



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101857614 B

(45) 授权公告日 2012.06.06

(21) 申请号 201010194055.2

(22) 申请日 2010.06.03

(73) 专利权人 暨南大学

地址 510632 广东省广州市黄埔大道西 601 号

(72) 发明人 张广文 张俊杰 欧仕益 李爱军

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有限公司 44245

代理人 裘晖 陈燕娴

(51) Int. Cl.

C07H 15/10 (2006.01)

C07H 1/08 (2006.01)

A23L 1/275 (2006.01)

A61K 8/92 (2006.01)

A61K 8/60 (2006.01)

A61K 47/26 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

(56) 对比文件

欧仕益等. 米团花色素的提取及其在油炸方便面中的应用.《食品与机械》.2009,第25卷(第

6期),87-89,166.

黄才欢等.米团花色素的提取及其稳定性研究.《中药材》.2004,第27卷(第4期),243-246.

欧仕益等.米团花色素的毒理学研究.《食品与机械》.2007,第23卷(第4期),112-114.

审查员 李士坤

权利要求书 1 页 说明书 4 页

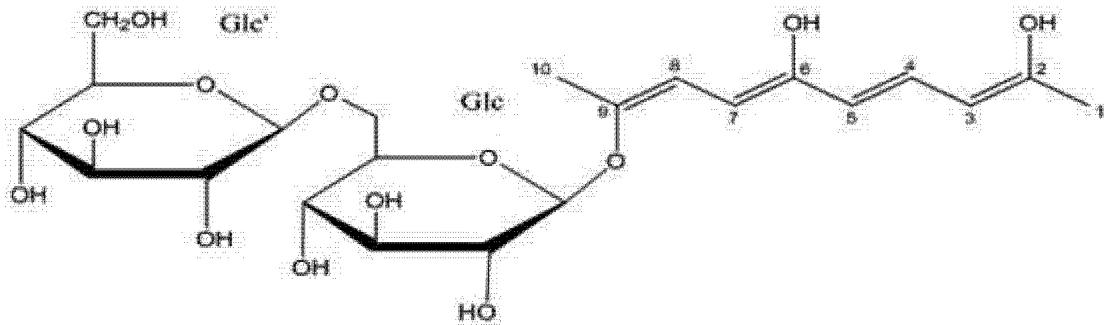
(54) 发明名称

米团花苷 A 及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种米团花苷 A 及其制备方法与应用。该米团花苷 A 的名称为 9-O- $\{\beta\text{-D-吡喃葡萄糖基}(1 \rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-吡喃葡萄糖基}\}$ -2,4,6,8-癸四烯-2,6-二醇,是一种黄色素。本发明通过对米团花进行浸提、提取和纯化,得到本发明所述的米团花苷 A。米团花苷 A 无毒,安全,是食用色素家族中的一个新成员,丰富了食用色素的种类,其能广泛应用于食品领域、药品领域或化妆品领域。

1. 一种米团花苷 A, 其特征在于: 所述米团花苷 A 的系统命名为 9-O- $\{\beta$ -d- 吡喃葡萄糖基 (1  $\rightarrow$  6)- $\beta$ -d- 吡喃葡萄糖基}-2, 4, 6, 8- 癸四烯-2, 6- 二醇, 其化学结构式如式 I 所示:



(式 I)。

2. 权利要求 1 所述米团花苷 A 的制备方法, 其特征在于包含以下步骤:

(1) 提取: 用体积百分比为 40 ~ 80% 的乙醇水溶液对干燥至恒重的米团花粉末进行浸提, 料液比为质量体积比 1:10, 然后将浸提液浓缩至膏状, 得到乙醇提取物;

(2) 分离:

①醇沉去多糖: 将乙醇提取物浓缩至无醇味, 加入无水乙醇, 搅拌使其充分溶解, 过滤, 再将滤液浓缩后用去离子水溶解;

②乙酸乙酯萃取去脂溶性成分: 用等体积乙酸乙酯萃取步骤①得到的最终溶液, 取水层;

③纯化: 将步骤②得到的水层溶液通过大孔树脂 AB-8 柱, 然后用体积百分比 0%、10%、20%、30%、40%、50%、60% 的乙醇水溶液从低浓度到高浓度进行梯度洗脱, 收集体积百分比为 30% 和体积百分比为 40% 的乙醇洗脱液, 用正相硅胶和反相硅胶薄层层析检测, 合并黄色部分, 减压回收乙醇, 得米团花苷 A 粗品; 粗品用乙醇溶解后再经  $C_{18}$  反相柱层析, 以乙醇水梯度洗脱, 收集在 431nm 处吸收峰最强的成分, 得到米团花苷 A 纯品。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)中所述的乙醇水溶液的浓度为体积百分比为 60%。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)中所述浸提的条件为在室温下浸提 3 次, 每次 12 h, 每隔 2 h 搅拌一次, 合并 3 次提取液。

5. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)中所述浓缩的方式为减压浓缩。

6. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于: 步骤(2)①中所述无水乙醇的用量为相当于所述乙醇提取物的 4 倍体积。

7. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于: 步骤(2)②中所述萃取的次数至少为 3 次。

8. 权利要求 1 所述的米团花苷 A 作为黄色素在食品领域、药品领域或化妆品领域中的应用。

## 米团花苷 A 及其制备方法与应用

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种糖苷类化合物,特别涉及一种米团花苷 A(Canumide A) 及其制备方法与应用。

## 背景技术

[0002] 米团花 (*Leucosceptrum canum*, Smith) 是我国西南山区的一种多年生灌木或乔木,一些山区的居民自古以来就用其花浸提色素染色面制品。食用、饲用历史和我们的毒理学研究表明其具有很高的安全性。目前,人们已经从米团花的地上部分分离纯化出 16 种化合物单体,但未见色素成分的报道。同时,米团花作为一种药用植物,其黄色素作为一种安全的天然色素,对米团花中化学成分进行分离纯化和结构鉴定是很有必要的,但目前还未见有分离纯化米团花花中黄色成分的报道。

## 发明内容

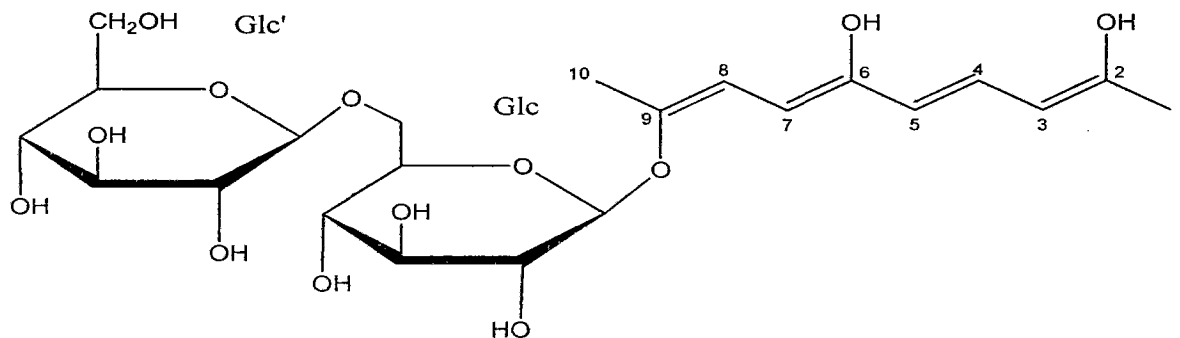
[0003] 本发明的首要目的在于克服现有技术的缺点与不足,提供一种米团花苷 A。

[0004] 本发明的另一目的在于提供所述米团花苷 A 的制备方法。

[0005] 本发明的再一目的在于提供所述米团花苷 A 的应用。

[0006] 本发明的目的通过下述技术方案实现:一种米团花苷 A,系统命名为 9-O- $\{\beta$ -D-吡喃葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基}-2,4,6,8-癸四烯-2,6-二醇,其化学结构式如式 I 所示:

[0007]



[0008] (式 I)

[0009] 所述米团花苷 A 为红褐色无定型粉末(甲醇),熔点为 208~210℃,可溶于甲醇、乙醇和水,溶液呈黄色,紫外光谱(体积百分比 40% 甲醇)  $\lambda$  (max):431nm(sh)、455nm(sh)。分子式为  $C_{22}H_{34}O_{13}$ ;电喷雾离子质谱(ESIMS):506[M]<sup>+</sup>,994[2M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>。红外光谱(KBr)  $\nu_{max}$ (cm<sup>-1</sup>):3423(OH),2923(甲基),1691,1673(共轭双键)1074(苷键);

[0010] 所述米团花苷 A 的制备方法,包含以下步骤:

[0011] (1) 提取:用体积百分比为 40~80% 的乙醇水溶液对干燥至恒重的米团花粉末进行浸提,料液比为 1:10(g/ml),然后将浸提液浓缩至膏状,得到乙醇提取物;

[0012] (2) 分离:

[0013] ①醇沉去多糖：将乙醇提取物浓缩至无醇味，加入无水乙醇，搅拌使其充分溶解，过滤，再将滤液浓缩后用去离子水溶解；

[0014] ②乙酸乙酯萃取去脂溶性成分：用等体积乙酸乙酯萃取步骤①得到的最终溶液，取水层；

[0015] ③纯化：将步骤②得到的水层溶液通过大孔树脂 AB-8 柱，然后用 0%、10%、20%、30%、40%、50%、60% 的乙醇水溶液 (V/V) 从低浓度到高浓度进行梯度洗脱，收集体积百分为 30% 和体积百分为 40% 的乙醇洗脱液，用正相硅胶和反相硅胶薄层层析检测，合并黄色的部分，减压回收乙醇，得米团花苷 A (Canumide A) 粗品；粗品用乙醇溶解后再经 C18 反相柱层析，以乙醇水梯度洗脱，收集在 431nm 处吸收峰最强的成分，得黄色素米团花苷 A (Canumide A) 纯品。

[0016] 步骤 (1) 中所述的乙醇水溶液优选浓度为体积百分比为 60% 的乙醇水溶液；

[0017] 步骤 (1) 中所述浸提的条件优选为在室温下浸提 3 次，每次 12h，每隔 2h 搅拌一次，合并 3 次提取液；

[0018] 步骤 (1) 中所述浓缩的方式优选为减压浓缩；

[0019] 步骤 (2) ①中所述无水乙醇的用量优选为相当于所述乙醇提取物的 4 倍体积；

[0020] 步骤 (2) ②中所述乙酸乙酯的用量优选为与所述步骤①得到的最终溶液相等体积；

[0021] 步骤 (2) ②中所述萃取的次数优选为至少 3 次；

[0022] 所述米团花苷 A 应用于食品领域、药品领域或化妆品领域。

[0023] 本发明相对于现有技术具有如下的优点及效果：本发明首次从米团花中分离到米团花苷 A，为黄色素成分。米团花苷 A 无毒，安全，是食用色素家族中的一个新成员，丰富了食用色素的种类，其能广泛应用于食品领域、药品领域或化妆品领域。

## 具体实施方式

[0024] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述，但本发明的实施方式不限于此。

[0025] 实施例 1

[0026] (1) 制备米团花苷 A

[0027] 1) 提取：将 2.5kg 干燥至恒重的米团花粉末 (40 目) 放入 40L 密闭容器中，再加入 60% 乙醇水溶液 (v/v)，料液比 1 : 10 (g/ml)，在室温下浸提，每隔 2h 搅拌一次，浸提 12h 后滤出浸提液，减压浓缩回收乙醇，得到乙醇提取物 (米团花总黄色素提取物) 382.3g。

[0028] 2) 分离：

[0029] ①醇沉去多糖：将乙醇提取物溶于 1500mL 无水乙醇，搅拌 1h，过滤，滤液经减压浓缩回收乙醇后，浓缩产物用 1000mL 去离子水溶解；

[0030] ②乙酸乙酯萃取去脂溶性成分：将步骤①得到的最终溶液移入 2L 分液漏斗中，用等体积乙酸乙酯萃取 3 次，取水层浓缩，得水溶组分 136.5g；

[0031] ③纯化：将水溶组分以适量去离子水溶解后，通过 AB-8 大孔树脂柱，用 0%、10%、20%、30%、40%、50%、60% 的乙醇水溶液 (V/V) 从低浓度到浓度进行梯度洗脱，收集 30% 和 40% 的乙醇洗脱液，用正相硅胶和反相硅胶薄层层析检测，合并黄色部分，减压浓缩，得粗品 35.6g，粗品用乙醇溶解后再经 C18 反相柱层析，以乙醇水梯度洗脱，收集在 431nm 处吸

收峰最强的成分,得黄色素米团花苷 A(Canumide A) 纯品 0.8g。

[0032] ④检测:米团花苷 A(CanumideA) 为红褐色无定型粉末(甲醇),熔点为 208 ~ 210 °C,可溶于甲醇、乙醇和水,溶液呈黄色,紫外光谱(40% (V/V) 甲醇)  $\lambda$  (max): 431nm(sh)、455nm(sh)。分子式为:  $C_{22}H_{34}O_{13}$ ; 电喷雾离子质谱(ESIMS): 506[M]<sup>+</sup>, 994[2M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>。红外光谱(KBr)  $\nu_{max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3423(OH), 2923(甲基), 1691, 1673(共轭双键) 1074(苷键)。<sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C 核磁共振数据见表 1。

[0033] 表 1 米团花苷 A(CanumideA) 的 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C 核磁共振数据

[0034]

苷元部分			糖部分		
碳原子序号	碳化学位移	氢化学位移	碳原子序号	碳化学位移	氢化学位移
1	12.67(q)	1.94 (s)	<b>Glc</b> 1	96.32(d)	6.44(1H, d, $J=7.9$ Hz)
2	137.37(s)		2	74.14(d)	4.22 (m)
3	136.26(d)	6.56 (m)	3	78.36(d)	4.28 (m)
4	132.28(d)	6.93 (dd, $J=8.04$ , 2.66)	4	71.46(d)	4.17 (m)
5	144.69(d)	6.61 (m)	5	78.40(d)	3.87 (m)
6	126.39(s)		6	69.50(t)	4.76 (d, $J=9.9$ Hz), 4.35 (m)
7	124.19(d)	6.63 (m)	<b>Glc'</b> 1	105.28(d)	5.01 (d, $J=7.74$ Hz)
8	140.42(d)	7.62 (d, $J=9.83$ )	2	75.14(d)	4.02(t, $J=8.2$ )
9	167.30(d)		3	77.87(d)	4.16 (m)
10	12.94(q)	2.05 (s)	4	70.80(d)	4.39 (m)
			5	78.40(d)	3.87 (m)
			6	62.57(t)	4.45 (m), 4.32 (m)

[0035] 注:Glc:吡喃葡萄糖基 (glucopyranosyl); J 值:耦合常数

[0036] (2) 米团花苷 A 的应用：

[0037] A、用于生产方便面：添加所制备的米团花苷 A，每千克面中添加米团花苷 A1 ~ 3mg，得到的方便面面体呈现出鲜艳黄色。

[0038] B、用于生产饮料：添加所制备的米团花苷 A，每千克饮料中添加米团花苷 A1 ~ 3mg，得到的饮料呈现淡黄色。将其添加于酸性饮料、富含电解质饮料（如运动型饮料）、奶饮料中，在货架期颜色保持不变，不产生任何沉淀现象。

[0039] C、用于护肤品：

[0040] 防晒霜配方，其原料用量（按重量%计）为：

[0041] 乙酰化羊毛脂 0.5 ~ 0.80%

[0042] 乙氧基化羊毛酯 2.0 ~ 4.70%

[0043] 棕榈酸异丙酯 1.8 ~ 5.00%

[0044] 硬脂酸 1.5 ~ 5.5%

[0045] 单硬酯酸甘油酯 6.00%

[0046] 硅油 1.00%

[0047] 硅酸镁铝 1.60%

[0048] 甲基纤维素 4.90%

[0049] 苯甲酸钠 0.1%

[0050] 香精（适量）

[0051] 加纯水至 100%；

[0052] 然后每千克防晒霜添加米团花苷 A 0.3 ~ 1mg，防晒霜呈现黄色，长期涂抹无不良反应。

[0053] D、用于医药领域：生产药物的片剂、糖衣、胶囊或口服液，添加米团花苷 A，添加量为 0.3 ~ 3mg/kg，产品呈淡黄色。

[0054] 上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。