

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 03807000.6

[51] Int. Cl.

A23L 1/212 (2006.01)

A23L 1/275 (2006.01)

C09B 61/00 (2006.01)

C09B 67/54 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1323610C

[22] 申请日 2003.3.17 [21] 申请号 03807000.6

[30] 优先权

[32] 2002.3.27 [33] IT [31] MI2002A000632

[86] 国际申请 PCT/EP2003/002749 2003.3.17

[87] 国际公布 WO2003/079816 英 2003.10.2

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.24

[73] 专利权人 因德纳有限公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 A·焦里

[56] 参考文献

CN-1198661A 1998.11.11

CN-1176577A 1998.3.18

审查员 张 颖

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 黄革生 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

制备具有高含量番茄红素的番茄提取物的方法

[57] 摘要

本发明涉及由全番茄中提取番茄红素的方法，在该方法中将番茄进行热浓缩并用水饱和的乙酸乙酯进行提取。

1. 制备番茄红素含量为 5%至 20%且以葡萄糖表示的还原糖含量低于 1%的番茄总提取物的方法，其包括以下步骤：

- a) 将新鲜番茄进行预处理，包括洗涤、然后切碎或压碎；
- b) 将步骤 a)的切碎或压碎的番茄通过在减压下于 40-70℃的温度下蒸馏进行热浓缩，直到切碎或压碎的番茄重量为初始值的 20-30%；
- c) 用体积为 1.0-2.5 倍于浓缩物重量的水饱和的乙酸乙酯提取步骤 b)的浓缩物；
- d) 用水回洗步骤 c)的提取物；
- e) 将提取物在减压下浓缩至干。

2. 制备纯度高于 50%的晶体番茄红素的方法，其包括以下步骤：

- a) 将新鲜番茄进行预处理，包括洗涤、然后切碎或压碎；
- b) 将步骤 a)的切碎或压碎的番茄通过在减压下于 40-70℃的温度下蒸馏进行热浓缩，直到切碎或压碎的番茄重量为初始值的 20-30%；
- c) 用体积为 1.0-2.5 倍于浓缩物重量的水饱和的乙酸乙酯提取步骤 b)的浓缩物；
- d) 用水回洗步骤 c)的提取物；
- e) 将提取物在减压下浓缩至终体积为初始体积的 0.10%至 0.28%；
- f) 过滤并干燥由浓缩物中沉淀出的番茄红素。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其还包括：

- g) 将番茄红素混悬在乙醇或乙酸乙酯中，然后过滤并用乙酸乙酯洗涤直至获得所需的纯度。

4. 制备含油树脂的方法，其包括向权利要求 2 或 3 中制备的番茄红素中加入种子油。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其中的种子油为番茄子油。

6. 根据权利要求 4 所述的方法，其中的种子油为豆油。

7. 可用权利要求 1 所述的方法获得的番茄红素含量为 5%至 20%且

以葡萄糖表示的还原糖含量低于 1%的番茄总提取物。

制备具有高含量番茄红素的番茄提取物的方法

发明领域

本发明涉及制备具有高含量番茄红素的番茄提取物的方法。

技术背景

番茄红素是一种天然色素，特别富含于番茄和西瓜中，具有正红色。由于该特性及其安全性和有益作用，番茄红素在食品工业中广泛用作着色剂，通常以含油树脂、即在天然脂类中的混悬液形式应用。以该形式，可防止番茄红素氧化(晶体番茄红素非常不稳定)和细菌降解，最可能是由于存在脂类和天然抗氧化剂。此外，由于其抗氧化和化学保护性质，番茄红素可用作食品补充剂。

尽管番茄红素可通过合成制备[Karrer 等人, *Helv. Chim. Acta* 33, 1349 (1950); Isler 等人, *ibid.* 39, 463 (1956)]，但其通常由番茄(*Lycopersicum esculentum*)中提取获得。由于番茄红素只有在晶体形式时才具有正红色，所以提取方法应保证可获得该形式的产物。

迄今为止，所提出的方法(WO 95/16363 和 WO 97/48287)包括分离清液和果肉，并用溶剂提取后者。在 WO 97/48287 中，在必须于一定条件下进行的果肉-清液分离之前，番茄先经过热处理；提取也通过热处理进行。

尽管这些方法可用于任何种类的番茄，但番茄红素的初始含量须优选在 50ppm 以上。

发明详述

本发明涉及制备番茄红素含量为 5%至 20%且以葡萄糖表示的还原糖含量低于 1%的番茄总提取物的方法，该方法包括以下步骤：

a) 将新鲜番茄进行预处理，包括洗涤、然后切碎或压碎；

- b) 将步骤 a) 的切碎或压碎的番茄进行热浓缩;
- c) 用水饱和的乙酸乙酯提取步骤 b) 的浓缩物;
- d) 用水回洗步骤 c) 的提取物;
- e) 将提取物在减压下浓缩至干。

预处理根据常规技术进行, 任何可提供均匀切碎/压碎番茄的方法均适用。

浓缩(步骤 b)通过在减压下且在 40 至 70℃、优选在 50℃ 的温度下蒸馏进行, 以便切碎/压碎的番茄重量为初始值的 20-30%。

浓缩物的提取(步骤 c)用体积为 1.0 至 2.5、优选 2 倍于浓缩物重量的水饱和的乙酸乙酯重复进行, 以获得不含番茄红素的残余物。根据本发明的一项优选实施方案, 提取重复进行 4 次。所述提取在室温、避光且对浓缩物-溶剂混合物保持搅拌条件下进行至少 1 小时。

每个提取物均用水洗涤(步骤 d), 优选以每次单次提取所用溶剂的二分之一体积的水洗涤, 之后, 将提取物合并、过滤并在减压下蒸发至干(步骤 e)。用水洗涤对于本方法的成功是必不可少的; 事实上, 已观察到: 如在随后的实施例 3 中所详细阐述的那样, 当省略该步骤时, 可获得更高量的总提取物, 但其所具有的番茄红素百分比含量降低约三分之一(对于含 50ppm 番茄红素的番茄而言, 为约 4%, 而非 6%)。

此外, 本发明的方法可获得纯度高于 50% 的晶体番茄红素, 由其可制备含油树脂。为了实现这一目的, 步骤 a)-d) 如上所述进行, 而在步骤 e) 中, 将提取物浓缩至终体积为初始体积的 0.10 至 0.28%。然后, 将经浓缩的提取物放置若干小时, 将番茄红素晶体沉淀滤出并干燥(步骤 f)。得到的晶体番茄红素可任选地混悬在乙醇中, 然后过滤并用乙酸乙酯洗涤直至获得所需的纯度。含油树脂可通过向番茄红素结晶中加入种子油获得, 优选番茄子油或豆油(步骤 g)。

有利的是, 甚至当使用番茄红素初始含量低的番茄时本发明的方法也可提供良好的收率, 它可获得具有 5% 至 20% 的高番茄红素含量的总提取物, 所述含量较以下对比实施例中所述的用 WO 97/48287 中公开的方法所

获得的含量高约 2 倍。该方法有利的原因还在于提取物中的还原糖含量总是低于 1%，通常低于 0.5%。

用以下实施例更详细地阐述本发明。

实施例 1

本发明的提取物的制备

将 52kg 番茄红素含量为 50ppm 的新鲜番茄切碎并在混合机中均化。

在减压(20mBar)、60℃下蒸除部分水(34L)并弃去，获得 17.8kg 番茄浓缩物。

将 36L 水饱和的乙酸乙酯倒在浓缩物上，并将混合物在室温、避光下搅拌 2 小时。

2 小时后，收集提取物并再次用 36L 水饱和的乙酸乙酯提取残余物。将混合物在室温、避光下搅拌 2 小时。将各提取物过滤并在分液漏斗中用 18L 水洗涤，然后除去水并收集提取物。

重复进行上述的两次提取和两次洗涤(使用共计 144L 溶剂)。过滤后，将各提取物合并并在减压下浓缩至干；得到的番茄总提取物(38.9g)的 HPLC 番茄红素含量为 6.05%、还原糖含量(以葡萄糖表示)为 0.28%、磷脂含量为 12.97%且单-、二-甘油酯含量为 24.02%。

实施例 2

将 50kg 番茄红素含量为 150ppm 的新鲜番茄切碎并在混合机中均化。

在减压(20mBar)、60℃下蒸除部分水(31L)并弃去，获得 18.8kg 番茄浓缩物。

将 40L 水饱和的乙酸乙酯倒在浓缩物上，并将混合物在室温、避光下搅拌 2 小时。

2 小时后，收集提取物并再次用 40L 水饱和的乙酸乙酯提取残余物。将混合物在室温、避光下搅拌 2 小时。将各提取物过滤并在分液漏斗中用 20L 水洗涤，然后除去水并收集提取物。

重复进行上述的两次提取和两次洗涤(使用共计 160L 溶剂)。过滤后, 将各提取物合并并在减压下浓缩至干; 得到的番茄总提取物(37.2g)的 HPLC 番茄红素含量为 17.8%且还原糖含量(以葡萄糖表示)为 0.31%。

实施例 3

不用水回洗的提取物的制备

使用与实施例 1 中的番茄属于同一批次、番茄红素含量为 50ppm 的番茄。

将 4.5kg 番茄切碎并在混合机中均化, 然后在减压(20mBar)、60℃下蒸除 3.3L 水。

将得到的浓缩物(1.17kg)每次用 2.3L 溶剂提取 4 次(共计 9.2L 溶剂), 每次在室温且避光下搅拌 2 小时。

将各提取物合并、过滤并在减压下浓缩至干。得到的总提取物(5.09g)的 HPLC 番茄红素含量为 4%、还原糖含量(以葡萄糖表示)为 4.46%、磷脂含量为 16.51%且单-、二-甘油酯含量为 14.47%。

实施例 4

在番茄油中的含油树脂的制备

按照实施例 1 的步骤操作, 但将合并的提取物浓缩至终体积为 200ml。将经浓缩的提取物避光放置过夜, 以获得深红色针状结晶, 将其在真空、避空气下过滤、用乙酸乙酯洗涤并在真空、50℃下干燥, 获得 4.23g 纯度为 51%的晶体番茄红素。

向晶体番茄红素中加入 6.75g 番茄子油(通过己烷提取获得)并剧烈搅拌混合物, 获得 10.7g 液态、均匀、深红色的产物, 其番茄红素含量为 19.8%。

实施例 5

在豆油中的含油树脂的制备

按照实施例 1 的步骤操作, 但将合并的提取物浓缩至终体积为 200ml。

将经浓缩的提取物避光放置过夜,以获得深红色针状结晶,将其在真空、避空气下过滤、用乙酸乙酯洗涤并在真空、50℃下干燥,获得 4.23g 纯度为 51%的晶体番茄红素。

向晶体番茄红素中加入 6.75g 豆油(通过己烷提取获得)并剧烈搅拌混合物,获得 10.7g 液态、均匀、深红色的产物,其番茄红素含量为 19.8%。

实施例 6

纯度为 95%的番茄红素的制备

按照实施例 1 的步骤操作,但将合并的提取物浓缩至终体积为 200ml。将经浓缩的提取物避光放置过夜,以获得深红色针状结晶,将其在真空、避空气下过滤。将所得固体混悬在 80ml 乙酸乙酯中,并在搅拌下加热至 45℃达 20 分钟。然后,使混合物冷却至室温并在真空、避空气下过滤。将所得固体混悬在 200ml 乙醇中,并在搅拌下加热至 45℃达 10 分钟,然后趁热、在真空且避空气下过滤。将该操作再重复一次。之后,将所得固体在过滤器上用 40ml 冷乙酸乙酯洗涤,然后在真空、50℃下干燥,获得 2.05g 纯度为 95%的晶体番茄红素。

对比实施例

根据 WO 95/16363 中所述的方法进行的提取

使用与实施例 1 中的番茄属于同一批次、番茄红素含量为 50ppm 的番茄。

将 5.14kg 番茄切碎并在混合机中均化,然后在 3000 转下离心 15 分钟,以分离清液和不溶性级分(1.315kg),将不溶性级分每次用 2.65L 乙酸乙酯提取 4 次(共计 10.6L 溶剂),每次提取在搅拌、60℃且避光下进行 2 小时。

将各提取物合并并在减压下浓缩至干。得到的番茄总提取物(6.07g)的 HPLC 番茄红素含量为 3.5%、还原糖含量(以葡萄糖表示)为 8.74%、磷脂含量为 35.57%且单-、二-甘油酯含量为 12.44%。