



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106578219 A

(43)申请公布日 2017.04.26

(21)申请号 201611109493.8

(22)申请日 2016.12.06

(71)申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市蠡湖大道1800号

(72)发明人 夏书芹 殷飞 王贺 张晓鸣  
韩婷 于静洋

(74)专利代理机构 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司 23211

代理人 彭素琴

(51)Int.Cl.

A23F 3/18(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种茶多酚化学氧化制备的茶红素的高效纯化方法

(57)摘要

本发明公开了一种茶多酚化学氧化制备的茶红素的高效纯化方法,属于脱除溶液中氯化钠的生产技术领域。本发明是将茶多酚化学氧化产物与过量乙醇混合,于一定压力、一定温度下低速搅拌处理,当混合液的酒精度大于80%时,去除沉淀物,即得到高纯度茶红素。本发明方法,本方法既能达到良好的脱除氯化钠效果、得到高纯度的茶红素,同时操作简单,设备要求较低,利于工业化生产。

1. 一种茶多酚化学氧化制备的茶红素的高效纯化方法,其特征在于,所述方法是将茶多酚化学氧化产物与过量无水乙醇或者乙醇水溶液混合,在压力20~40mba,30~40℃下搅拌处理;当混合液的酒精度大于80%时,去除沉淀物,即得到高纯度茶红素。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述搅拌是30~50rpm的低速搅拌。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述乙醇水溶液是体积浓度40%~60%、50%~75%、70%~90%、85%~97%或者95%以上的乙醇水溶液。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述搅拌的转速为40rpm。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述去除沉淀物是采用静置过滤或者离心的方法。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述茶多酚化学氧化产物是指茶多酚在碱性条件下发生氧化聚合生成茶褐素,然后茶褐素在酸性条件下降解生成的产物。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述茶多酚化学氧化产物为液体状,与乙醇体积比为1:2~1:5。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述酒精度是采用酒精计测溶液体系的酒精度,方便快捷。

9. 根据权利要求1~8任一所述方法得到的高纯度茶红素。

10. 权利要求1~8任一所述方法在食品色素、化工、制备药物或者保健食品领域的应用。

## 一种茶多酚化学氧化制备的茶红素的高效纯化方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种茶多酚化学氧化制备的茶红素的高效纯化方法,属于脱除溶液中氯化钠的生产技术领域。

### 背景技术

[0002] 茶红素是红茶发酵过程中产生的一种天然食用色素,是一类大分子量的酚性物质,它是构成红茶汤色的主体成分,其含量及变化对茶叶品质、人体保健功效起着至关重要的作用。研究表明,茶红素在抗氧化、抗衰老、抗突变、防癌防肿瘤、抗炎症、抗白血病、抗毒素、预防肥胖、除臭等方面具有良好的药理学功效。在食品色素、化工及医药保健领域也有广泛的应用前景。目前市场上通过提取得到的茶红素纯度普遍偏低,而高纯度茶红素的生物活性、功能特性以及市场价值要远高于低纯度的茶红素,因此制备高纯度茶红素非常有必要。

[0003] 茶红素的制备大体分为两种方式:直接提取分离和氧化合成。其中直接提取分离又包括有机溶剂萃取和色谱分离两种。在有机溶剂提取分离茶红素方法中,主要是根据其极性的差异,分别用乙酸乙酯、正丁醇、酸性正丁醇对红茶水溶性部分依次进行萃取分离。在色谱分离制备法中,主要有高速逆流色谱(HSCCC)、离心沉淀色谱(CPC)和Sephadex LH-20柱色谱3种方法。其中,应用Sephadex LH-20柱色谱可根据被分离物质的分子量和极性的差异对茶红素进行分级制备,获得高、中、低分子量的3个茶红素部分。由于茶红素的异质性,分子量分布范围较宽,要对其单体进行分离纯化极其困难,至今尚无分离制备出茶红素单体的报道。氧化合成法包括化学氧化和酶促氧化,前者反应体系简单、可控性更强。化学氧化法制备茶红素时,先将茶多酚置于碱性环境下通过控制反应条件,使其氧化聚生成茶褐素,然后将茶褐素调整到酸性条件下使其发生降解得到茶红素。由于该过程涉及到酸碱中和反应,会产生大量的氯化钠,导致制得的茶红素纯度降低,从而影响其生物活性以及市场价值,因此需要将氯化钠脱除,达到纯化茶红素的目的。

[0004] 目前,有关化学氧化制得的茶红素脱除氯化钠的方法尚未见有报道。在目前已公开的专利中,很多氯化钠脱除情况采用的方法是透析、超滤等,然而透析法耗时长,样品稀释度大,所以工业生产中应用较少。超滤也同样存在一定的局限性,且超滤设备昂贵,成本较高。因此,溶液中氯化钠的脱除处理还有待进一步改良。膜蒸馏技术是将膜技术与热蒸馏过程结合在一起的新型膜分离技术,以疏水性微孔膜的两侧蒸汽压差为传质动力,热侧的水蒸气透过膜孔到达冷侧而被冷凝富集。虽然目前已有应用膜蒸馏技术进行海水脱盐,但是由于本发明的产品与已有报道的差别大,所以目前的这些用于其他产品的氯化钠脱除技术是否能够用于本发明茶红素中氯化钠脱除还无从预知。

### 发明内容

[0005] 针对上述现有技术的缺点和不足,本发明提供了一种茶多酚化学氧化制备的茶红素的高效纯化方法。本方法既能达到良好的脱除氯化钠效果、得到高纯度的茶红素,同时操

作简单,设备要求较低,利于工业化生产。

[0006] 本发明方法,是将茶多酚化学氧化产物与过量无水乙醇或者乙醇水溶液混合,在压力20~40mba,30~40℃下搅拌处理;当混合液的酒精度大于80%时,去除沉淀物,即得到高纯度茶红素。

[0007] 在本发明的一种实施方式中,所述搅拌是30~50rpm的低速搅拌。

[0008] 在本发明的一种实施方式中,所述搅拌的转速为40rpm。

[0009] 在本发明的一种实施方式中,所述乙醇水溶液可以是体积浓度40%~60%、50%~75%、70%~90%、85%~97%或者95%以上的乙醇水溶液。

[0010] 在本发明的一种实施方式中,所述去除沉淀物是采用静置过滤或者离心的方法。

[0011] 在本发明的一种实施方式中,所述茶多酚化学氧化产物是指茶多酚在碱性条件下发生氧化聚合生成茶褐素,然后茶褐素在酸性条件下降解生成的产物。

[0012] 在本发明的一种实施方式中,所述茶多酚化学氧化产物为液体状,与乙醇体积比为1:2~1:5。

[0013] 本发明中所述茶多酚化学氧化产物的制备是在碳酸钠溶液加入茶多酚,常温搅拌一段时间后用盐酸调节pH,即得到茶红素溶液。

[0014] 在本发明的一种实施方式中,所述茶多酚化学氧化产物具体制备方法:配制100ml0.1mol/L的碳酸钠溶液于锥形瓶中,向其中加入0.3g茶多酚,常温下搅拌反应20min后,用盐酸调节pH至5.5,得到茶红素溶液。

[0015] 本发明中,是在30-40℃下搅拌处理,所使用的温度较低,避免了茶红素在高温下被氧化,同时低温下操作也能够降低能耗;同时在20-40mba,30-40℃条件下能保证蒸发速率较快的同时,又不至于液体爆沸。采用30~50rpm的低速搅拌,既避免了转速过快导致液体翻滚受热不均,也避免了转速过低进展缓慢。

[0016] 在本发明的一种实施方式中,所述酒精度是采用酒精计测溶液体系的酒精度,方便快捷。

[0017] 本发明的优点和效果:

[0018] (1) 本发明的方法对设备要求较低,且操作简单、易控;

[0019] (2) 本发明的方法能够在较低温度下进行,能耗低。

[0020] (3) 本发明的方法能够实现茶多酚化学氧化产物的高效纯化,得到的茶红素产品中茶红素纯度可达90%以上,氯化钠残留浓度低于1.5ppm、降低量可达99.86%。

### 具体实施方案

[0021] 茶红素纯度测定:采用高效液相色谱(HPLC)检测样品中的茶红素纯度。经本发明方法处理后的茶红素的纯度=处理后得到的样品中茶红素含量/处理后得到的样品含量×100%;其中,处理后得到的样品含量=处理前样品总含量-盐脱除量)。

[0022] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0023] 实施例1

[0024] 取50ml茶多酚化学氧化产物(液体)于蒸馏瓶中,向其中加入100ml无水乙醇,使整个体系在35℃,转速为40rpm,压力20mbar下操作。每10min用酒精计测量一次溶液的酒精

度,并取0.5ml溶液用于测定其中氯化钠含量;用离子色谱仪绘制出氯化钠含量-峰面积的标准曲线,并测定取出的0.5ml溶液中氯化钠的含量。约40min后,当系统的酒精度为80%时,测定溶液中氯化钠的残留浓度。

[0025] 氯化钠残留浓度如表1。

[0026] 实施例2

[0027] 取50ml茶多酚化学氧化产物于蒸馏瓶中,向其中加入100ml无水乙醇,使整个体系在35℃,转速为30rpm,压力20mbar下减压操作。每10min用酒精计测量一次溶液的酒精度,并取0.5ml溶液用于测定其中氯化钠含量;用离子色谱仪绘制出氯化钠含量-峰面积的标准曲线,并测定取出的0.5ml溶液中氯化钠的含量。约50min后当系统的酒精度为80%时,测定溶液中氯化钠的残留浓度。

[0028] 氯化钠残留浓度如表1。

[0029] 实施例3

[0030] 取50ml茶多酚化学氧化产物于蒸馏瓶中,向其中加入100ml无水乙醇,使整个体系在30℃,转速为40rpm,压力20mbar下操作。每10min用酒精计测量一次溶液的酒精度,并取0.5ml溶液用于测定其中氯化钠含量;用离子色谱仪绘制出氯化钠含量-峰面积的标准曲线,并测定取出的0.5ml溶液中氯化钠的含量。约50min后当系统的酒精度为80%时,测定溶液中氯化钠的残留浓度。

[0031] 氯化钠残留浓度如表1。

[0032] 实施例4

[0033] 取50ml茶多酚化学氧化产物于蒸馏瓶中,向其中加入100ml无水乙醇,使整个体系在35℃,转速为40rpm,压力20mbar下操作。每10min用酒精计测量一次溶液的酒精度,并取0.5ml溶液用于测定其中氯化钠含量;用离子色谱仪绘制出氯化钠含量-峰面积的标准曲线,并测定取出的0.5ml溶液中氯化钠的含量。约60min后当系统的酒精度为99%时,测定溶液中氯化钠的残留浓度。

[0034] 也可以使用初始浓度为75%的乙醇水溶液经130min处理使系统酒精度达到99%,或者使用初始浓度为85%的乙醇水溶液经100min处理使系统酒精度达到99%。

[0035] 氯化钠的浓度如表1。

[0036] 实施例5

[0037] 取50ml茶多酚化学氧化产物于蒸馏瓶中,向其中加入100ml无水乙醇,使整个体系在40℃,转速为30rpm,压力40mbar下操作。每10min用酒精计测量一次溶液的酒精度,并取0.5ml溶液用于测定其中氯化钠含量;用离子色谱仪绘制出氯化钠含量-峰面积的标准曲线,并测定取出的0.5ml溶液中氯化钠的含量。当系统的酒精度为99%时,测定溶液中氯化钠的残留浓度。

[0038] 氯化钠的浓度如表1。

[0039] 比较例1

[0040] 取50ml茶多酚化学氧化产物于蒸馏瓶中,测定溶液中氯化钠的浓度。

[0041] 氯化钠的浓度如表1。

[0042] 比较例2

[0043] 取50ml茶多酚化学氧化产物于蒸馏瓶中,向其中加入100ml无水乙醇,使整个体系

在70℃,转速为40rpm,压力20mbar下操作。每10min用酒精计测量一次溶液的酒精度,并取0.5ml溶液用于测定其中氯化钠含量;用离子色谱仪绘制出氯化钠含量-峰面积的标准曲线,并测定取出的0.5ml溶液中氯化钠的含量。40min后当系统的酒精度为99%时,测定溶液中氯化钠的残留浓度。

[0044] 氯化钠的浓度如表1。

[0045] 表1体系中氯化钠残留浓度

	氯化钠残留浓度	茶红素纯度
比较例 1	1022.61ppm	77.70%
比较例 2	2.01ppm	41.65%
实施例 1	58.42ppm	92.58%
[0046] 实施例 2	69.21ppm	92.38%
实施例 3	72.45ppm	92.32%
实施例 4	1.47ppm	93.64%
实施例 5	1.95ppm	93.70%

[0047] 由表1看出,与未实施氯化钠脱除处理的溶液相比,本发明的处理方法能够有效脱除氯化钠,其中温度、转速都对氯化钠脱除效果有影响,但最重要的影响因素是酒精浓度。当酒精浓度达到99%以上时,能够达到非常理想的脱除氯化钠的效果。本发明方法,有效控制了处理条件和时间,一方面在尽量缩短处理时间以提高处理效率,另一方面防止了目标物与乙醇的结合反应而导致的盐析效果的降低。

[0048] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的范围之内。