



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101912480 A

(43) 申请公布日 2010.12.15

(21) 申请号 201010241351.3

(22) 申请日 2010.07.23

(71) 申请人 中国科学院西北高原生物研究所
地址 810001 青海省西宁市西关大街 59 号

(72) 发明人 邵赟 陶燕铎 陈晨 赵晓辉
梅丽娟 张兴旺 于瑞涛

(74) 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司 62002

代理人 李艳华

(51) Int. Cl.

A61K 36/815(2006.01)

A23L 1/272(2006.01)

A61P 39/06(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法,该方法以黑果枸杞果汁或黑果枸杞浓缩液为原料,经非极性大孔吸附树脂分离后,用去离子水洗脱至无糖,再用盐酸-乙醇溶液洗脱,得到含有原花青素的洗脱液;然后将含有原花青素的洗脱液经真空减压浓缩或纳滤膜浓缩后,得到原花青素浓缩液;最后将浓缩液经喷雾干燥或冷冻干燥后,即可得到原花青素含量 $\geq 50\%$ 、总多酚含量 $\geq 50\%$ 、花色苷含量 $\geq 1\%$ 的黑果枸杞原花青素提取物。本发明采用膜分离技术集合柱层析分离技术,不但有效降低了生产成本,缩短了提取分离的时间,减少了工艺过程中的能耗,而且所得产品纯度高、性能稳定,可应用于天然色素食品添加剂以及具有抗氧化作用的医药保健品原料。

1. 一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法,包括以下步骤:

(1) 以黑果枸杞果汁或黑果枸杞浓缩液为原料,经非极性大孔吸附树脂分离后,用去离子水洗脱至无糖,再用 2 ~ 50 倍床层体积的盐酸-乙醇溶液洗脱吸附在大孔树脂上的原花青素,得到含有原花青素的洗脱液;其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 40 ~ 100%、盐酸质量浓度为 0.5 ~ 3%;

(2) 将所述含有原花青素的洗脱液经真空减压浓缩或纳滤膜浓缩后,得到原花青素浓缩液;

(3) 将所述原花青素浓缩液经喷雾干燥或冷冻干燥后,即可得到黑果枸杞原花青素提取物。

2. 如权利要求 1 所述的一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的黑果枸杞果汁是指将新鲜黑果枸杞果实压榨后经 0.5 ~ 300 μm 过滤器或 3000 ~ 8000r/min 离心机过滤去渣、并过 0.02 ~ 10 μm 陶瓷膜除去悬浮物的果汁。

3. 如权利要求 1 所述的一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的黑果枸杞浓缩液是指将干燥过的新鲜黑果枸杞果实榨汁后剩余的籽皮或干燥的黑果枸杞果实粉碎后,用其 3 ~ 10 倍重量的盐酸-乙醇溶液在 25 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$ 下提取 2 ~ 3 次,并将得到的提取液依次经 0.5 ~ 300 μm 过滤器过滤、真空减压浓缩或纳滤膜浓缩后得到的浓缩液;其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 10 ~ 100%、盐酸质量浓度为 0.5 ~ 3%。

4. 如权利要求 1 或 3 所述的一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法,其特征在于:所述纳滤膜浓缩的条件是指纳滤膜截留分子量为 50 ~ 300,压力为 2 ~ 20kg,温度为 15 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$,流速为 50 ~ 1000ml/min。

一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种原花青素提取物的制备方法,尤其涉及一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法。

背景技术

[0002] 原花青素是植物中广泛存在的一大类天然多酚化合物的总称,具有清除自由基、抗氧化、抗致突变、酶抑制及治疗毛细血管疾病等药理活性。目前,主要从葡萄籽中提取原花青素,国内生产的葡萄籽提取物原花青素含量一般在 75%左右,国际上好的葡萄籽提取物产品其原花青素含量可达到 85%。葡萄籽提取物中的总多酚一般在 75~95%之间,我国葡萄籽提取物总多酚大多为 85%左右,葡萄籽原花青素提取物抗氧化指数 ORAC(oxygen radical absorbance capacity) 值在 5000 左右($\mu\text{molTE/g}$)。国内个别制造商葡萄籽提取物原花青素含量 $\geq 90\%$,ORAC 为 18782 $\mu\text{molTE/g}$ 。

[0003] 黑果枸杞(*Lycium ruthenicum* Murr.)为茄科枸杞属植物,是我国西北部分地区常见的野生灌木,其浆果果实成熟后为圆形,呈黑紫色。藏药及维药用于治疗心热病、心脏病、降压及月经不调等,民间用于滋补强壮。黑果枸杞果汁中原花青素含量为 0.62%,ORAC 值为 66737 $\mu\text{molTE/L}$,干燥果实的原花青素含量为 7.2%,说明黑果枸杞具有很好的抗氧化活性。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种以黑果枸杞为原料、成本低廉的黑果枸杞原花青素提取物的制备方法。

[0005] 为解决上述问题,本发明所述的一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 以黑果枸杞果汁或黑果枸杞浓缩液为原料,经非极性大孔吸附树脂分离后,用去离子水洗脱至无糖,再用 2~50 倍床层体积的盐酸-乙醇溶液洗脱吸附在大孔树脂上的原花青素,得到含有原花青素的洗脱液;其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 40~100%、盐酸质量浓度为 0.5~3%;

[0007] (2) 将所述含有原花青素的洗脱液经真空减压浓缩或纳滤膜浓缩后,得到原花青素浓缩液;

[0008] (3) 将所述原花青素浓缩液经喷雾干燥或冷冻干燥后,即可得到黑果枸杞原花青素提取物。

[0009] 所述步骤(1)中的黑果枸杞果汁是指将新鲜黑果枸杞果实压榨后经 0.5~300 μm 过滤器或 3000~8000r/min 离心机过滤去渣、并过 0.02~10 μm 陶瓷膜除去悬浮物的果汁。

[0010] 所述步骤(1)中的黑果枸杞浓缩液是指将干燥过的新鲜黑果枸杞果实榨汁后剩余的籽皮或干燥的黑果枸杞果实粉碎后,用其 3~10 倍重量的盐酸-乙醇溶液在 25~60 $^{\circ}\text{C}$

下提取 2 ~ 3 次,并将得到的提取液依次经 0.5 ~ 300 μm 过滤器过滤、真空减压浓缩或纳滤膜浓缩后得到的浓缩液;其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 10 ~ 100%、盐酸质量浓度为 0.5 ~ 3%。

[0011] 所述纳滤膜浓缩的条件是指纳滤膜截留分子量为 50 ~ 300,压力为 2 ~ 20kg,温度为 15 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$,流速为 50 ~ 1000ml/min。

[0012] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

[0013] 1、由于本发明采用膜分离技术集合柱层析分离技术,即先用陶瓷膜可有效去除果汁中的鞣质、粘液质等杂质,再通过大孔树脂分离,因此,不但有效地缩短了提取分离的时间,减少了工艺过程中的能耗,而且所得到的产品纯度高、性能稳定,可应用于天然色素食品添加剂以及具有抗氧化作用的医药保健品原料。经高效液相色谱 HPLC(来源:美国安捷伦公司,Agilent 1100)测试,所得产品的原花青素含量 $\geq 50\%$,总多酚含量 $\geq 50\%$,花色苷含量 $\geq 1\%$ 。

[0014] 2、由于本发明采用纳滤膜浓缩,而纳滤膜对小分子有机物有较高的截留性,因此,有效地降低了设备投资,同时也降低了耗能。

[0015] 3、由于本发明采用原料资源量丰富的黑果枸杞果实为原料,因此,有效地降低了生产成本。

[0016] 4、由于本发明采用不同质量浓度的乙醇洗脱,因此,在分离过程中可以得到各种含量的黑果枸杞原花青素提取物产品,从而满足国际市场上不同层次的市场需求。

具体实施方式

[0017] 实施例 1 一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法,包括以下步骤:

[0018] (1) 将 10kg 黑果枸杞果汁,经非极性大孔吸附树脂分离后,用去离子水洗脱,以去除蛋白质、糖类杂质,再用 2 倍床层体积的盐酸-乙醇溶液洗脱吸附在大孔树脂上的原花青素,得到含有原花青素的洗脱液;其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 40%、盐酸质量浓度为 0.5%;

[0019] 其中:黑果枸杞果汁是指将新鲜黑果枸杞果实压榨后经 0.5 μm 过滤器过滤细微颗粒去渣,并经压力为 0.2Mpa、流速为 120ml/min 的 0.02 μm 陶瓷膜微滤除去悬浮物、鞣质及粘液质的果汁。

[0020] (2) 将含有原花青素的洗脱液在温度为 55 $^{\circ}\text{C}$ 、压力为 0.07Mpa 的条件下真空减压浓缩后,回收乙醇,得到原花青素浓缩液。

[0021] (3) 将原花青素浓缩液在进口热风温度为 160 $^{\circ}\text{C}$ 、出口热风温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 、干物质含量为 12%、进料温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 、离心雾化器转速为 25000r/min 的条件下进行喷雾干燥后,即可得到 0.4kg 黑果枸杞原花青素提取物。

[0022] 经 HPLC 测试,该提取物中原花青素含量为 50.6%,总多酚含量为 52.3%,花色苷含量为 1.46%。

[0023] 实施例 2 一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法,包括以下步骤:

[0024] (1) 将 10kg 黑果枸杞果汁,经非极性大孔吸附树脂分离后,用去离子水洗脱,以去除蛋白质、糖类杂质,再用 5 倍床层体积的盐酸-乙醇溶液洗脱吸附在大孔树脂上的原花青素,得到含有原花青素的洗脱液;其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 100%、盐酸质

量浓度为 3%；

[0025] 其中：黑果枸杞果汁是指将新鲜黑果枸杞果实压榨后经 300 μm 过滤器过滤细微颗粒去渣，并经压力为 0.05Mpa、流速为 220ml/min 的 10 μm 陶瓷膜微滤除去悬浮物、鞣质及粘液质的果汁。

[0026] (2) 将含有原花青素的洗脱液在温度为 25℃、流速为 50ml/min、压力为 11kg 的条件下，采用截留分子量为 50 的纳滤膜浓缩，回收乙醇后，得到原花青素浓缩液。

[0027] (3) 将原花青素浓缩液在冷阱温度为 -30℃、加热板温度为 80℃、真空度为 20Pa 的条件下进行冷冻干燥后，即可得到 0.43kg 黑果枸杞原花青素提取物。

[0028] 经 HPLC 测试，该提取物中原花青素含量为 53.7%，总多酚含量为 56.9%，花色苷含量为 1.52%。

[0029] 实施例 3 一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法，包括以下步骤：

[0030] (1) 将 10kg 黑果枸杞果汁，经非极性大孔吸附树脂分离后，用去离子水洗脱，以去除蛋白质、糖类杂质，再用 10 倍床层体积的盐酸-乙醇溶液洗脱吸附在大孔树脂上的原花青素，得到含有原花青素的洗脱液；其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 70%、盐酸质量浓度为 1%；

[0031] 其中：黑果枸杞果汁是指将新鲜黑果枸杞果实压榨后经 150 μm 过滤器过滤细微颗粒去渣，并经压力为 0.1Mpa、流速为 150ml/min 的 5 μm 陶瓷膜微滤除去悬浮物、鞣质及粘液质的果汁。

[0032] (2) 将含有原花青素的洗脱液在温度为 30℃、流速为 300ml/min、压力为 8kg 的条件下，采用截留分子量为 300 的纳滤膜浓缩，回收乙醇后，得到原花青素浓缩液。

[0033] (3) 将浓缩液经喷雾干燥后，即可得到 0.39kg 黑果枸杞原花青素提取物。

[0034] 经 HPLC 测试，该提取物中原花青素含量为 54%，总多酚含量为 53%，花色苷含量为 1.57%。

[0035] 实施例 4 一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法，包括以下步骤：

[0036] (1) 将 25kg 黑果枸杞果汁，经非极性大孔吸附树脂分离后，用去离子水洗脱，以去除蛋白质、糖类杂质，再用 15 倍床层体积的盐酸-乙醇溶液洗脱吸附在大孔树脂上的原花青素，得到含有原花青素的洗脱液；其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 50%、盐酸质量浓度为 2%；

[0037] 其中：黑果枸杞果汁是指将新鲜黑果枸杞果实压榨后经 3000r/min 离心机离心过滤细微颗粒去渣，并经压力为 0.2Mpa、流速为 120ml/min 的 0.05 μm 陶瓷膜微滤除去悬浮物、鞣质及粘液质的果汁。

[0038] (2) 将含有原花青素的洗脱液在温度为 15℃、流速为 200ml/min、压力为 2kg 的条件下，采用截留分子量为 200 的纳滤膜浓缩，回收乙醇后，得到原花青素浓缩液。

[0039] (3) 将原花青素浓缩液经冷冻干燥后，即可得到 1.2kg 黑果枸杞原花青素提取物。

[0040] 经 HPLC 测试，该提取物中原花青素含量为 65.1%，总多酚含量为 69.1%，花色苷含量为 1.79%。

[0041] 实施例 5 一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法，包括以下步骤：

[0042] (1) 将 25kg 黑果枸杞果汁，经非极性大孔吸附树脂分离后，用去离子水洗脱，以去除蛋白质、糖类杂质，再用 10 倍床层体积的盐酸-乙醇溶液洗脱吸附在大孔树脂上的原花

青素,得到含有原花青素的洗脱液;其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 90%、盐酸质量浓度为 3%;

[0043] 其中:黑果枸杞果汁是指将新鲜黑果枸杞果实压榨后经 8000r/min 离心机离心过滤细微颗粒去渣,并经压力为 0.04Mpa、流速为 240ml/min 的 8 μ m 陶瓷膜微滤除去悬浮物、鞣质及粘液质的果汁。

[0044] (2) 将含有原花青素的洗脱液在温度为 21 $^{\circ}$ C、流速为 121ml/min、压力为 9kg 的条件下,采用截留分子量为 100 的纳滤膜浓缩,回收乙醇后,得到原花青素浓缩液。

[0045] (3) 将原花青素浓缩液经冷冻干燥后,即可得到 1.1kg 黑果枸杞原花青素提取物。

[0046] 经 HPLC 测试,该提取物中原花青素含量为 95.7%,总多酚含量为 94.7%,花色苷含量为 4.8%。

[0047] 实施例 6 一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法,包括以下步骤:

[0048] (1) 将 25kg 黑果枸杞果汁,经非极性大孔吸附树脂分离后,用去离子水洗脱,以去除蛋白质、糖类杂质,再用 20 倍床层体积的盐酸-乙醇溶液洗脱吸附在大孔树脂上的原花青素,得到含有原花青素的洗脱液;其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 60%、盐酸质量浓度为 1%;

[0049] 其中:黑果枸杞果汁是指将新鲜黑果枸杞果实压榨后经 5000r/min 离心机离心过滤细微颗粒去渣,并经压力为 0.1Mpa、流速为 150ml/min 的 6 μ m 陶瓷膜微滤除去悬浮物、鞣质及粘液质的果汁。

[0050] (2) 将含有原花青素的洗脱液在温度为 35 $^{\circ}$ C、流速为 1000ml/min、压力为 5kg 的条件下,采用截留分子量为 150 的纳滤膜浓缩,回收乙醇后,得到原花青素浓缩液。

[0051] (3) 将原花青素浓缩液经喷雾干燥后,即可得到 1.4kg 黑果枸杞原花青素提取物。

[0052] 经 HPLC 测试,该提取物中原花青素含量为 75.5%,总多酚含量为 72.3%,花色苷含量为 1.62%。

[0053] 实施例 7 一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法,包括以下步骤:

[0054] (1) 将 50kg 黑果枸杞浓缩液,经非极性大孔吸附树脂分离后,用去离子水洗脱,以去除蛋白质、糖类杂质,再用 50 倍床层体积的盐酸-乙醇溶液洗脱吸附在大孔树脂上的原花青素,得到含有原花青素的洗脱液;其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 85%、盐酸质量浓度为 0.5%;

[0055] 其中:黑果枸杞浓缩液是指将干燥的黑果枸杞果实粉碎后,用其 3 倍重量的盐酸-乙醇溶液在 25 $^{\circ}$ C 下提取 2 次,第一次提取时间为 60min,其余提取时间为 30min,合并提取液;并将得到的提取液经 300 μ m 过滤器过滤去除细微颗粒后,在温度为 50 $^{\circ}$ C、压力为 0.06Mpa 的条件下进行真空减压浓缩得到的浓缩液;其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 10%、盐酸质量浓度为 3%。

[0056] (2) 将含有原花青素的洗脱液在温度为 50 $^{\circ}$ C、压力为 0.06Mpa 的条件下真空减压浓缩后,回收乙醇,得到原花青素浓缩液。

[0057] (3) 将原花青素浓缩液采用喷雾干燥后,即可得到 2kg 黑果枸杞原花青素提取物。

[0058] 经 HPLC 测试,该提取物中原花青素含量为 73.2%,总多酚含量为 79.0%,总花色苷含量为 1.58%。

[0059] 实施例 8 一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法,包括以下步骤:

[0060] (1) 将 50kg 黑果枸杞浓缩液,经非极性大孔吸附树脂分离后,用去离子水洗脱,以去除蛋白质、糖类杂质,再用 10 倍床层体积的盐酸-乙醇溶液洗脱吸附在大孔树脂上的原花青素,得到含有原花青素的洗脱液;其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 60%、盐酸质量浓度为 0.8%;

[0061] 其中:黑果枸杞浓缩液是指将干燥过的新鲜黑果枸杞果实榨汁后剩余的籽皮粉碎后,用其 10 倍重量的盐酸-乙醇溶液在 60℃下提取 3 次,第一次提取时间为 50min,其余提取时间为 40min,合并提取液;并将得到的提取液先经 0.5 μm 过滤器过滤去除细微颗粒,过滤液经压力为 0.10Mpa、流速为 300ml/min 的 10 μm 陶瓷膜微滤后,再经截留分子量为 100 的纳滤膜,在温度为 50℃、压力为 20kg、流速为 50ml/min 的条件下进行浓缩得到的浓缩液;其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 100%、盐酸质量浓度为 1.5%。

[0062] (2) 将含有原花青素的洗脱液在温度为 40℃、流速为 20ml/min、压力为 10kg 的条件下,采用截留分子量为 100 的纳滤膜浓缩后,回收乙醇,得到原花青素浓缩液。

[0063] (3) 将原花青素浓缩液采用冷冻干燥后,即可得到 2.6kg 黑果枸杞原花青素提取物。

[0064] 经 HPLC 测试,该提取物中原花青素含量为 52.8%,总多酚含量为 58.6%,总花色苷含量为 1.32%。

[0065] 实施例 9 一种黑果枸杞原花青素提取物的制备方法,包括以下步骤:

[0066] (1) 将 50kg 黑果枸杞浓缩液,经非极性大孔吸附树脂分离后,用去离子水洗脱,以去除蛋白质、糖类杂质,再用 2 倍床层体积的盐酸-乙醇溶液洗脱吸附在大孔树脂上的原花青素,得到含有原花青素的洗脱液;其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 80%、盐酸质量浓度为 2%;

[0067] 其中:黑果枸杞浓缩液是指将干燥的黑果枸杞果实粉碎后,用其 7 倍重量的盐酸-乙醇溶液在 50℃下提取 3 次,第一次提取时间为 70min,其余提取时间为 20min,合并提取液;并将得到的提取液经 180 μm 过滤器过滤去除细微颗粒后,在温度为 50℃、压力为 0.06Mpa 的条件下进行真空减压浓缩得到的浓缩液;其中盐酸-乙醇溶液中的乙醇质量浓度为 70%、盐酸质量浓度为 0.5%。

[0068] (2) 将含有原花青素的洗脱液在温度为 60℃、压力为 0.05Mpa 的条件下真空减压浓缩后,回收乙醇,得到原花青素浓缩液。

[0069] (3) 将原花青素浓缩液采用喷雾干燥后,即可得到 2.2kg 黑果枸杞原花青素提取物。

[0070] 经 HPLC 测试,该提取物中原花青素含量为 76%,总多酚含量为 75%,总花色苷含量为 2.33%。