



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102965197 A

(43) 申请公布日 2013.03.13

(21) 申请号 201110257527.9

(22) 申请日 2011.09.02

(71) 申请人 贵州百灵企业集团制药股份有限公司

地址 561000 贵州省安顺市经济技术开发区
西航大道

申请人 中国科学院地球化学研究所

(72) 发明人 余德顺 黄炯 夏文 田弋夫
安斯扬 杨明 杨军 莫彬彬
叶菲菲

(51) Int. Cl.

C11B 9/02 (2006.01)

C09F 1/02 (2006.01)

A61K 31/12 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种从生姜中萃取分离姜精油及富含姜酚姜油树脂的方法

(57) 摘要

本发明涉及天然活性产物的生物化工分离方法,尤其是一种超临界二氧化碳流体同时萃取分离生姜中姜精油及富含姜酚的姜油树脂的方法,其特征在于通过改变萃取釜的压力和温度,在不同萃取分离阶段一个分离釜中得到外观性状差异较大,含6-姜酚很少的姜精油和富含6-姜酚的姜油树脂。本发明使用一个分离釜,工艺流程简便,一次性较明确地得到可应用于食品、化妆品及医药等领域的生姜中两类最重要的提取产物-姜精油及姜油树脂,设备厂房投资小,可进行大规模生产。

1. 一种超临界 CO₂ 流体同时萃取分离生姜中姜精油和富含姜酚的姜油树脂的方法,其特征在于在不同萃取时间二个阶段,通过改变萃取釜的温度及压力,使用一个分离釜,分别得到姜精油和姜油树脂;萃取釜压力 7-35MPa,温度 32-80℃;分离釜压力 5-7MPa,温度为 20-70℃。

2. 根据权利要求 1 所述的萃取分离生姜中姜精油和富含姜酚的姜油树脂的方法,其特征在于萃取分离的第一阶段时,萃取釜压力 7-19MPa,温度 32-80℃,分离釜压力 5-7MPa,温度为 20-70℃,分离釜得到产物为姜精油,萃取分离一段时间后即第二阶段,改变萃取釜压力至 20-35MPa,温度 32-80℃,保持分离釜的温度压力继续萃取分离,分离釜得到产物为姜油树脂。

3. 根据权利要求 1 所述的萃取分离生姜中姜精油和富含姜酚的姜油树脂的方法,其特征在于萃取分离的第一阶段时,萃取釜压力 10MPa,萃取温度 40℃,分离釜压力 5.5MPa,分离温度 45℃,分离釜得到的产物为姜精油,萃取分离一段时间后即第二阶段,改变萃取釜压力至 22MPa,萃取温度 50℃,保持分离釜的温度压力继续萃取分离,分离釜得到的产物为姜油树脂。

4. 根据权利要求 1 所述的萃取分离生姜中姜精油和富含姜酚的姜油树脂的方法,其特征在于萃取分离的第一阶段时,萃取釜压力 18MPa,萃取温度 65℃,分离压力 6.5MPa,分离温度 65℃,分离釜得到的产物为姜精油,萃取分离一段时间后即第二阶段,改变萃取釜压力至 32MPa,萃取温度 70℃,保持分离釜的温度压力继续萃取分离,分离釜得到的产物为姜油树脂。

一种从生姜中萃取分离姜精油及富含姜酚姜油树脂的方法

一、技术领域

[0001] 本发明涉及生物化工领域,具体地说,是一种从药食两用植物生姜中提取分离姜精油和富含姜酚姜油树脂的技术。

二、技术背景

[0002] 生姜为姜科姜属植物姜 (*Zingiber officinale* Rosc.) 的根茎,中医药认为姜辛、热;归脾、胃、心、肺经,具有温中散寒,回阳通脉,燥湿消痰的功效,用于脘腹冷痛,呕吐泄泻,肢冷脉微,痰饮喘咳等症,现代药理研究表明,生姜具有解热、镇痛、抗炎、抗心衰、抑菌、镇吐、促进胆汁分泌、保护心肌细胞缺氧缺糖性损伤、抗血小板聚集等药理活性。姜也是一种深受喜爱、广泛使用的天然辛香食品调味料,是典型的药食两用植物。

[0003] 生姜中最重要的化学组成为挥发油-姜精油 (Essential oil of ginger) 和姜辣素类-姜油树脂 (Oleo-resin of ginger)。

[0004] 姜精油通常是指从生姜根茎中用水汽蒸馏的方法提取出来的挥发性油分,几乎不含高沸点成分,具有浓郁的芳香气味,主要用于食品及饮料的加香和调味。姜精油是透明、浅黄到橘黄可流动的液体,是一种复杂的混合物。由于姜精油香气浓郁,有令人愉悦的具鲜花特征的香气、略有柠檬味,口味温热、香辛、不辛辣,主要用于食品及化妆品。如用于食品、饮料、无醇清凉饮料和特殊甜酒的加香、调味,是天然的食品香料;用于化妆品特别是男士用香水的理想天然香精原料。姜精油作为药用也有悠久的历史,有祛寒除湿,驱风止痛,温经通络,防治晕车、船、飞机等运动病,还有抗衰老作用。最近的研究表明,姜精油中的萜烯化合物具有保护胃粘膜和抗溃疡作用,姜精油对中枢神经系统有抑制作用,姜精油还有较好的抗炎作用。

[0005] 姜油树脂是指用有机溶剂萃取生姜根茎,然后回收有机溶剂,剩下的比较粘稠的半流体物质,含有精油不具备的不挥发的脂肪成分。姜油树脂作为姜调味料精加工产品含有感官上非常重要的挥发性油分、姜辣素成分以及脂肪油、棕榈酸、树脂和碳水化合物,其中姜辣素是决定姜的滋味以及姜油树脂风味的最主要成分。姜油树脂是一种深琥珀色至棕黄色粘稠液体,流动性较差,几乎不溶于水,醇溶度也较低,静置后可产生粒状沉淀。作调味料,姜油树脂含有姜的全部香气和味道,因此可作为高品质的浓缩调味料替代传统香辛原料应用于食品加工及烹调,特别是它含有姜的主要风味成分-姜辣素,姜酚是姜油树脂即姜辣素的主要组分之一,研究证实姜酚具有强心、降压、降血脂、降血糖、抗血小板、抗氧化、抗肿瘤、抗炎止痛等广泛的药理作用。特别是其中的 6-姜酚,作为姜辣素或姜酚的主要组分,是姜的特征性化学成分,具有重要的生物活性作用,在医药领域有重要用途,如中国专利 CN1616391、CN1651383、CN101862312、CN101972239 均提及或披露了姜酚的医药用途。

[0006] 传统上挥发油或精油用水蒸气蒸馏法得到,如中国药典记载,中国授权专利 CN1027955 公开了一种姜挥发油或姜精油的制备方法,经水蒸气蒸馏再加上冷榨得到的姜油对生姜的总得率为 0.2%~0.8%,收率低,耗时长,水蒸气蒸馏部分温度高(100℃左右)容易引起副反应,从而可能对香气产生一定影响,类似的还有中国专利 CN1027954C。用有机

溶剂提取姜油树脂,有溶剂残留,在回收溶剂过程中,有溶剂损失,温度过高对产品性质也会产生一定影响,随着石油资源价格的上升,提取成本还会增加。

[0007] 超临界流体萃取,特别是超临界 CO₂ 流体萃取技术,是一种新的化工分离单元技术,集提取分离过程于一体,工艺流程短,萃取温度低,萃取效率高,无溶剂残留,特别适合于天然产物中非极性或弱极性物质—如脂溶性挥发性有效成分的提取分离。中国专利 CN1212273、CN1251367、CN1762956、CN1692924、CN1857701、CN101955423、CN102061128、CN1698591、CN101032323、CN101347607、CN101735030 在提取工艺、原料制备及实施例中都提到了用超临界 CO₂ 流体萃取技术提取制备姜油或姜油树脂,CN1404856 虽然是以制备水溶性姜根提取物为主,但为去除脂溶性的姜油或姜油树脂,在其实施例 3 中仍然提到了用超临界 CO₂ 流体萃取技术。超临界 CO₂ 流体除本身具有的溶解特性外,由于提取分离温度低,且在 CO₂ 惰性流体氛围下,更有利于生姜及其提取物中生物及化学活性强烈的姜酚类物质的保留,由此可见超临界 CO₂ 流体萃取技术用于姜油或姜油树脂提取分离与其它相关技术相比具有更大优势。

[0008] 中国专利 CN1212273、CN1762956、CN1692924、CN101955423 都提到了用超临界 CO₂ 萃取姜油或含姜酚更高的姜油树脂,但都是一次性提取分离,在一个解析釜或分离釜中得到提取产物,未能充分体现超临界 CO₂ 流体萃取技术可通过简单地单独或同时改变超临界 CO₂ 流体的压力及温度(萃取或分离),以改变超临界 CO₂ 流体的密度以及影响其中溶质的挥发性,从而影响溶质在超临界 CO₂ 流体中的溶解性,达到选择性提取分离或富集的技术优势或特点。中国专利 CN1857701 虽然提到了二级分离解析,但从其权利要求,实施例的叙述来看,与前述几个专利差别并不大;中国专利 CN1251367 理解并运用了超临界 CO₂ 流体萃取技术的上述特点,通过应用二级以上至四级的分离器,调整各个分离器的温度或压力,达到在不同分离器中得到不同生姜提取物的目地,如姜精油、姜辣素及蜡质等,但该专利并未明确不同提取物之间性状及主要特征成分的差异,不利于提取产物的实际应用,更重要的是由于是高压过程,二级或二级以上分离器的使用增长并复杂了工艺路线流程,大大增加了设备投资及设备厂房的占地面积。

三、发明内容

[0009] 本发明的目地是提供一种更加简洁有效的超临界 CO₂ 流体萃取、分离生姜中两种最重要成分的工艺或方法,分阶段萃取,一次性得到姜精油、姜油树脂两种提取物,其中姜辣素即姜酚类化合物的代表—6-姜酚主要存在于姜油树脂中。

[0010] 本发明的方法主要原理是利用超临界 CO₂ 流体随温度压力的改变,其密度发生改变,溶解性能随之发生改变,且温度的改变同时影响到其中溶质的挥发性,从而改变或影响溶质在其中的溶解度,达到对提取物进行选择提取、分离或富集。与专利 CN1251367 不同的是,本发明是在不同的时间阶段改变萃取器的压力及温度,相应地一次性在不同时间阶段,在一个分离器中得到不同的提取物—6-姜酚含量很少的姜精油及富含 6-姜酚的姜油树脂。本发明与现有技术比,不使用多个分离器情况,缩短了工艺流程,一次性得到了较为明确的不同生姜提取物,有利于提取产物的实际应用,减小了设备投入及厂房占用,极大节约投资,更有利于规模化、产业化生产。

四、附图说明

[0011] 图 1. 为超临界 CO₂ 流体萃取分离装置及工艺流程简图

[0012] 图 2. 为 6-姜酚对照品及超临界 CO₂ 流体萃取样品测定的高效液相色谱图。

[0013] 图 3. 为超临界 CO₂ 流体萃取不同阶段得到姜精油、姜油树脂气相色谱 - 质谱总离子流图。

五、具体实施方式

[0014] 结合附图中的超临界 CO₂ 流体萃取分离装置及工艺流程简图,对本发明的具体实施方式进一步说明:取烘干姜片,经粉碎至约 20-40 目后放置于萃取釜 E 中,CO₂ 储罐 A 中 CO₂ 经冷凝器 B 冷凝后,经加压泵 C 升至第一时间段预订萃取压力 (7-19MPa),经热交换器 D 加热至第一时间阶段预订萃取温度 (32-80℃),进入萃取釜 E 进行萃取,此时溶解在超临界 CO₂ 流体中的是姜精油,经减压调节阀 3 进入分离釜 F 进行分离,分离压力为 5-7MPa,分离温度为 20-70℃,从分离釜 F 底部截止阀 5 析出含姜酚很少的姜精油。一段时间后,关闭阀 5,调节加压泵 C、减压阀 3 至第二时间段预订萃取压力 (20-35MPa),及萃取温度 (30-80℃),进入第二时间段萃取,此时溶解在超临界 CO₂ 流体中的是姜油树脂,分离釜 F 的压力、温度保持不变,从分离釜 F 底部阀 5 析出富含姜酚的姜油树脂。经高效液相色谱测定,第一阶段萃取得到的姜精油含很少姜辣素及姜油树脂中代表性化合物 6-姜酚,而第二阶段萃取产物姜油树脂中则含有较大含量的 6-姜酚,外观形状也与姜精油有较大差异;气相色谱 - 质谱分析也说明了这点,在萃取第一阶段得到的姜精油的离子流色谱图中,30 分钟后代表沸点高的物质,及姜酚或姜辣素类物质出的峰很少、很小,而第二阶段得到的姜油树脂出的峰形与姜精油有较明显区别特别是 30 分钟后,在约 47 分钟时出的峰经鉴定为 6-姜酚,峰高差异就更大,说明以 6-姜酚为代表的酚类或姜辣素类物质主要存在于姜油树脂中,在本发明中已得到较大分离。

[0015] 以下以具体实施例详细说明本发明:

[0016] 实施例 1

[0017] 在 25 升萃取釜中装入 10 公斤粉碎后姜粉,第一阶段萃取,萃取压力 9MPa,萃取温度 40℃,分离压力 5.5MPa,分离温度 45℃,萃取 45 分钟后,从分离釜 F 阀 5 中放出姜精油,经脱水处理后得 310 克,为黄色透明油状液体,流动性好。调整萃取釜压力至 22MPa,萃取温度 50℃,保持同样的分离釜压力和温度,继续萃取 50 分钟,从分离釜 F 阀 5 中放出姜油树脂,经脱水处理后得 182 克,为棕黄色脂状物,流动性较差。经高效液相色谱测定,姜精油中 6-姜酚含量为 0.8%,姜油树脂中 6-姜酚含量为 13.9%。

[0018] 实施例 2

[0019] 在 25 升萃取釜中装入 10 公斤粉碎后姜粉,第一阶段萃取,萃取压力 12MPa,萃取温度 50℃,分离压力 6MPa,分离温度 55℃,萃取 60 分钟后,从分离釜 F 阀 5 中放出姜精油,经脱水处理后得 351 克,为黄红色透明油状液体,流动性好。调整萃取釜压力至 26MPa,萃取温度 60℃,保持同样的分离釜压力和温度,继续萃取 50 分钟,从分离釜 F 阀 5 中放出姜油树脂,经脱水处理后得 163 克,为棕黄色粘稠脂状物,流动性较差。经高效液相色谱测定,姜精油中 6-姜酚含量为 1.9%,姜油树脂中 6-姜酚含量为 25.1%。

[0020] 实施例 3

[0021] 在 25 升萃取釜中装入 10 公斤粉碎后姜粉, 第一阶段萃取, 萃取压力 16MPa, 萃取温度 65℃, 分离压力 6.5MPa, 分离温度 60℃, 萃取 50 分钟后, 从分离釜 F 阀 5 中放出姜精油, 经脱水处理后得 297 克, 为黄红色透明油状液体, 流动性好。调整萃取釜压力至 32MPa, 萃取温度 70℃, 保持同样的分离釜压力和温度, 继续萃取 50 分钟, 从分离釜 F 阀 5 中放出姜油树脂, 经脱水处理后得 115 克, 为棕黄色粘稠脂状物, 流动性差。经高效液相色谱测定, 姜精油中 6-姜酚含量为 2.6%, 姜油树脂中 6-姜酚含量为 38.6%。

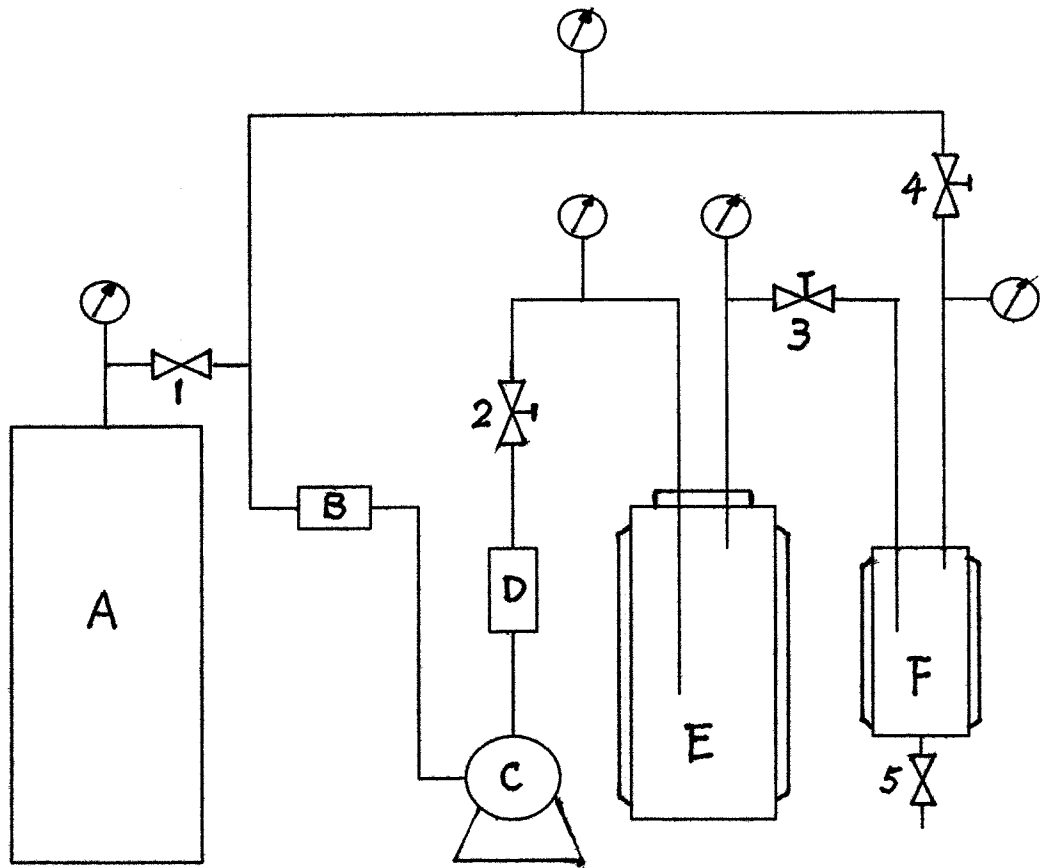


图 1

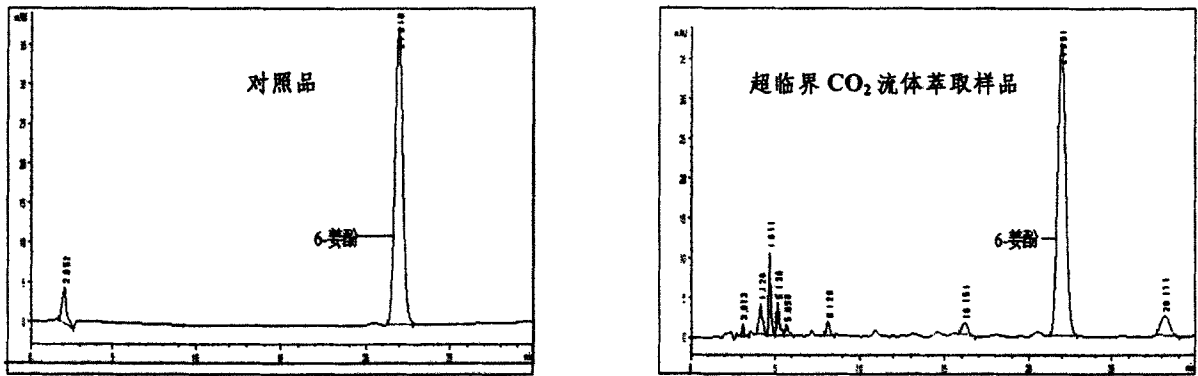


图 2

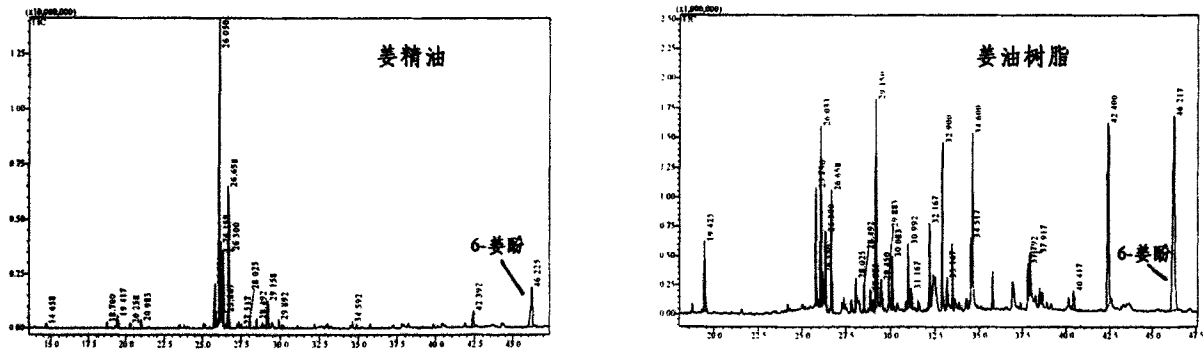


图 3