



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102746345 B

(45) 授权公告日 2015.01.07

(21) 申请号 201210193934.2

实施例 2.

(22) 申请日 2012.06.13

CN 101643483 A, 2010.02.10, 说明书第 1 页

倒数第 9 行, 第 2 页实施例 3.

(73) 专利权人 晨光生物科技集团股份有限公司

CN 101121705 A, 2008.02.13, 全文.

地址 057250 河北省邯郸市曲周县晨光路 1 号

WO 2005077929 A1, 2005.08.25, 全文.

审查员 张倩

(72) 发明人 田洪 连运河 程远欣 陈丽
孙国峰

(74) 专利代理机构 石家庄冀科专利商标事务所
有限公司 13108

代理人 曹淑敏

(51) Int. Cl.

C07G 99/00 (2009.01)

(56) 对比文件

CN 1837201 A, 2006.09.27, 说明书第 3-4 页
具体实施方式.

CN 1651424 A, 2005.08.10, 说明书第 7-8 页

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

高含量茶多酚的工业化生产方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高含量茶多酚的工业化生产方法,其工艺步骤为:1)将茶叶粉碎后,用水或酸水进行连续逆流萃取,得到萃取液;所述的萃取条件为:料液比 1:16~20,萃取温度 67~82℃,萃取时间 2~4h;2)所述的萃取液降温、过滤,得到澄清的过滤液;3)所述的过滤液经树脂吸附,然后用 pH 值 3~5、流量 1~2BV 的酸水和流量 1~3BV 低度醇洗脱杂质,再用流量 1~3BV 高度醇解析,得到茶多酚解析液;4)所述的茶多酚解析液回收溶剂,脱除溶剂残留,得茶多酚浓缩液;5)所述的茶多酚浓缩液经超临界二氧化碳萃取,脱除农药残留;6)脱农残后的茶多酚浓缩液经喷雾干燥,得茶多酚产品。本方法具有对环境友好、工艺简单、农药残留低,安全性高的特点。

1. 一种高含量茶多酚的工业化生产方法,其特征在于,其采用下述工艺步骤:(1)将茶叶粉碎后,用水或酸水进行连续逆流萃取,得到萃取液;所述的萃取条件为:料液质量比1:16~18,萃取温度67~82℃,萃取时间2~4h;

(2)所述的萃取液降温、过滤,得到澄清的过滤液;

(3)所述的过滤液经树脂吸附,然后分别用pH值3~5、流量1~2BV的酸液和流量1~3BV低度醇洗脱杂质,再用流量1~3BV高度醇解析,得到茶多酚解析液;

(4)所述的茶多酚解析液回收溶剂、脱除溶剂残留,得茶多酚浓缩液;

(5)所述的茶多酚浓缩液经超临界二氧化碳萃取,以脱除农药残留;

(6)脱农残后的茶多酚浓缩液经喷雾干燥,得茶多酚产品;

所述步骤(1)中酸水的pH为3~5;

所述步骤(3)中的低度醇为浓度5~10wt%的乙醇溶液,高度醇为浓度45~68wt%的乙醇溶液;所述酸液由醋酸、柠檬酸和磷酸中的一种或几种调制而成;

所述步骤(5)中的萃取条件为CO₂流量1250~1500L/h、萃取压力20~28MPa、萃取温度50~75℃、萃取时间0.5~3h,分离压力7~11MPa、分离温度30~40℃、分离时间0.5~3h;

所述步骤(5)超临界二氧化碳萃取时,在萃取釜中添加有不规则金属填料。

2. 根据权利要求1所述的高含量茶多酚的工业化生产方法,其特征在于:所述步骤(1)中的茶叶为绿茶;茶叶的粉碎程度为20目筛通过率90%以上、80目筛通过率10%以下。

3. 根据权利要求1所述的高含量茶多酚的工业化生产方法,其特征在于:所述步骤(1)水或酸水中加入有茶叶重量0.5~5%的维生素C。

4. 根据权利要求1所述的高含量茶多酚的工业化生产方法,其特征在于:所述步骤(2)中,萃取液降温后加入萃取液重量0.5~3%的硅藻土或珍珠岩。

5. 根据权利要求1所述的高含量茶多酚的工业化生产方法,其特征在于:所述步骤(3)中的树脂为AB-8、D101和XAD-7HP中的一种或几种。

6. 根据权利要求1-5所述的任意一种高含量茶多酚的工业化生产方法,其特征在于:所述步骤(5)中采用硅胶及活性炭吸附回路CO₂中未解析完全或未解析的农药残留及少量水。

高含量茶多酚的工业化生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种天然提取物纯化的工业方法,尤其是一种高含量茶多酚的工业化生产方法。

背景技术

[0002] 茶多酚(Tea Polyphenols)是茶叶中多酚类物质的总称,包括黄烷醇类、花色苷类、黄酮类、黄酮醇类和酚酸类等。具有抗氧化、清除体内游离自由基、抗衰老、抗辐射、减肥、降血脂、防癌等多方面功效,是一类效果确切的人体免疫增强剂。

[0003] 茶多酚为淡黄色至棕黄色的粉末或晶体,味苦涩,易溶于温水、乙醇、甲醇、丙酮、乙酸和乙酸乙酯,微溶于油脂,不溶于氯仿及苯等有机溶剂;具有吸湿性,热稳定性良好。它在 $\text{pH} = 2 \sim 7$ 范围内均稳定。 $\text{pH} < 2$ 时,儿茶素在强酸的催化作用下发生自聚合,生成儿茶素二聚体而呈红色, $\text{pH} > 8$ 时,茶多酚在碱性介质中很不稳定,易氧化褐变。

[0004] 茶多酚作为食品添加剂中的抗氧化剂使用,还可用于保健品、化妆品等领域。随着经济的逐渐发展,人们对绿茶提取物即茶多酚的品质要求也越来越高,包括加工工艺过程中使用的溶剂、产品的农药残留等指标,我国茶多酚产品出口也因此受到限制。

[0005] 现有的茶多酚生产工艺的文献中,鲜有针对脱除茶多酚产品中农药残留的相关报道,而对脱除咖啡碱的相关报道中,大多数采用溶剂法、离子沉淀法或凝胶树脂法,以上方法各有弊端,溶剂法引入产品中的二氯甲烷、三氯甲烷等有毒有害溶剂降低了茶多酚产品的安全性;离子沉淀法引入的金属离子在后续精制过程中不易脱除,给工业生产带来困难,且离子沉淀法时间较长,延长了生产时间,降低生产效率;凝胶色谱法材料昂贵,不易工业化生产。因此,开发一种易于工业化生产的、避免使用有毒有害溶剂的工业化生产茶多酚的方法,保证茶多酚产品的安全性,拓宽其应用领域,是茶多酚行业目前亟待解决的问题。

[0006] 申请号为 200610055145.7 的专利中,公开了一种从茶叶中提取茶多酚、茶氨酸、茶多糖、茶色素的方法,其中提到应用二氧化碳超临界流体脱咖啡碱、农残和溶剂,但该工艺使用了多种有机溶剂,降低了茶多酚产品的安全性,同时由于工艺路线较长,超临界设备操作压力较高,不但增加了生产成本,且造成了生产过程中的不安全因素,不易于工业化生产,且过程中使用水作为夹带剂,降低了茶多酚的收率。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是提供一种工艺简单、安全,产品收率高的高含量茶多酚的工业化生产方法。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明采用下述工艺步骤:(1)将茶叶粉碎后,用水或酸水进行连续逆流萃取,得到萃取液;所述的萃取条件为:料液质量比 $1:16 \sim 20$,萃取温度 $67 \sim 82^\circ\text{C}$,萃取时间 $2 \sim 4\text{h}$;

[0009] (2)所述的萃取液降温、过滤,得到澄清的过滤液;

[0010] (3)所述的过滤液经树脂吸附,然后分别用 pH 值 $3 \sim 5$ 、流量 $1 \sim 2\text{BV}$ 的酸液和流

量 1 ~ 3BV 低度醇洗脱杂质,再用流量 1 ~ 3BV 高度醇解析,得到茶多酚解析液;

[0011] (4) 所述的茶多酚解析液回收溶剂、脱除溶剂残留,得茶多酚浓缩液;

[0012] (5) 所述的茶多酚浓缩液经超临界二氧化碳萃取,以脱除农药残留;

[0013] (6) 脱农残后的茶多酚浓缩液经喷雾干燥,得茶多酚产品。

[0014] 本发明所述步骤(1)中的茶叶为绿茶;茶叶的粉碎程度为 20 目筛通过率 90% 以上、80 目筛通过率 10% 以下。所述步骤(1)中的料液质量比为 1:16 ~ 18;所述酸水的 pH 为 3 ~ 5。所述步骤(1)水或酸水中加入有茶叶重量 0.5 ~ 5% 的 VC。

[0015] 本发明所述步骤(2)中,萃取液降温后加入萃取液重量 0.5 ~ 3% 的硅藻土或珍珠岩。

[0016] 本发明所述步骤(3)中的低度醇为浓度 5 ~ 10wt% 的乙醇溶液,高度醇为浓度 45 ~ 68wt% 的乙醇溶液;所述酸液由醋酸、柠檬酸和磷酸中的一种或几种调制而成。所述步骤(3)中的树脂为 AB-8、D101 和 XAD-7HP 中的一种或几种。

[0017] 本发明所述步骤(5)中的萃取条件为 CO₂ 流量 1250 ~ 1500L/h、萃取压力 20 ~ 28MPa、萃取温度 50 ~ 75℃、萃取时间 0.5 ~ 3h,分离压力 7 ~ 11MPa、分离温度 30 ~ 40℃、分离时间 0.5 ~ 3h。所述步骤(5)超临界二氧化碳萃取时,在萃取釜中添加有不规则金属填料。所述步骤(5)中采用硅胶及活性炭吸附回路 CO₂ 中未解析完全或未解析的农药残留及少量水。

[0018] 采用上述技术方案所产生的有益效果在于:(1) 本发明过程使用的有机溶剂仅为乙醇,从而具有对环境友好、产品安全性高的特点;(2) 本发明工艺简单,产品总含量回收率大于 95%,产品多酚含量大于 98%,EGCG 含量大于 45%,咖啡因含量小于 1%;(3) 本发明所得产品农药残留低,安全性高。(4) 本发明生产成本低,适合工业化连续生产。

具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施例对本发明作进一步详细的说明。

[0020] 实施例 1:本高含量茶多酚的工业化生产方法采用下述工艺步骤。

[0021] (1) 取多酚含量 13.61wt% 的茶叶原料 100kg,粉碎(粉碎程度为 90wt% 以上过 20 目筛,10wt% 以下过 80 目筛);在温度 73℃、料液质量比 1:16 条件下,用添加有茶叶重量 2% VC(维生素 C)的离子水在拖链式浸出器中进行连续逆流萃取,萃取时间 3h。

[0022] (2) 将萃取液通过换热器降温后,添加相当于提取液重量 1% 的珍珠岩搅匀后,用板式压滤机进行过滤,澄清。

[0023] (3) 过滤液经过 AB-8 树脂进行吸附,然后先用 1BV、pH3.8 的醋酸溶液,再用 1.5BV、5wt% 乙醇溶液洗脱杂质;用 2BV、52wt% 乙醇溶液解析得茶多酚解析液。

[0024] (4) 解析液回收溶剂,脱除溶剂残留,得茶多酚浓缩液。

[0025] (5) 浓缩液在添加有不规则金属填料的萃取釜内用超临界二氧化碳萃取,从而脱除农药残留;萃取条件为:CO₂ 流量 1300L/h、萃取压力 22MPa、萃取温度 55℃、萃取时间 1h、分离压力 8MPa、分离温度 30℃、分离时间 1.5h;然后采用硅胶及活性炭吸附回路 CO₂ 中未解析完全的农药残留及少量水。

[0026] (6) 脱农残后的茶多酚浓缩液经喷雾干燥,得茶多酚产品 13.45kg。

[0027] 经检测,茶多酚产品中多酚含量为 99.76% (按照 QB2154 食品添加剂 茶多酚标准

进行检测),EGCG 含量为 46.78%,咖啡因含量 0.68%(按照 GBT 8313-2008 茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法进行测定);乙酰甲胺磷、氯氰菊酯、溴氰菊酯、顺式氰戊菊酯、杀螟硫磷、氟氰戊菊酯、氯菊酯几类农药残留检测均在 5ppb 以下。

[0028] 实施例 2:本高含量茶多酚的工业化生产方法采用下述工艺步骤。

[0029] (1)取多酚含量 22.78wt% 的茶叶原料 100kg,粉碎(粉碎程度为 90wt% 以上过 20 目筛,10wt% 以下过 80 目筛);在温度 67℃、料液质量比 1:18 条件下,用自来水在拖链式浸出器中进行连续逆流萃取,萃取时间 3.5h。

[0030] (2)将萃取液通过换热器降温后,添加相当于提取液重量 2.5% 的硅藻土搅匀后,用板式压滤机进行过滤,澄清。

[0031] (3)过滤液经过 D101 树脂进行吸附,然后先用 1.5BV、pH4.9 的磷酸溶液,再用 2BV、7wt% 乙醇溶液洗脱杂质;用 2.5BV、48wt% 乙醇溶液解析得茶多酚解析液。

[0032] (4)解析液回收溶剂,脱除溶剂残留,得茶多酚浓缩液。

[0033] (5)浓缩液在添加有不规则金属填料的萃取釜内用超临界二氧化碳萃取,从而脱除农药残留;萃取条件为:CO₂ 流量 1400L/h、萃取压力 25MPa、萃取温度 60℃、萃取时间 1.5h、分离压力 9MPa、分离温度 34℃、分离时间 2h;然后采用硅胶及活性炭吸附回路 CO₂ 中未解析完全的农药残留及少量水。

[0034] (6)脱农残后的茶多酚浓缩液经喷雾干燥,得茶多酚产品 22.43kg。

[0035] 经检测,茶多酚产品中多酚含量为 98.31%,EGCG 含量为 48.39%,咖啡因含量 0.58%;乙酰甲胺磷、氯氰菊酯、溴氰菊酯、顺式氰戊菊酯、杀螟硫磷、氟氰戊菊酯、氯菊酯几类农药残留检测均在 5ppb 以下。

[0036] 实施例 3:本高含量茶多酚的工业化生产方法采用下述工艺步骤。

[0037] (1)取多酚含量 18.72wt% 的茶叶原料 100kg,粉碎(粉碎程度为 90wt% 以上过 20 目筛,10wt% 以下过 80 目筛);在温度 82℃、料液质量比 1:20 条件下,用添加有茶叶重量 1.5% VC、pH3.9 的醋酸溶液在平转式浸出器中进行连续逆流萃取,萃取时间 4h。

[0038] (2)将萃取液通过换热器降温后,添加相当于提取液重量 2% 的硅藻土搅匀后,用板式压滤机进行过滤澄清。

[0039] (3)过滤液经过 XAD-7HP 树脂进行吸附,然后先用 2BV、pH5.0 的柠檬酸溶液,再用 3BV、10wt% 乙醇溶液洗脱杂质;用 3BV、66wt% 乙醇溶液解析得茶多酚解析液。

[0040] (4)解析液回收溶剂,脱除溶剂残留,得茶多酚浓缩液。

[0041] (5)浓缩液在添加有不规则金属填料的萃取釜内用超临界二氧化碳萃取,从而脱除农药残留;萃取条件为:CO₂ 流量 1500L/h、萃取压力 28MPa、萃取温度 75℃、萃取时间 3h、分离压力 11MPa、分离温度 40℃、分离时间 3h;然后采用硅胶及活性炭吸附回路 CO₂ 中未解析完全的农药残留及少量水。

[0042] (6)脱农残后的茶多酚浓缩液经喷雾干燥,得茶多酚产品 18.29kg。

[0043] 经检测,茶多酚产品中多酚含量为 99.03%,EGCG 含量为 50.81%,咖啡因含量 0.45%;乙酰甲胺磷、氯氰菊酯、溴氰菊酯、顺式氰戊菊酯、杀螟硫磷、氟氰戊菊酯、氯菊酯几类农药残留检测均在 5ppb 以下。

[0044] 实施例 4:本高含量茶多酚的工业化生产方法采用下述工艺步骤。

[0045] (1)取多酚含量 15.63wt% 的茶叶原料 100kg,粉碎(粉碎程度为 90wt% 以上过 20

目筛,10wt% 以下过 80 目筛);在温度 67℃、料液质量比 1:17 条件下,用 pH3.0 的磷酸溶液在平转式浸出器中进行连续逆流萃取,萃取时间 2h。

[0046] (2) 将萃取液通过换热器降温后,用板式压滤机进行过滤澄清。

[0047] (3) 过滤液经过 XAD-7HP 树脂进行吸附,然后先用 2BV、pH3.0 的柠檬酸溶液,再用 1BV、8wt% 乙醇溶液洗脱杂质;用 1.5BV、68wt% 乙醇溶液解析得茶多酚解析液。

[0048] (4) 解析液回收溶剂,脱除溶剂残留,得茶多酚浓缩液。

[0049] (5) 浓缩液用超临界二氧化碳萃取,从而脱除农药残留;萃取条件为:CO₂ 流量 1250L/h、萃取压力 20MPa、萃取温度 50℃、萃取时间 0.5h、分离压力 7MPa、分离温度 37℃、分离时间 0.5h;然后采用硅胶及活性炭吸附回路 CO₂ 中未解析完全的农药残留及少量水。。

[0050] (6) 脱农残后的茶多酚浓缩液经喷雾干燥,得茶多酚产品 18.38kg。

[0051] 经检测,茶多酚产品中多酚含量为 98.48%,EGCG 含量为 47.36%,咖啡因含量 0.51%;乙酰甲胺磷、氯氰菊酯、溴氰菊酯、顺式氰戊菊酯、杀螟硫磷、氟氰戊菊酯、氯菊酯几类农药残留检测均在 5ppb 以下。

[0052] 实施例 5:本高含量茶多酚的工业化生产方法采用下述工艺步骤。

[0053] (1) 取多酚含量 20.39wt% 的茶叶原料 100kg,粉碎(粉碎程度为 90wt% 以上过 20 目筛,10wt% 以下过 80 目筛);在温度 80℃、料液质量比 1:19 条件下,用添加有茶叶重量 0.5% VC、pH 5 的柠檬酸溶液在拖链式浸出器中进行连续逆流萃取,萃取时间 2.5h。

[0054] (2) 将萃取液通过换热器降温后,添加相当于提取液重量 3% 的珍珠岩搅匀后,用板式压滤机进行过滤,澄清。

[0055] (3) 过滤液经过 AB-8 树脂进行吸附,然后先用 1BV、pH4.2 的醋酸溶液,再用 2.5BV、6wt% 乙醇溶液洗脱杂质;用 1BV、45wt% 乙醇溶液解析得茶多酚解析液。

[0056] (4) 解析液回收溶剂,脱除溶剂残留,得茶多酚浓缩液。

[0057] (5) 浓缩液用超临界二氧化碳萃取,从而脱除农药残留。

[0058] (6) 脱农残后的茶多酚浓缩液经喷雾干燥,得茶多酚产品 19.88kg。

[0059] 经检测,茶多酚产品中多酚含量为 99.42%,EGCG 含量为 46.94%,咖啡因含量 0.53%;乙酰甲胺磷、氯氰菊酯、溴氰菊酯、顺式氰戊菊酯、杀螟硫磷、氟氰戊菊酯、氯菊酯几类农药残留检测均在 5ppb 以下。

[0060] 实施例 6:本高含量茶多酚的工业化生产方法除下述不同之处,其原料和工艺与实施例 1 相同。

[0061] (1) 步骤(1)中采用加入有茶叶重量 5% VC 的去离子水萃取粉碎的茶叶;

[0062] (2) 步骤(2)中,萃取液降温后加入萃取液重量 0.5% 的硅藻土。

[0063] 本实施例得到茶多酚产品 13.42kg。

[0064] 经检测,茶多酚产品中多酚含量为 98.67%,EGCG 含量为 48.05%,咖啡因含量 0.56%;乙酰甲胺磷、氯氰菊酯、溴氰菊酯、顺式氰戊菊酯、杀螟硫磷、氟氰戊菊酯、氯菊酯几类农药残留检测均在 5ppb 以下。