

## 水苏糖提取纯化技术研究现状

马璇, 朱建星, 张万忠\*

沈阳化工大学 制药与生物工程学院, 辽宁 110142

**摘要:** 水苏糖是自然界存在的一种低聚糖, 为水溶性膳食纤维, 被誉为“天然超强双歧因子”, 广泛存在于唇形科、豆科和玄参科植物中。目前, 水苏糖在我国美容化妆品及保健品等领域有着广泛的应用, 我国对其提取、分离纯化等方面的研究处于国际领先水平。在搜集大量关于水苏糖研究资料的基础上, 本文对水苏糖提取纯化方法的研究现状做一综述, 为相关的研究提供参考。

**关键词:** 水苏糖; 低聚糖; 提取; 分离纯化

中图分类号: R932

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2018.S.037

## Research Status of Stachyose Extraction and Purification Technology

MA Xuan, ZHU Jian-xing, ZHANG Wan-zhong\*

School of Pharmacy and Bioengineering, Shenyang University of Chemical Technology, Liaoning, 110142, China

**Abstract:** Stachyose was an oligosaccharide, which is a water-soluble dietary fiber. It was known as “natural super bifidus factor” and was widely founded in the family of Labiatae, Leguminosae and Scrophulariaceae. At present, stachyose in China’s beauty cosmetics and health care product had a wide range of applications, our Country’s research on extraction, separation and purification was at the leading international level. On the basis of collecting a lot of research data on stachyose, the current situation of the extraction and purification of stachyose was reviewed and provided reference for the related research.

**Key words:** stachyose; oligosaccharides; extraction; separation and purification

水苏糖 (Stachyose) 属于功能性低聚糖, 分子式为  $C_{24}H_{42}O_{21}$ , 分子结构如图 1 所示, 水苏糖具有甜味弱, 稳定性好, 能量值低, 无还原性的特点, 溶于水, 不溶于乙醇、乙醚等有机溶剂<sup>[1,2]</sup>。低聚糖与其他糖类性质上存在差异, 表 1 列出了低聚糖 (水苏糖和棉子糖) 与其他糖类 (麦芽糖和蔗糖) 的性质。在 19 世纪 80 年代日本科学家就发现地黄、丹参等中药材中含有丰富的水苏糖, 1996 年陈瑞娟教授发现提取水苏糖的原料草石蚕<sup>[3]</sup>。水苏糖可抑制肠道有害菌群的增殖, 改善排便功能, 降低血糖, 促进肠道吸收钙、镁等微量元素, 增强机体免疫力、合成 B 族维生素等多种功能<sup>[4,5]</sup>。自然界存在的多种植物中都含有水苏糖, 在唇形科水苏属植物中含量比较高<sup>[6]</sup>。近年来, 水苏糖的保健作用越来越受到重视, 并在医药、食品、饲料等领域得到广泛的应用, 可以作为肥胖患者和糖尿病人的甜味剂, 用于食品添

加剂、酸性饮料、中药原辅料、功能性食品等。经查阅大量文献, 国内已知的可以从中提取水苏糖的植物有草石蚕、泽兰、地黄、丹参、大豆这些天然植物<sup>[7-10]</sup>。目前, 水苏糖在市场上供不应求, 对其提取纯化方法的研究尚不充分, 因此探索可以提取纯化纯度较高的水苏糖的方法具有重要意义。

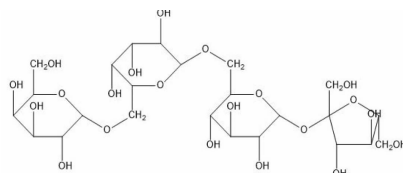


图 1 水苏糖的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of stachyose

## 1 水苏糖的提取纯化技术研究现状

近年来国内有关于水苏糖提取精制及其纯化工艺的研究成果, 以“水苏糖”为关键词的相关专利 1000 余项, 涉及到水苏糖的提取、结晶、生产、制备等方法及其应用, 提取分离高纯度水苏糖现已取得

收稿日期: 2017-10-18 接受日期: 2017-11-28

基金项目: 辽宁省教育厅基金 (L2015436)

\* 通讯作者 Tel: 86-24-89383906; E-mail: lzwz2004@sina.com

表 1 各种糖类的性质比较<sup>[2]</sup>  
Table 1 The properties comparison of various sugars

性质 Nature	低聚糖 Oligosaccharides		二糖 Disacchride	
	水苏糖 Stachyose	棉子糖 Raffinose	麦芽糖 Maltose	蔗糖 Sucrose
溶解度 Solubility (g)	130.00	14.00	108.00	204.00
比甜度 Sweetness	0.22	0.30	0.50	1.00
热量值 Calorie value (kJ/g)	8.00	6.00	13.84	16.40
胃分解情况 Gastric decomposition	不分解	不分解	分解	分解
依赖胰岛素代谢 Dependence on insulin metabolism	否	否	是	是

突破性成果,2016年张金泽<sup>[11]</sup>等申请的“一种水苏糖结晶的制备方法”专利获得授权,该方法制得水苏糖纯度高于99%,可作为标准品,也可以用于制药业<sup>[12]</sup>。

### 1.1 水苏糖的提取方法

从天然植物中提取水苏糖主要是根据相似相容原理,利用对水苏糖溶解度大的溶剂将其从天然植物中提取出来。目前水苏糖的提取方法主要有微生物发酵法、酶解提取法、溶剂提取法、超声波辅助浸提法、微波辅助浸提法等。

#### 1.1.1 微生物发酵法

微生物发酵法是利用微生物生长繁殖选择性消耗糖作为生长源的特点对发酵液进行处理从而使功能性糖类纯度提高。目前微生物发酵提纯技术结合工业色谱分离技术提取的水苏糖纯度达到90%~95%以上,达到国际先进水平。张闪闪<sup>[10]</sup>等利用酵母对大豆浓缩蛋白乳清进行发酵处理制备水苏糖,使其纯度提升到90%,保留率在68%以上。张敏<sup>[13]</sup>等通过酵母发酵大豆浓缩蛋白乳清,得到的提取液中水苏糖纯度达到91%。2017年,李文治<sup>[14]</sup>等人发明了一种制备水苏糖的方法,此方法是采用裂褶菌发酵含水苏糖植物的方法,裂褶菌可优先除去提取液中的单糖和双糖,而后采用超滤膜超滤除去菌丝体和其他杂质,比传统生产步骤简单,水苏糖含量可达到86%~92%。

#### 1.1.2 酶解提取法

酶由活细胞产生,在细胞内外起催化作用的一类蛋白质。酶解提取法是指采用降解酶水解天然植物细胞的细胞壁,从而获得水苏糖的方法。此法反应时间长但反应较温和,纯度高,提取率高,生产成

本低的特点,可以极大的解决水苏糖分离纯化难的问题<sup>[2]</sup>,另外此种方法提取时须综合考虑酶的温度和浓度对提取物的影响。钟先锋<sup>[15]</sup>等人发明了一种从银条中提取高纯度水苏糖的方法,通过复合酶(木瓜蛋白酶和植物复合酶)处理、醇提水沉、透析除蛋白、硅藻土澄清、活性炭脱色、离心浓缩、冷冻干燥等一系列操作制得纯度为95%~99.9%的水苏糖,此法工艺简单,生产成本低、纯度高。盛情情<sup>[16]</sup>等采用响应曲面法探索用纤维素酶法提取米糠阿魏酰低聚糖的最佳工艺条件,结果用最佳提取工艺条件下米糠阿魏酰低聚糖的提取量达到28.48 μmol/g,此种酶解提取法的提取率较高。酶法提取低聚糖近年来在国外报道较多,如Carvalho<sup>[17]</sup>等用木聚糖酶从木聚糖中生产低聚木糖, Van Munster<sup>[18]</sup>等利用黑曲霉几丁质酶生产几丁质寡糖, Babbar<sup>[19]</sup>等利用果胶酶从洋葱皮生产果胶低聚糖。

#### 1.1.3 溶剂提取法

溶剂提取法是从天然植物中提取有效成分最常用的方法,提取水苏糖一般用水或乙醇作为溶剂。用水作为溶剂的提取过程一般都是浸提(水提醇沉)→除杂→脱色→精制→喷雾干燥→低纯度水苏糖。用乙醇作为提取溶剂具有渗透性强、选择性好、浸出率高、减少蛋白质的溶出、加速有效成分释放、提取工艺简便等优点。向志刚<sup>[20]</sup>等对草石蚕水苏糖的乙醇提取方法进行研究,优化出用乙醇-水提取水苏糖的最佳工艺条件,在最佳提取条件下水苏糖的提取率为70.4%,浸出率较高。Zhong Xian-feng<sup>[21]</sup>等利用响应面优化法,在60℃,乙醇浓度为60%的条件下得到浓度为47%的水苏糖,此法效率高,提取速度快。郭建华<sup>[22]</sup>等利用20%的乙醇闪

式提取法提取鲜地黄中梓醇和水苏糖,对于易受酶和温度影响的水苏糖是一种高效、快速的提取方法,最大限度的避免该种成分被破坏,提取率高达90%。华宁<sup>[23]</sup>等人发明了一种水苏糖的制备方法,将草石蚕鲜料加入酸水浸提、筛网过滤、树脂脱色、浓缩干燥,得白色水苏糖产品,本法水苏糖提取率达99%,纯度达70%以上。陈燕<sup>[24]</sup>等对银条水苏糖提取条件进行研究,利用响应曲面法优化水苏糖的最佳提取工艺,在最佳提取工艺条件下,银条水苏糖提取率为46.89%。

#### 1.1.4 超声波辅助浸提法

超声波辅助浸提法是应用超声波强化提取植物中的有效成分,是物理破碎过程,影响超声提取的因素主要有超声频率、超声时间、超声温度、溶剂的使用。该方法提取速度快,杂质少,王启为<sup>[25]</sup>等以无水乙醇为溶剂采用单因素和正交试验确定超声波法

提取草石蚕中水苏糖的最佳提取工艺,超声处理草石蚕浸出液后加入石灰乳、通入CO<sub>2</sub>气体使其呈中性,减压过滤,除去浸出液中的果胶、蛋白质、有机酸杂质,在最佳工艺条件下水苏糖的得率为59.45%,提取率较高。

#### 1.1.5 微波辅助浸提法

微波辅助浸提法是近年来利用微波进行物质萃取的一种新型技术,影响微波提取的因素主要有微波功率、提取时间、提取温度及溶剂的使用,该技术通常作为辅助措施用于天然产物的水提、醇提。微波辅助提取水苏糖的文献较少,仅王章存<sup>[26]</sup>等利用微波法提取大豆低聚糖,结果表明在相同流速和相同温度条件下,微波法所得低聚糖的脱盐效果优于传统方法。

表2对上述五种水苏糖的提取方法进行了比较。

表2 各种提取方法的比较

Table 2 comparison of various extraction methods

提取方法 Extraction method	优点 Advantage	局限性 Limitation	成本 Cost	提取率 Extraction rate
微生物发酵法 Microbial fermentation	绿色无污染,条件温和	发酵起始糖度低,发酵条件未得到进一步优化	低	高
酶解提取法 Enzymatic extraction	条件温和,专一性强	产品纯度低,必须严格控制酶反应条件,对试验设备要求高	低	高
溶剂提取法 Solvent extraction method	操作简便,渗透性强,选择性好,浸出率高	耗时长,回收率低	较低	低
超声波辅助提取法 Ultrasonic assisted extraction	操作简便,提取速度快,提取液杂质少	超声时间不易控制	较高	较高
微波辅助提取法 Microwave-assisted extraction	短时、高效、节能	不适用于热敏性,富含树脂或橡胶的天然产物,要求物料具有良好的吸水性	高	较高

## 1.2 水苏糖的纯化方法

水苏糖经过以上方法提取后往往含有大量的杂质,因此对用以上方法提取的粗提物进行分离纯化具有重要的意义。目前水苏糖的纯化方法主要色谱分离法、膜分离法、树脂分离法等。

### 1.2.1 色谱分离法

色谱分离法又称为层析法,按固定相性态分为纸色谱法、薄层色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法等。其原理是基于样品组分在固定相与流动相之间发生的作用不同,使溶于流动相中的不同组分经过固定相时滞留时间导致组分流序不同,从而达到纯化的目的。色谱纯化技术应用范围广,也是目前为止发展最为完备的分离技术之一。从天然植物中纯化水苏糖虽然工艺简单,但存在纯化难、脱色

难等问题,目前一般采用离子交换树脂、活性炭脱色等方法,为了解决从草石蚕中提取水苏糖脱色难的问题,陈德经<sup>[4]</sup>等对新鲜原料采用直接打浆法,开水浸烫,微波处理,提取后石灰澄清,磷酸中和,然后经臭氧与柱层析脱色等一系列的程序,使其脱色率可达99.4%。高效液相色谱法是从天然植物中提取分离活性成分的非常重要的分离分析技术,现阶段确定适合水苏糖得到高效分离的固定相和流动相,优化分离工艺技术条件,可以有效提高产品中水苏糖的纯度<sup>[6]</sup>。

### 1.2.2 膜分离法

膜分离技术作为一项新兴的高效分离技术,利用选择透过性薄膜,经过外力的推动,将混合物进行分离、纯化、浓缩的一种分离方法,分离过程中无相

变化,常温下操作,微滤与超滤现阶段发展最快,应用最成熟。2016年陈传云<sup>[27]</sup>等人发明了一种草石蚕中水苏糖的膜提取工艺,通过微波直接处理草石蚕原料抑制色素生成,并通过石灰澄清、超滤膜浓缩和有机脱色膜脱色等工艺提取水苏糖,提高了纯度和效率,降低了生产成本。薛艳芳<sup>[28]</sup>研究用超滤方式分离大豆乳清低聚糖并优化出最佳的超滤方法。

### 1.2.3 树脂分离法

最常用的分离水苏糖的树脂有离子交换树脂和

大孔吸附树脂。大孔树脂具有良好的选择性、吸附量大,耐污染,容易洗脱。文献记载采用阴阳离子交换树脂联用进行大豆低聚糖脱色脱盐处理,发现阴离子交换树脂脱色率较高,阳离子交换树脂脱盐率较高,因两者联用可达到较好的富集纯化效果<sup>[28]</sup>。姚红<sup>[29]</sup>等用6种树脂对水苏糖提取液进行脱色研究,确定了水苏糖提取液的最佳脱色条件。

表3对上述三种水苏糖的纯化方法进行了比较。

表3 各种纯化方法的比较

Table 3 comparison of various purification methods

纯化方法 Purification	优点 Advantage	局限性 Limitation	成本 Cost	纯化效果 Purification effect
柱色谱分离法 Column chromatography	操作简便,分离速度快,效率高,检测灵敏度高	产量有限,处理样品能力低	高	最好
膜分离法 Membrane separation method	工艺简便可在常温下操作,高效,节能,污染小,分离效率高	产品纯度低且存在膜污染问题,膜更换困难	较高	不理想
树脂分离法 Resin separation method	吸附容量高,机械强度高,交换速度快	操作复杂,吸附效果易受流速和溶质浓度的影响	低	较好

## 2 水苏糖的分析检测方法

目前从草石蚕中提取水苏糖的分析检测方法主要有薄层层析法(TLC)和高效液相色谱法(HPLC),高效液相色谱法测水苏糖含量时,定量方法有面积归一化法和外标法<sup>[30,31]</sup>。宋娟娜<sup>[32]</sup>等用HPLC-ELSD(高效液相色谱-蒸发光散射检测)法测定酸羊奶中水苏糖含量。查圣华<sup>[33]</sup>等用高效液相色谱法测定益生元冲剂中水苏糖的含量,该方法适用于水苏糖的质量控制。姚红<sup>[31]</sup>等采用薄层层析法对草石蚕块茎中水苏糖进行定性分析,用高效液相色谱-示差折光检测法进行定量检测。杨宪<sup>[34]</sup>等通过优化色谱条件,利用高效液相色谱法测定宝塔菜中水苏糖的含量,此法灵敏度高,重现性和回收率好,而且简便、快速、准确。

## 3 水苏糖的发展前景

水苏糖来源于天然植物,具有纯天然、绿色无污染、安全的特点,应用范围十分广泛,市场需求量大。近年来,以水苏糖为代表的膳食纤维类产品逐渐受到消费者的青睐,随着消费者对水苏糖认知度的逐渐提高,国内生产水苏糖的企业也越来越多,作为天然膳食纤维备受瞩目。目前,国内规模化生产水苏糖的企业不多,作为一种具有重要保健功能的低聚

糖其在开发利用方面尚处于初级阶段,相信随着人们保健意识的不断提高和科技水平的迅猛发展水苏糖的应用范围将会不断拓展,必将对中国食品工业的创新注入新的活力,发展前景十分广阔。

### 参考文献

- 1 Ren HQ(任宏强). Stachyose[J]. *Fi Spe Chem*(精细与专用化学品),2003,14:15-17.
- 2 Huang WZ(黄伟志), et al. A brief introduction to the production,function and application of stachyose[J/OL]. *Food Sci Technol*(食品工业科技),2017,15(2):1-10.
- 3 Wang LF(王连芬). Research and development to force, stachyose turned "gold single product"[J]. *Chin Med News*(中国医药报),2017,1:12.
- 4 Chen DJ(陈德经), et al. Study on decolorization of stachyose in *Stachys sieboldii* Miq[J]. *Food Sci*(食品科学),2009,30:60-63.
- 5 Xu BC(徐宝财), et al. Preparation,function and application of stachyose[J]. *J Beijing Technol Busi Univ:Nat Sci*(北京工商大学学报:自科版),2011,29(1):1-5.
- 6 Gao HJ(高泓娟). High purity extraction and separation technology to achieve a breakthrough[J]. *Agri Pro:Innovation*(农产品加工:创新版),2011,9:22.
- 7 Ye CH(叶春华), et al. Study on the extraction of stachyose from *Stachys sieboldii* Miq[J]. *Food Res Dev*(食品研究与开发),2011,32:115-116.

- 8 Lei JY(雷金艳), *et al.* Research progress of stachyose in *Rehmannia*[J]. *Med Re*(医学综述), 2010, 16:935-937.
- 9 Zheng YF(郑云枫), *et al.* Dynamic changes of stachyose in different parts of *Salvia miltiorrhiza* during growing season [J]. *J Nanjing Uni Tra Chin Medi*(南京中医药大学学报), 2014, 30:573-575.
- 10 Zhang SS(张闪闪), *et al.* Preparation of stachyose fermentation conditions by soybean protein concentrate[J]. *Soyb Sci*(大豆科学), 2008, 27:137-140.
- 11 Zhang JZ(张金泽). A preparation method of stachyose crystal(一种水苏糖结晶的制备方法):CN103265583A[P]. 2016-01-13.
- 12 Gao HJ(高泓娟). China's own research and development of stachyose standards are expected to be available[N]. *Chin Food News*(中国食品报), 2016, 3:16.
- 13 Zhang M(张敏), *et al.* Optimization of straw sugar production by microbial fermentation[J]. *Food Ferm Indus*(食品与发酵工业), 2011, 3(19):99-103.
- 14 Li WZ(李文治). A method for preparing stachyose(一种制备水苏糖的方法):CN106636250A[P]. 2017-03-09.
- 15 Zhong XF(钟先锋). A method for extracting high purity stachyose from *Glehnia Radix*(一种从银条中提取高纯度水苏糖的方法):CN106496287A[P]. 2016-09-19.
- 16 Sheng QQ(盛情情), *et al.* Cellulose enzyme extraction and its antioxidant activity of rice bran ferulyl oligosaccharides [J/OL]. *Food Ferm Indus*(食品与发酵工业), 2013, 39:197-203.
- 17 Carvalho EA, *et al.* Thermoresistant xylanases from *Trichoderma stromaticum*; application in bread making and manufacturing xylo-oligosaccharide [J]. *Food Chem*(食品化学), 2017, 221:1499-1506.
- 18 Van Muster JM, *et al.* Kinetic characterization of *Aspergillus niger* chitinase Cfc I using a HPAEC-PAD method for native chitin oligosaccharides[J]. *Carbo Res*(碳水化合物研究), 2015, 407:73-78.
- 19 Babbar N, *et al.* Enzymatic production of pectic oligosaccharides from onion skins [J]. *Carbo Poly*(碳水化合物聚合物), 2016, 146:245-252.
- 20 Xiang ZG(向志刚), *et al.* Study on ethanol extraction method of *Stachys sieboldii* Miq [J]. *J Tra Chin Veter Med*(中兽医医药杂志), 2014, 4:43-44.
- 21 Zhong XF, *et al.* Optimization of extracting stachyose from *Stachys floridana* Schuttl. ex Benth by response surface methodology [J]. *Food Sci Technol*(食品科学技术), 2013, 50:942-949.
- 22 Guo JH(郭建华), *et al.* Optimization of flash extraction process of catalpol and stachyose in *rehmannia* [J]. *Chi J Exp Tradit Med Form*(中国实验方剂学杂志), 2012, 18(11):13-16.
- 23 Hua N(华宁). A method for the preparation of stachyose(一种水苏糖的制备方法):CN106632527A[P]. 2016-12-19.
- 24 Chen Y(陈燕), *et al.* Study on extraction conditions of *Glehnia Radix* [J]. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2011, 23:12-130.
- 25 Wang QW(王启为), *et al.* Extraction of stachyose from *Glehnia Radix* by ultrasonic method [J]. *Petr Indus Appli*(石油化工应用), 2014, 33(6):97-99.
- 26 Wang ZC(王章存), *et al.* Study on extraction of soybean oligosaccharides by microwave [J]. *Chin Agric Science Bull*(中国农学通报), 2006, 6:102-104.
- 27 Chen CY(陈传云). Extraction technology of stachyose in *Glehnia Radix*(一种草石蚕中水苏糖膜提取工艺):CN106543238A[P]. 2016-09-23.
- 28 Xue YF(薛艳芳). Study on extraction and purification of soybean whey oligosaccharides by ultrafiltration [D]. Harbin: Northeast Agricultural University(东北农业大学). 2014, 12:211-215.
- 29 Yao H(姚红), *et al.* Screening of stachyose decolorizing resin and its process optimization [J]. *Food Sci Technol*(食品工业科技), 2011, 49:224-227.
- 30 Lin J(林静), *et al.* Application of high performance liquid chromatography in quality control of stachyose [J]. *Food Sci Technol*(食品科技), 2012, 37:262-265.
- 31 Yao H(姚红), *et al.* Study on detection technology of *Glehnia Radix* [J]. *World Sci-Tech Res Dev*(世界科技研究与发展), 2011, 33:284-286.
- 32 Song JN(宋娟娜), *et al.* Determination of stachyose in acid goat milk by HPLC-ELSD method [J]. *J Shanxi Univ Sci: Nat Sci*(陕西科技大学学报:自科版), 2012, 30(2):25-27.
- 33 Cha SH(查圣华), *et al.* Study on the methodology of determination of stachyose in Yishengyuan Granules by HPLC [J]. *Food Sci Technol*(食品科技), 2011, 36:278-282.
- 34 Yang X(杨宪), *et al.* Determination of stachyose in *Glehnia Radix* by high performance liquid chromatography [J]. *Las J*(激光杂志), 2015, 36(4):49-51.