



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106978267 A

(43)申请公布日 2017.07.25

(21)申请号 201710241436.3

C11D 3/48(2006.01)

(22)申请日 2017.04.13

C11D 3/37(2006.01)

(71)申请人 普洱茶研究院

C11D 3/382(2006.01)

地址 665000 云南省普洱市思茅区北部区1号路

C11D 3/22(2006.01)

申请人 云南农业大学

C11D 3/33(2006.01)

滇西应用技术大学普洱茶学院

C11D 3/20(2006.01)

(72)发明人 盛军 严亮 王宣军 龚婉莹

季爱兵 彭文书 刘聪 曾胤

庄立 杨瑞娟 黄业伟

(74)专利代理机构 云南派特律师事务所 53110

代理人 叶健

(51)Int.Cl.

C11D 1/66(2006.01)

C11D 3/60(2006.01)

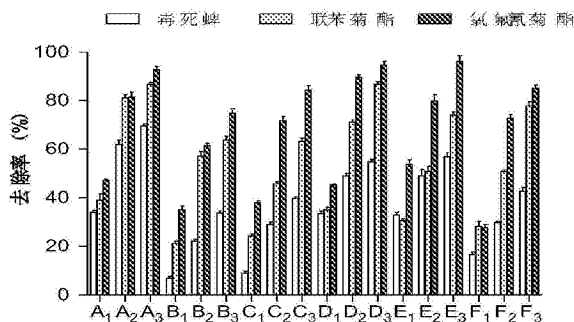
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精

(57)摘要

本发明公开了一种含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精,包含以下重量百分比含量的组分:茶皂素15%~30%、氧化型茶多酚0.1%~1%,海藻酸钠0.1%~1%,聚丙烯酸钠0.1%~1%,乳酸链球菌素0.1%~0.5%,脱氢乙酸钠0.1%~0.5%和余量的水,以上重量百分比数均以洗洁精的总重量为基准并且各组分的重量百分数之和为100%计。本发明的优点是:为一款天然的植物洗洁精,去油污能力强,低泡易漂,对环境友好,且制作工艺简单,可实现工业化生产。



1. 一种含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精,其特征在于,包含以下重量百分比含量的组分:茶皂素15%~30%、氧化型茶多酚0.1%~1%和余量的水,以上重量百分比数均以洗洁精的总重量为基准并且各组分的重量百分数之和为100%计。

2. 根据权利要求1所述的一种含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精,其特征在于,还包括乳酸链球菌素和脱氢乙酸钠;所述乳酸链球菌素的用量占整个所述洗洁精重量的0.1%~0.5%,所述脱氢乙酸钠的用量占整个所述洗洁精重量的0.1%~0.5%。

3. 根据权利要求1或2所述的一种含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精,其特征在于,还包括海藻酸钠和聚丙烯酸钠;所述海藻酸钠的用量占整个所述洗洁精重量的0.1%~1%,所述聚丙烯酸钠的用量占整个所述洗洁精重量的0.1%~1%。

4. 根据权利要求1或2所述的一种含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精,其特征在于,所述水为去离子水。

5. 根据权利要求1所述的一种含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精,其特征在于,所述茶皂素的制备方法包括以下步骤:将茶籽粕粉加入乙醇浸提,浓缩,干燥。

6. 根据权利要求5所述的一种含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精,其特征在于,所述乙醇的体积百分比浓度为65%~70%;所述浸提的温度为35℃~50℃,浸提的时间为3~5小时;所述茶籽粕粉与乙醇的质量比为1:10~15。

7. 根据权利要求5所述的一种含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精,其特征在于,所述茶籽粕粉采用脱除部分脂的原料来进行;所述干燥选自冷冻干燥或喷雾干燥中的一种。

8. 根据权利要求1所述的一种含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精,其特征在于,所述氧化型茶多酚的制备方法包括以下步骤:将茶多酚溶于水中,碱化,保持pH值高于8.0,氧化。

9. 根据权利要求8所述的一种含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精,其特征在于,所述碱化采用加入碳酸钠的方式来进行;所述氧化采用通入空气的方式来进行。

10. 一种制备权利要求1所述洗洁精的方法,其特征在于,按配比,将茶皂素和氧化型茶多酚溶于水中,混匀。

## 一种含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精

### 技术领域

[0001] 本发明涉及洗涤用品,具体涉及一种含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精。

### 背景技术

[0002] 云南大叶种茶籽油具有优良的品质,受到广大消费者的欢迎,随着大叶种茶籽油产业的发展,副产物茶籽粕的产量也日益增多,而在云南当地,大部分茶籽粕被当作肥料和饲料使用,甚至还有一部分被直接丢弃,污染了环境。茶籽粕得不到良好的处理造成了极大的资源浪费,因此如何运用科技手段深度开发和利用好大叶种茶籽粕这个优质资源,是一项十分紧迫的任务。

[0003] 大叶种茶籽与油茶籽虽品种不同,但都含有茶皂素,茶皂素是一种天然的非离子型表面活性剂,具有很好的乳化、发泡等性能。表面活性剂是日化用品的主要有效成分,大部分日化用品是用化学表面活性剂制成的,化学表面活性剂是石油垃圾开发的副产品,有一定的毒性,长期使用,会严重危害人体健康。由于茶皂素是一种天然的植物表面活性剂,不会使人体产生毒素积累的不良反应,还可以起到保护环境的作用,是一种安全的天然植物资源,因此,用大叶种茶皂素可以制造出安全天然的洗涤产品。

[0004] 目前已有很多茶皂素的提取纯化方法,这些方法在粗提过程中均只注重于提取率,而后期的纯化方法繁琐复杂,投入洗洁精生产会使制作成本偏高,可行性小。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种安全有效的含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精。

[0006] 为实现上述发明目的,本发明所采用的技术方案是:

[0007] 一种含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精,包含以下重量百分比含量的组分:茶皂素15%~30%、氧化型茶多酚0.1%~1%和余量的水,以上重量百分比数均以洗洁精的总重量为基准并且各组分的重量百分数之和为100%计。

[0008] 茶叶发酵后,茶多酚氧化成了一类抗氧化聚合物——氧化型茶多酚,其具有很好的乳化作用,赋予了普洱茶良好的去油脂功效。因此,氧化型茶多酚可作为洗洁精的去油污成分之一,且氧化型茶多酚不仅有良好的乳化力,还有抗氧化、抑菌、护肤等功效,将氧化型茶多酚添加到洗洁精内不仅能增强洗洁精的去油污能力、有效抑菌,还能有护肤效果。

[0009] 作为优选,还包括乳酸链球菌素和脱氢乙酸钠;所述乳酸链球菌素的用量占整个所述洗洁精重量的0.1%~0.5%,所述脱氢乙酸钠的用量占整个所述洗洁精重量的0.1%~0.5%。所述乳酸链球菌素、脱氢乙酸钠为两种食品防腐剂,其中由于乳酸链球菌素可抑制大多数革兰氏阳性细菌,并对芽孢杆菌的孢子有强烈的抑制作用,是一种高效、无毒、安全、无副作用的天然绿色食品防腐剂。脱氢乙酸钠盐具有广谱的抗菌能力,对霉菌和酵母的抗菌能力尤强,几无副作用,安全性高,在食品中使用也不产生不正常的异味。常见的山梨酸钾、苯甲酸钠两种防腐剂为酸性防腐剂,在 $\text{pH} < 4$ 时有较强的抑菌效果,但单 $\text{pH} > 4$ 时,抑菌能力弱,含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精的 $\text{pH}$ 在6.5左右,因此山梨酸钾和苯

甲酸钠不适合做洗洁精防腐剂。而乳酸链球菌素和脱氢乙酸钠的pH适用范围比较广,在本发明洗洁精的pH范围内均有很强的防腐能力,二者复配在有效防腐的同时,还保证了含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精的安全性。

[0010] 作为优选,还包括海藻酸钠和聚丙烯酸钠;所述海藻酸钠的用量占整个所述洗洁精重量的0.1%~1%,所述聚丙烯酸钠的用量占整个所述洗洁精重量的0.1%~1%。所述的海藻酸钠和聚丙烯酸钠是两种安全无毒的食品增稠剂,二者复配后,胶体具有很好的透明度和流动性,符合洗洁精产品需求。

[0011] 作为优选,所述水为去离子水。

[0012] 作为优选,所述茶皂素的制备方法包括以下步骤:将茶籽粕粉加入乙醇浸提,浓缩,干燥。

[0013] 作为优选,所述乙醇的体积百分比浓度为65%~70%;所述浸提的温度为35℃~50℃,浸提的时间为3~5小时;所述茶籽粕粉与乙醇的质量比为1:10~15。

[0014] 常规的脱脂方法在工业化生产中很难将茶籽粕中的油脂完全去除,提取过程中,高浓度乙醇的提取液和高温会将茶籽粕中剩余的油脂提取出来,将提取液中的乙醇蒸发去除后,茶皂素水溶液就会与油脂发生乳化反应,使提取液变浑浊,不仅使茶皂素纯度变低,而且浑浊的提取物不符合洗洁精产品要求。低浓度乙醇的提取液和低温虽不会将油脂提出,但低醇浓度溶液因极性大,会将更多的色素和多糖等杂质溶出,且低乙醇浓度和低温会降低茶皂素提取率。作为其中的一种优选方式,在保证提取物澄清的同时也使提取率达到了最大值,采用脱除部分脂的茶籽粕粉来制备茶皂素。该方法省去了后续的纯化工艺,节约了成本,操作简单,可行性大。

[0015] 所述干燥选自冷冻干燥或喷雾干燥中的一种。

[0016] 作为优选,所述氧化型茶多酚的制备方法包括以下步骤:将茶多酚溶于水中,碱化,保持pH值高于8.0,氧化。在氧化过程中每24h取样1次,将样品稀释成500μg/mL进行全波长扫描(波长范围为200~1100nm,光程为1.0cm),直至相邻两次扫描图谱无明显差异即认为茶多酚氧化完全。

[0017] 作为优选,所述碱化采用加入碳酸钠的方式来进行;所述氧化采用通入空气的方式来进行。

[0018] 本发明还提供了一种制备所述洗洁精的方法,按配比,将茶皂素和氧化型茶多酚溶于水中,混匀。

[0019] 本发明具有以下技术优势:

[0020] 本发明产品为一款天然的植物洗洁精,去油污能力强,低泡易漂,对环境友好,且制作工艺简单,可实现工业化生产。

## 附图说明

[0021] 图1为不同清洗剂对农残的洗涤效果图。

## 具体实施方式

[0022] 下面对本发明的具体实施方式作进一步说明。在此需要说明的是,对于这些实施方式的说明用于帮助理解本发明,但并不构成对本发明的限定。此外,下面所描述的本发明

各个实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

#### [0023] 实施例1

[0024] 大叶种茶皂素的制备:将大叶种茶籽粕粉碎至100目,用石油醚以1:5的液料比提油脂12h,分离液料,自然风干后将粉放置80℃烘箱烘干,即得大叶种茶籽粉(脱脂不完全),之后用70%乙醇以1:10的液料比、50℃的温度浸提3h,离心取上清液,旋转蒸发浓缩去除乙醇后,将浓缩液冻干或喷雾干燥,即得大叶种茶皂素粗品。

[0025] 氧化型茶多酚的制备方法为:称取500g茶多酚溶于1L水中,加食品级碳酸钠进行碱化(保持 $\text{pH} \geq 8.0$ ),用加氧泵通入空气,氧化过程中每24h取样1次,将样品稀释成500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 进行全波长扫描(波长范围为200~1100nm,光程为1.0cm),直至相邻两次扫描图谱无明显差异即认为茶多酚氧化完全。

[0026] 按重量比,将20%大叶种茶皂素、0.3%氧化型茶多酚、0.2%乳酸链球菌素、0.3%脱氢乙酸钠溶解于78%去离子水中,溶解后,边搅拌边分别加入0.7%海藻酸钠和0.5%聚丙烯酸钠,搅拌均匀,即得含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精。

#### [0027] 实施例2

[0028] 大叶种茶皂素的制备:将大叶种茶籽粕粉碎至100目,用石油醚以1:5的液料比提油脂12h,分离液料,自然风干后将粉放置80℃烘箱烘干,即得大叶种茶籽粉(脱脂不完全),之后用65%乙醇以1:15的液料比、45℃的温度浸提5h,离心取上清液,旋转蒸发浓缩去除乙醇后,将浓缩液冻干或喷雾干燥,即得大叶种茶皂素粗品。

[0029] 氧化型茶多酚的制备方法为:称取500g茶多酚溶于1L水中,加食品级碳酸钠进行碱化(保持 $\text{pH} \geq 8.0$ ),用加氧泵通入空气,氧化过程中每24h取样1次,将样品稀释成500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 进行全波长扫描(波长范围为200~1100nm,光程为1.0cm),直至相邻两次扫描图谱无明显差异即认为茶多酚氧化完全。

[0030] 按重量比,将17%大叶种茶皂素、1%氧化型茶多酚、0.2%乳酸链球菌素、0.3%脱氢乙酸钠溶解于80%去离子水中,溶解后,边搅拌边分别加入1%海藻酸钠和0.5%聚丙烯酸钠,搅拌均匀,即得含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精。

[0031] 为体现本发明的技术效果,特将上述实施例1所得含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精作以下试验:

#### [0032] 1实验方法

[0033] 1.1含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精乳化力的测定试验

[0034] 为了对比市售洗洁精和含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精的乳化能力,分别用量筒法测定两种洗洁精的乳化力。

[0035] 用移液管吸取40g 1%试样溶液放入100g具塞量筒内,再用移液管吸取40g大豆油放入同一量筒。塞紧玻璃塞,上下猛烈振动10下,静置1min,再同样振动10下,静1min,如此重复5次后,立即用秒表记录时间,至水相分出10mL时,记录分出的时间,重复三次,取平均值。作为乳化力的比较,乳化力越强则时间也越长。

[0036] 1.2含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精对果蔬农残去除效果检测实验

[0037] 1.2.1样品的制备

[0038] 取适量10%联苯菊酯、40%毒死蜱、10%氯氟氰菊酯用清水稀释,配成混合农药液,将刚采收未喷洒过农药的茄子、白菜、黄瓜、辣椒、豇豆、苹果样品置于混合农药液中浸

泡10min,并不停搅拌以保证药液分布均匀,取出晾干,即为载药样品。取5g样品(瓜果类取表皮部位)测定原始农药残留量,作为对照组。

[0039] 将茄子、白菜(叶菜类)、黄瓜、辣椒、豇豆、苹果样品都平均分为4组,分别为对照组、清水组、市售洗洁精组和含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精组。

[0040] 将污染后的果蔬样品分别浸泡于1L清水、1%市售洗洁溶液、1%含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精溶液中,期间用玻璃棒搅拌,20min后取出,用清水冲洗1min,自然晾干备用。

[0041] 样品前处理参照NY/T761-2008,处理步骤略有改动。

[0042] 取制备好的果蔬按不同组分别用组织捣碎机搅碎,称取5g,放入50mL离心管中,加入40mL乙腈,震荡提取30min,之后用4200r/min离心5min,取10mL上清液加入试管,氮吹仪浓缩至2mL。之后用固相萃取(Solid Phase Extraction,简称SPE)技术萃取农药,在PestiCarb/NH<sub>2</sub>氨基复合柱中加入约2cm高的无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,用4mL乙腈/甲苯(3:1)溶液进行活化,当液面到达Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的顶部时,迅速将样品浓缩液移至净化柱上,分别用2mL乙腈/甲苯(3:1)洗涤液试管三次,并将洗涤液移入柱中,之后用25mL乙腈:甲苯(3:1)分次洗涤柱子,待所有洗脱下来的液体收集完毕之后,氮吹浓缩至固溶物出现,加入1mL丙酮,超声复溶后过0.22μm有机膜,置于进样小瓶中待测。按以上方法每组重复三次,取平均值。

[0043] 1.2.2检测条件

[0044] 色谱柱:VF-1701(30m×0.25mm,0.25μm);进样温度:250℃,程序升温:80℃保持1min;以30.0℃/min升至130℃不保持;以5.0℃/min升至250℃不保持;以10.0℃/min升至275℃,保持23min;载气:氦气(纯度99.999%),柱流量:1.2mL/min;进样量:1μL;进样时间:1min;进样方式:不分流。

[0045] 离子源温度:230℃;色谱-质谱接口温度:280℃;溶剂延迟6min;离子化方式:EI,电子能量:70eV,测定方式:SIM。

[0046] 1.3含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精小鼠急性毒性试验

[0047] 1.3.1预试:取禁食16h的小鼠20只,雌性各半,均分5组,灌胃给予含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精30g/kg、25g/kg、15g/kg、9g/kg、5.4g/kg,结果30g/kg组4只全死,25g/kg组4只全死,15g/kg组4只2死,9g/kg组4只无死,5.4g/kg组4只无死。

[0048] 正式试验系列给药量设为25.0g/kg、20.0g/kg、16.0g/kg、12.8g/kg、10.2g/kg,  $i=0.80$ ,1次性给药。

[0049] 1.3.2分组、配药、给药

[0050] 将60只雄性小鼠均分6组:阴性对照组、含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精25.0g/kg组、20.0g/kg组、16.0g/kg组、12.8g/kg组、10.2g/kg组;将60只雌性小鼠均分6组:阴性对照组、含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精25.0g/kg组、20.0g/kg组、16.0g/kg组、12.8g/kg组、10.2g/kg组;给药前禁食16h。

[0051] 将含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精,配成浓度0.833g原液/g、0.667g原液/g、0.534g原液/g、0.427g原液/g、0.342g原液/g的混悬液,按30g/kg容量分别给各组小鼠1次性灌胃,阴性对照组灌服等体积的蒸馏水。

[0052] 1.2.3观察指标:观察2周内全体小鼠的一般状况:体态、四肢活动、呼吸、毛色、二便、濒死症状、死亡情况及体重等。

[0053] 2.实验结果

[0054] 2.1乳化力测定试验结果

[0055] 1%市售洗洁精的10mL水层分出时间为 $21.75 \pm 0.53$ min,1%含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精的10mL水层分出时间为 $62.60 \pm 0.65$ min,可见,含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精的乳化力比市售洗洁精强。

[0056] 2.2去除农残效果

[0057] 试验结果见图1,图1中,A-F分别表示茄子、白菜、黄瓜、辣椒、豇豆、苹果;1-3分别表示清水组、市售洗洁精组和含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精组。

[0058] 从图1可看出,虽然不同果蔬间的农残去除效果存在差异,但是去除率趋势基本一致,用两种洗洁精清洗对毒死蜱、联苯菊酯、氯氟氰菊酯这几种农药的去除效果均优于用水清洗的效果,且本发明洗洁精对果蔬的农残去除率高于市售洗洁精。

[0059] 因实验所用的三种农药均为脂溶性农药,需用表面活性剂的乳化性能将其乳化去除,由乳化力检测结果可知,本发明洗洁精的去油污能力要比市售洗洁精强,与农残去除率结果一致。

[0060] 2.3含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精小鼠急性毒性试验结果

[0061] 试验结果见表1、表2。

[0062] 表1含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精雄性小鼠急性毒性试验结果( $\bar{x} \pm s$ )

[0063]

组别	药前体重 (n)	药后 1w (n)	药后 2w (n)	死亡情况
阴性对照组	25.71±1.07 (10)	31.19±2.38 (10)	36.92±2.15 (10)	0/10
25.0g/kg 组	25.68±1.17 (10)	—	—	10/10
20.0g/kg 组	25.70±1.35 (10)	29.10±1.13 (3)	35.13±0.81 (3)	7/10
16.0g/kg 组	25.62±1.15 (10)	30.98±2.62 (4)	35.15±1.83 (4)	6/10
12.8g/kg 组	25.70±1.38 (10)	31.38±2.24 (5)	36.16±2.75 (5)	5/10
10.2g/kg 组	25.66±0.99 (10)	31.08±4.60 (9)	36.73±4.62 (9)	1/10
LD50=14.807g / kg				
LD5095%可信限 12.391~17.694g / kg				

[0064] 表2含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精雌性小鼠急性毒性试验结果( $\bar{x} \pm s$ )

[0065]

组别	药前体重 (n)	药后 1w (n)	药后 2w (n)	死亡情况
阴性对照组	25.19±0.79 (10)	31.20±2.11 (10)	35.01±1.53 (10)	0/10
25.0g/kg 组	25.20±0.52 (10)	—	—	10/10
20.0g/kg 组	25.23±1.07 (10)	30.10 (1)	35.90 (1)	9/10
16.0g/kg 组	25.21±0.88 (10)	32.83±0.45 (3)	35.93±1.14 (3)	7/10
12.8g/kg 组	25.17±0.93 (10)	31.34±2.61 (7)	35.36±2.68 (7)	3/10
10.2g/kg 组	25.20±0.84 (10)	30.27±1.35 (10)	34.38±1.73 (10)	0/10
LD50=14.386g / kg				
LD5095%可信限 12.606~16.417g / kg				

[0066] 含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精雄性小鼠LD50=14.807ml/kg,其95%的可信限为12.391-17.694ml/kg;雌性小鼠LD50=14.386ml/kg,其95%的可信限为12.606-16.417ml/kg;濒死小鼠剖检主要脏器肉眼观察均未见明显异常;未死小鼠24h后逐渐恢复正常,2周内体重按正常态势增长。

[0067] 从极性毒性实验结果可判断,含有氧化型茶多酚的食品级茶皂素洗洁精的雌雄两种小鼠LD50均大于5g/kg,小于15g/kg,属于实际无毒级,且其值接近15,证明此洗洁精的安全性很高。

[0068] 综上所述,本发明通过将以上多项技术进行有效集成,实现了大叶种茶皂素、氧化型茶多酚制作洗洁精的最佳效果,市场竞争力强,应用前景广阔。

[0069] 以上对本发明的实施方式作了详细说明,但本发明不限于所描述的实施方式。对于本领域的技术人员而言,在不脱离本发明原理和精神的情况下,对这些实施方式进行多种变化、修改、替换和变型,仍落入本发明的保护范围内。



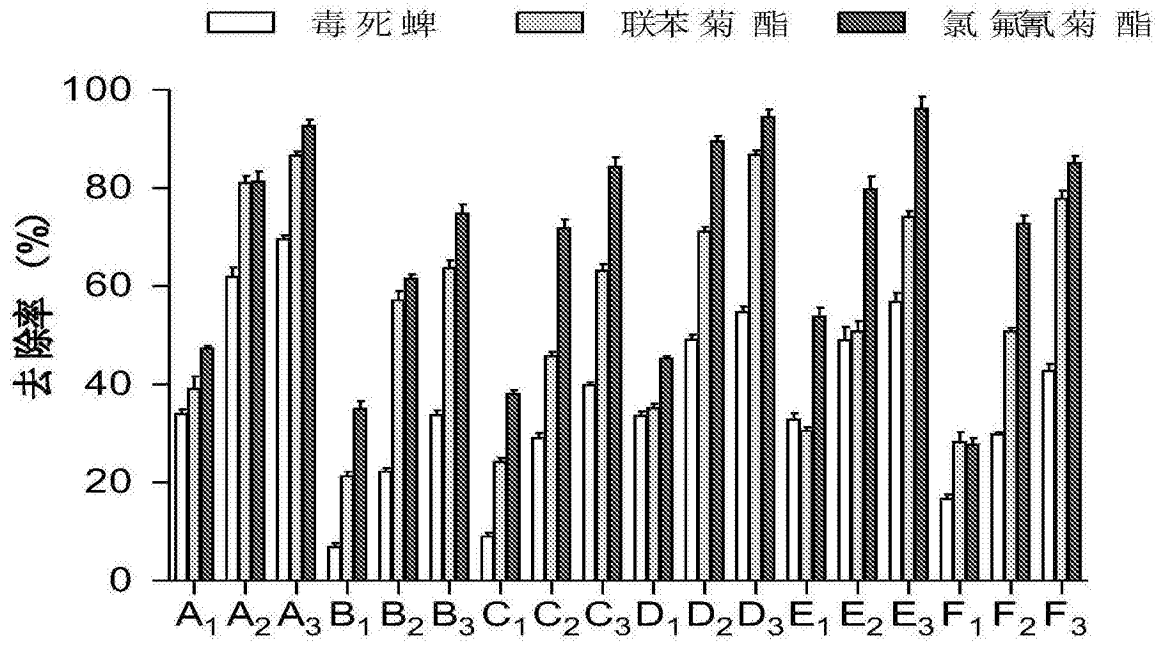


图1