子怡, 等. 玉米皮活性成分提取工艺研究进展[J]. 食品与机械, 2017, 33(12): 203-207.
ZHAO E L, WANG M H, GAO Z Y, et al. Research progress on extraction technology of active components from corn bran [J]. Food & Machinery, 2017, 33(12): 203-207.
- [13] XU J K, LIU B C, WU L S, et al. A waste-minimized biorefinery scenario for the hierarchical conversion of agricultural straw into prebiotic xylooligosaccharides, fermentable sugars and lithium-sulfur batteries[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 129: 269-280.
- [14] LIU H, NIDETZKY B. Leloir glycosyltransferases enabled to flow synthesis: continuous production of the natural C-glycoside nothofagin[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2021, 118(11): 4 402-4 413.
- [15] YANG Q Z, TANG W, LI L, et al. Enhancing enzymatic hydrolysis of waste sunflower straw by clean hydrothermal pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2023, 383: 129236.
- [16] YUE P P, HU Y J, TIAN R, et al. Hydrothermal pretreatment for the production of oligosaccharides: a review[J]. Bioresource Technology, 2022, 343: 126075.
- [17] FANG L Y, SU Y, WANG P, et al. Co-production of xylooligosaccharides and glucose from birch sawdust by hot water pretreatment and enzymatic hydrolysis[J]. Bioresource Technology, 2022, 348: 126795.
- [18] ZHU J J, ZHANG H, JIAO N X, et al. Fractionation of poplar using hydrothermal and acid hydrotropic pretreatments for co-producing xylooligosaccharides, fermentable sugars, and lignin nanoparticles[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 181: 114853.
- [19] XIAO X, BIAN J, PENG X P, et al. Autohydrolysis of bamboo (*Dendrocalamus giganteus* Munro) culm for the production of xylo-oligosaccharides[J]. Bioresource Technology, 2013, 138: 63-70.
- [20] 裘依梅, 刘毅强, 农贵彤, 等. 竹生物质水热预处理的工艺优化及其对竹浆水解氯代的影响[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2023, 62(1): 985-955.
QIU Y M, LIU Y Q, NONG G T, et al. Technology optimization on hydrothermal pretreatment of bamboo biomass and its effect on hydrolysis and chlorination of bamboo pulp [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2023, 62 (1): 85-95.

- [21] 武小芬, 彭炜煜, 沈晓岩, 等. γ 射线辐照协同水热处理制备油茶壳低聚木糖的工艺研究[J]. 核农学报, 2024, 38(2): 282-288.
WU X, PENG W, SHEN X, et al. Optimization preparation process of xylo-oligosaccharide from *Camellia oleifera* shell by γ -ray irradiation combined with hydrothermal treatment[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2024, 38(2): 282-288.
- [22] LIU Y, GUO L J, WANG L Y, et al. Irradiation pretreatment facilitates the achievement of high total sugars concentration from lignocellulose biomass[J]. Bioresource Technology, 2017, 232: 270-277.
- [23] 王毓, 熊子灵, 肖霄, 等. 龙竹微波水热法制备低聚木糖的研究[J]. 西北农业学报, 2018, 27(11): 1 701-1 706.
WANG Y, XIONG Z L, XIAO X, et al. Microwave-assisted treatment of bamboo for the production of xylo-oligosaccharides[J]. Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica, 2018, 27(11): 1 701-1 706.
- [24] ZHANG F L, LAN W, ZHANG A P, et al. Green approach to produce xylo-oligosaccharides and glucose by mechanical-hydrothermal pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2022, 344: 126298.
- [25] KLEY VALLADARES-DIESTRA K, PORTO DE SOUZA VANDENBERGHE L, RICARDO SOCCOL C. A biorefinery approach for pectin extraction and second-generation bioethanol production from cocoa pod husk[J]. Bioresource Technology, 2022, 346: 126635.
- [26] SAINI R, SINGHANIA R R, PATEL A K, et al. A circular biorefinery approach for the production of xylooligosaccharides by using mild acid hydrothermal pretreatment of pineapple leaves waste[J]. Bioresource Technology, 2023, 388: 129767.
- [27] XIONG B L, MA S, CHEN B L, et al. Formic acid-facilitated hydrothermal pretreatment of raw biomass for co-producing xylo-oligosaccharides, glucose, and lignin[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 193: 116195.
- [28] XIE J C, ZHAO J, XU H, et al. A coupling strategy combined with acid-hydrothermal and novel DES pretreatment: enhancing biomethane yield under solid-state anaerobic digestion and efficiently producing xylo-oligosaccharides and recovered lignin from poplar waste[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 274: 133443.
- [29] ZHANG W W, ZHANG B, LEI F H, et al. Coproduction xylo-oligosaccharides with low degree of polymerization and glucose from sugarcane bagasse by non-isothermal subcritical carbon dioxide assisted seawater autohydrolysis[J]. Bioresource Technology, 2022, 349: 126866.
- [30] ZHANG H D, WU S B. Subcritical CO₂ pretreatment of sugarcane bagasse and its enzymatic hydrolysis for sugar production[J]. Bioresource Technology, 2013, 149: 546-550.
- [31] LIU X, WEI W Q, WU S B. Subcritical CO₂-assisted autohydrolysis for the co-production of oligosaccharides and fermentable sugar from corn straw[J]. Cellulose, 2019, 26(13): 7 889-7 903.
- [32] ZHANG X K, ZHANG W W, LEI F H, et al. Coproduction of xylooligosaccharides and fermentable sugars from sugarcane bagasse by seawater hydrothermal pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2020, 309: 123385.
- [33] HUANG K X, DAS L, GUO J M, et al. Catalytic valorization of hardwood for enhanced xylose-hydrolysate recovery and cellulose enzymatic efficiency via synergistic effect of Fe³⁺ and acetic acid[J]. Biotechnology for Biofuels, 2019, 12(1): 248.
- [34] ZHANG W W, LEI F H, LI P F, et al. Co-catalysis of magnesium chloride and ferrous chloride for xylo-oligosaccharides and glucose production from sugarcane bagasse[J]. Bioresource Technology, 2019, 291: 121839.
- [35] SHEN B Z, HOU S W, JIA Y, et al. Synergistic effects of hydrothermal and deep eutectic solvent pretreatment on co-production of xylo-oligosaccharides and enzymatic hydrolysis of poplar[J]. Bioresource Technology, 2021, 341: 125787.
- [36] GUO K N, ZHANG C, XU L H, et al. Efficient fractionation of bamboo residue by autohydrolysis and deep eutectic solvents pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2022, 354: 127225.
- [37] JANG S K, KIM J H, CHOI J H, et al. Evaluation of xylooligosaccharides production for a specific degree of polymerization by liquid hot water treatment of tropical hardwood[J]. Foods, 2021, 10(2): 463.
- [38] DE MELLO CAPETTI C C, PELLEGRINI V O A, ESPIRITO SANTO M C, et al. Enzymatic production of xylooligosaccharides from corn cobs: assessment of two different pretreatment strategies[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 299: 120174.
- [39] SU Y, FANG L Y, WANG P, et al. Efficient production of xylooligosaccharides rich in xylobiose and xylotriose from poplar by hydrothermal pretreatment coupled with post-enzymatic hydrolysis[J]. Bioresource Technology, 2021, 342: 125955.
- [40] 詹云妮, 黄晨, 郝昕, 等. 水热预处理竹材制备低聚木糖和单糖的研究[J]. 林产化学与工业, 2021, 41(1): 77-84.
ZHAN Y N, HUANG C, HAO X, et al. Preparation of xylooligosaccharides and monosaccharides from bamboo chips by liquid hot water pretreatment[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2021, 41(1): 77-84.
- [41] WANG Q Y, SU Y, GU Y, et al. Valorization of bamboo shoot shell waste for the coproduction of fermentable sugars and xylooligosaccharides[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2022, 10: 1006925.
- [42] HUANG C X, WANG X C, LIANG C, et al. A sustainable process for procuring biologically active fractions of high-

- purity xylooligosaccharides and water-soluble lignin from *Moso* bamboo prehydrolyzate[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2019, 12: 189.
- [43] VÁZQUEZ M J, GARROTE G, ALONSO J L, et al. Refining of autohydrolysis liquors for manufacturing xylooligosaccharides: evaluation of operational strategies[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(8): 889-896.
- [44] 付建鑫, 张炳文, 张桂香. 碱蓬活性炭的制备工艺优化及吸附性能研究[J]. *食品与机械*, 2018, 34(9): 216-219.
- FU J X, ZHANG B W, ZHANG G X. Study on optimization of preparation of activated carbons from *Suaeda salsa* and its adsorption activity[J]. *Food & Machinery*, 2018, 34(9): 216-219.
- [45] MONTANÉ D, NABARLATZ D, MARTORELL A, et al. Removal of lignin and associated impurities from xylooligosaccharides by activated carbon adsorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(7): 2 294-2 302.
- [46] CHEN M H, BOWMAN M J, DIEN B S, et al. Autohydrolysis of *Miscanthus x giganteus* for the production of xylooligosaccharides (XOS): kinetics, characterization and recovery[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 155: 359-365.
- [47] LI H L, CHEN X D, XIONG L, et al. Production, separation, and characterization of high-purity xylobiose from enzymatic hydrolysis of alkaline oxidation pretreated sugarcane bagasse [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 299: 122625.
- [48] KOIVULA E, KALLIOINEN M, SAINIO T, et al. Enhanced membrane filtration of wood hydrolysates for hemicelluloses recovery by pretreatment with polymeric adsorbents[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143: 275-281.
- [49] MILESSI T S, CORRADINI F A S, MARÇAL J V M, et al. Xylooligosaccharides production chain in sugarcane biorefineries: from the selection of pretreatment conditions to the evaluation of nutritional properties[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 172: 114056.
- [50] SINGH R D, NADAR C G, MUIR J, et al. Green and clean process to obtain low degree of polymerisation xylooligosaccharides from almond shell[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 241: 118237.
- [51] GEETHA K, GUNASEKARAN P. Purification of *Endoxylanase* from *Bacillus pumilus* B20 for production of prebiotic xylooligosaccharide syrup; an *in vitro* study[J]. *Iranian Journal of Biotechnology*, 2017, 15(4): 232-240.
- [52] ROSAS VEGA F E, SANCHEZ MUÑOZ S, SEVERO GONÇALVES I, et al. Carbohydrates valorization of Quinoa (*Chenopodium quinoa*) stalk in xylooligosaccharides and carotenoids as emergent biomolecules[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 194: 116274.
- [53] VEGAS R, LUQUE S, ALVAREZ J R, et al. Membrane-assisted processing of xylooligosaccharide-containing liquors [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(15): 5 430-5 436.
- [54] MONIZ P, PEREIRA H, DUARTE L C, et al. Hydrothermal production and gel filtration purification of xylooligosaccharides from rice straw[J]. *Industrial Crops and Products*, 2014, 62: 460-465.
- [55] SUN H J, YOSHIDA S, PARK N H, et al. Preparation of (1→4) - β -D-xylooligosaccharides from an acid hydrolysate of cotton-seed xylan: suitability of cotton-seed xylan as a starting material for the preparation of (1→4) - β -D-xylooligosaccharides[J]. *Carbohydrate Research*, 2002, 337(7): 657-661.
- [56] 孙军涛, 肖付刚, 贺梦颖. 基于混合离子交换树脂玉米芯低聚木糖脱盐脱色工艺研究[J]. *食品科技*, 2017, 42(1): 215-218.
- SUN J T, XIAO F G, HE M Y. Process of desalination and decolorization of xylooligosaccharides from corncobs using mixed ion exchange resin[J]. *Food Science and Technology*, 2017, 42(1): 215-218.
- [57] CHOI J H, PARK H, PARK C, et al. Highly efficient recovery of xylobiose from xylooligosaccharides using a simulated moving bed method[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1 465: 143-154.
- [58] 荆丽荣. 酶法提取甜玉米芯中低聚木糖的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2014.
- JING L R. Study on the preparation of xylooligosaccharides from sweet corncobs by enzyme system[D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2014.
- [59] 支佳佳. 棉籽壳低聚木糖的分离纯化及组成分析[D]. 石河子: 石河子大学, 2016.
- ZHI J J. Separation, purification and composition analysis of xylo-oligosaccharides from cottonseed shell[D]. Shihezi: Shihezi University, 2016.
- [60] CHEN M H, BOWMAN M J, COTTA M A, et al. *Miscanthus x giganteus* xylooligosaccharides: purification and fermentation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 140: 96-103.
- [61] LI Y, YU W F, DING Z Y, et al. Equilibrium and kinetic differences of XOS2-XOS7 in xylo-oligosaccharides and their effects on the design of simulated moving bed purification process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 215: 360-367.