



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103193750 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 31

(21) 申请号 201310148629. 6

(22) 申请日 2013. 04. 26

(73) 专利权人 北京农学院

地址 102206 北京市昌平区回龙观镇北农路  
7号

(72) 发明人 仝其根 李瑞红 苏亮 姜怀玺

(74) 专利代理机构 北京市合德专利事务所  
11244

代理人 王文会 刘榜美

(56) 对比文件

CN 101250104 A, 2008. 08. 27, 说明书第 3-4  
页.

袁经权. 八角茴香黄酮苷成分研究. 《2010  
年中国药学会暨第十届中国药师周论文集》. 2010, 第 2-3 页.

审查员 冯媛

(51) Int. Cl.

C07D 311/40(2006. 01)

C07D 311/30(2006. 01)

C07C 62/32(2006. 01)

C07C 51/47(2006. 01)

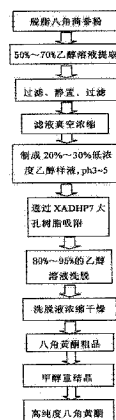
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用大孔树脂 XAD7HP 联合分离制备莽草酸和八角黄酮的方法

(57) 摘要

一种利用大孔树脂 XAD7HP 联合分离制备莽草酸和八角黄酮的方法,其步骤为:将脱脂八角茴香粉加入到提取器中,按一定的液料比加入乙醇溶液,在一定温度下提取,使之充分溶解在乙醇溶液中得到提取液;将提取液减压蒸馏浓缩回收乙醇,再利用乙醇或水调节浓缩液中乙醇浓度为体积百分比 20% ~ 30%;利用盐酸调节溶液的 pH 值为酸性,过滤除去不溶物后得到上柱液,以一定流速通过 XAD7HP 大孔树脂柱吸附,收集流出液,减压蒸馏除去大部分乙醇和水后,干燥得莽草酸粗品;再用中性的水冲洗大孔树脂柱,去除非吸附物后,再用体积百分比 80% ~ 95% 乙醇溶液洗脱大孔树脂柱上的黄酮,收集洗脱液,减压蒸馏除去乙醇和部分水后,干燥得八角黄酮产品。



1. 一种利用大孔树脂 XAD7HP 联合分离制备莽草酸和八角黄酮的方法,其特征在于:利用提取八角精油后的脱脂八角茴香粉来提取和分离制备莽草酸和八角黄酮,将脱脂八角茴香粉加入到提取器中,按一定的液料比加入乙醇溶液,在一定温度下提取,使之充分溶解在乙醇溶液中得到提取液;将提取液减压蒸馏浓缩回收乙醇,再利用乙醇或水调节浓缩液中乙醇浓度为体积百分比 20%~30%;利用盐酸调节溶液的 pH 值为酸性,静置 2~12 小时,过滤除去不溶物后得到上柱液,以一定流速通过 XAD7HP 大孔树脂柱吸附黄酮,收集流出液,减压蒸馏除去大部分乙醇和水后,干燥得莽草酸粗品;再用中性的水冲洗大孔树脂柱,去除非吸附物后,再用体积百分比 80%~95% 乙醇溶液洗脱大孔树脂柱上的黄酮,收集洗脱液,减压蒸馏除去乙醇和部分水后,干燥得八角黄酮产品。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,所述提取液的乙醇溶液浓度为体积百分比 50%-70%。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,按液料比为 10~25 倍的量加入乙醇溶液。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,所述提取温度为 50-80℃。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,继续对莽草酸粗品和八角黄酮粗品进行重结晶。

## 一种利用大孔树脂 XAD7HP 联合分离制备莽草酸和八角黄酮的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于农产品加工领域,主要是一种以脱脂后的八角茴香粉为原料,提取分离八角黄酮的方法,这将提高八角茴香 20 ~ 30 的利用率。

### 背景技术

[0002] 八角茴香是最常见的天然调味料之一,是一种“药食同源”的果实。八角茴香含有挥发性油 5%~12%,含有莽草酸在 5%~10%,含有八角黄酮 8 ~ 14%。由于八角黄酮类物质与莽草酸混合在一起,很难分离得到纯度较高的八角黄酮类物质,所以对于八角黄酮的工业化生产方法在国内外还没有先例。

[0003] 八角果实中含有多种黄酮类化合物,包括黄酮类、黄酮醇类、橙酮类等类型的黄酮物质。黄酮类化合物是植物界分布较广泛的一大类天然酚类化合物,由于该类化合物具有多样的生物活性,且毒性较低,因此一直受到国内外研究者的广泛重视。曾有研究者对八角黄酮苷的成分进行研究,从八角茴香乙醇提取物中分离鉴定了 7 种黄酮苷成分,分别为异槲皮苷,槲皮素-3'-O-甲基- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷,槲皮素-3-O- $\alpha$ -L-阿拉伯糖苷,槲皮素-3-O-D-木糖苷,桉柳素 3-O-橙皮糖苷,4-甲氧基芦丁,异鼠李素-3-O-芸香糖苷。

[0004] 本发明是以脱去八角茴香油的脱脂八角粉为原料,从中提取分离高纯度的八角黄酮的简单有效的方法。

### 发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题是提供一种从脱脂八角茴香粉中提取分离八角黄酮的方法,为解决上述技术问题,本发明采取下列技术方案:

[0006] (1) 将利用水蒸汽蒸馏、溶剂提取法或超临界提取法提取八角茴香油后的脱脂八角茴香粉做为原料,将脱脂八角茴香粉加入到提取器中,按液料比为 10 ~ 25 倍的量加入体积百分比 50%-70% 乙醇溶液,在保持温度为 50℃ ~ 80℃ 下提取,使之充分溶解在乙醇溶液中得到提取液;(2) 提取液减压蒸馏浓缩回收乙醇,再利用乙醇或水调节浓缩液中乙醇浓度在较低的范围,静置并过滤除去不溶物;(3) 调节上述溶液的 PH 值,以一定流速通过大孔树脂柱吸附黄酮,收集流出液,减压蒸馏除去大部分乙醇和水后,干燥得莽草酸粗品;再用中性的水冲洗大孔树脂柱,去除非吸附物后,再用高浓度的乙醇溶液洗脱大孔树脂柱上的黄酮物质,收集洗脱液,减压蒸馏除去乙醇和部分水后,干燥得八角黄酮。

[0007] 进一步的,上述(2)中所述的浓缩液中乙醇浓度应在 20%~30% 之间,其密度范围在 0.973~0.965g/ml,并用盐酸调节 PH 为 3 ~ 5 的弱酸性溶液,这种溶液做为上柱液。

[0008] 进一步的,上述(3)中所述大孔树脂为 XAD7HP 树脂。

[0009] 进一步的,上述(3)中所述的“高浓度的乙醇溶液”其浓度为 80%~95%,用以洗脱大孔树脂 XAD7HP 上吸附的八角黄酮,收集洗脱液,减压蒸馏除去大部分的乙醇和水后,干燥得八角黄酮。

[0010] 本申请人研究发现,具有中等极性的大孔吸附树脂 XADHP7 只对八角黄酮有良好的吸附力,而对莽草酸几乎不吸附,因而达到分别分离制备莽草酸和八角黄酮的目的。

#### 附图说明

[0011] 图 1 莽草酸、八角黄酮提取分离流程图。

#### 具体实施方式

[0012] 本发明的实现步骤如下:

[0013] 将利用正己烷或石油醚或超临界提取等方法提取茴香油后的脱脂八角茴香粉加入到提取器中,按 15:1-25:1 的液料比加入 55%-65% 的乙醇溶液,在 60℃~80℃ 的温度下,提取 120~360min,过滤得到提取液,减压浓缩至原体积的 1/5,再加入乙醇或水将浓缩液中乙醇的浓度调节到 20%~30%,这时其密度为 0.965~0.973。调节上述浓缩液的 PH 值为 3~5,静置后过滤,滤液在 40℃~50℃ 条件下以较低的速度通过 XAD7HP 大孔树脂柱,收集流出液,减压蒸馏除去大部分乙醇和水后,干燥得莽草酸粗品;然后用水冲洗树脂柱,再用 80%~95% 乙醇溶液洗脱大孔树脂所吸附的八角黄酮,收集洗脱液,减压蒸馏回收乙醇,干燥得八角黄酮粗品。

[0014] 下面将结合实施例对本发明的实质性内容进行进一步的详细描述。

[0015] 实例 1:将利用正己烷提取茴香油后的脱脂八角茴香粉 2000 克加入到 20 升提取器中,加入 12 升 70% 乙醇,80℃ 提取 120min,抽滤,收集滤液,再分别用 7 升 70% 乙醇按上述的条件提取 2 次,将滤液合并,滤液经减压蒸馏回收溶剂,浓缩至体积为原体积的 1/10 后,利用乙醇或水将浓缩液中的乙醇浓度调节到乙醇含量为 30% (W/V),然后用盐酸调节 PH 值 3.0,静置 3 小时后过滤得到上柱液,将上柱液通过 XAD7HP 大孔树脂柱,收集流出液,经浓缩后再进行冷冻干燥得到莽草酸制品 141.06g,莽草酸的纯度为 78.4%;用中性水冲洗树脂柱,再用 80% 乙醇溶液洗脱大孔树脂上的八角黄酮,收集洗脱液,减压蒸馏除去大部分的乙醇和水分后,冷冻干燥得到八角黄酮制品 205g,八角黄酮的纯度为 88.67%。再用甲醇进一步重结晶后,得到纯度为 98.3% 的高纯度八角黄酮。

[0016] 实例 2 将利用超临界提取茴香油后的脱脂八角茴香粉 100 千克加带有搅拌器的反应釜中,加入 800 升 60% 的乙醇,50℃ 提取 240min,抽滤,收集滤液,再用上述条件提取 2 次,将滤液合并经减压蒸馏浓缩至原体积的 1/8 后,利用乙醇或水将浓缩液中的乙醇浓度调节到乙醇含量为 20% (W/V),密度为 0.972 样液,用盐酸调节 PH 值 3.5,静置 5 小时后过滤得到上柱液,将上柱液通过 XAD7HP 大孔树脂柱,收集流出液,减压蒸馏除去大部分的乙醇和水分后,真空干燥到莽草酸制品 9.76 千克,莽草酸的纯度为 81.3%;再用 90% 乙醇溶液洗脱大孔树脂上的八角黄酮,收集洗脱液,减压蒸馏除去大部分的乙醇和水分后,冷冻干燥得到八角黄酮的重量为 12.56 千克,八角黄酮的纯度为 85.54%。再用甲醇进一步重结晶后,得到纯度为 97.1% 的高纯度八角黄酮。

[0017] 实例 3 将利用石油醚提取茴香油后的脱脂八角茴香粉 5000 克加入到 60 升提取器中,加入 40 升 65% 乙醇,55℃ 提取 260min,抽滤,收集滤液,再分别用 20 升的 65% 乙醇提取 3 次,将滤液合并经减压蒸馏回收溶剂,浓缩至为 8 升后,利用乙醇将浓缩液中的乙醇浓度调节到乙醇含量为 25%(W/V),制成密度为 0.986 样液,用盐酸调节 PH 值 4.0,静置 12 小

时后过滤得到上柱液,将上柱液通过 XAD7HP 大孔树脂柱吸附八角黄酮,收集流出液,经真空浓缩并干燥后得到莽草酸 375.32g,莽草酸的纯度为 81.3%;用 95% 的乙醇溶液洗脱大孔吸附树脂上的八角黄酮,收集洗脱液,减压蒸馏、浓缩并干燥后得到八角黄酮粗品 514.45g,八角黄酮的纯度为 85.12%。再用甲醇进一步重结晶后,得到纯度为 96.7% 的高纯度八角黄酮。

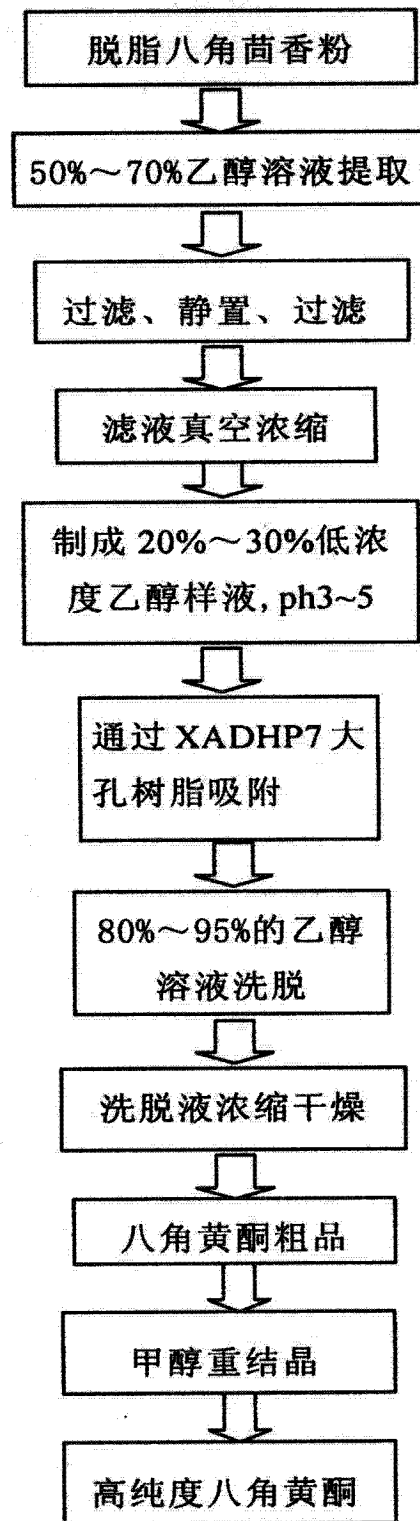


图 1