

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

component. A tea saponin solution with a concentration of 10-200 g/L is used for oil extraction. The present invention also involves an application, such as using the method to extract oils from a camellia fruit or seed and an oil product obtained by the method. Using a tea saponin-containing water solution for oil extraction can significantly reduce use of the extraction agent, achieves an oil extraction rate of 94% or more, and reduces wastewater production.

(57) 摘要: 一种水媒法提油方法以及茶皂素在提高水媒法提油效率中的应用, 所述方法是以水或含有乙醇的水溶液为媒介, 将待提取的物料粉碎后浸泡于50~100℃的含有茶皂素的提取剂中0.5~3h, 调节pH为8~10, 再离心分离渣相、水相、油相和乳状液; 收集油相和乳状液, 进行破乳, 获得清油。所述茶皂素是物料本身含有的、在提取过程中进入水相的, 或额外添加的, 使用浓度为10~200g/L的茶皂素溶液进行提油。还涉及该方法在提取山茶科果实或种子的油脂方面的应用, 以及由该方法所获得的油脂产品。利用含有茶皂素的水溶液进行提油, 可以大幅度降低提取剂的使用, 使提油率达到94%以上, 并且减少废水产生。

一种茶皂素辅助的水媒法提油方法

技术领域

本发明涉及一种茶皂素辅助的水媒法提油方法，属于油料加工技术领域。

背景技术

水媒法的概念是基于对近半个多世纪发展的除压榨法和浸出法之外的提油技术的分析和归类而提出的。所谓水媒法，是指以水为主要媒介的提油技术，可辅以或不辅以与水互溶的可食用物质（例如乙醇）、食品级酶、超声波、微波等处理以破坏油料细胞壁和/或破乳的食用油提取技术。其中乙醇辅助水提法是水媒法发展的最新阶段，其提油的基本原理为乙醇的表面张力小于水的表面张力，乙醇的加入使得油水乳化体系失去稳定，利于清油得率的提高。然而乙醇水提法同样存在乙醇使用量大，成本较高等缺陷。同样，其他水媒法存在例如水酶法酶的用量较大，超声波和微波辅助等存在能量消耗较大等缺陷。

发明内容

本方法的第一个目的是提供一种水媒法提油的方法，该方法以水或含有乙醇的水溶液为媒介，应用含有茶皂素的提取剂进行提油，将待提取的物料粉碎后，浸泡于 50~100℃ 的提取剂中 0.5~3 h，调节 pH 为 8~10，再离心分离渣相、水相、油相和乳状液；收集油相和乳状液，进行破乳，获得清油。

在本发明的一种实施方式中，所述方法是将待提取的物料粉碎后，浸泡于 70℃ 的提取剂中 0.5 h，调节 pH 为 9，再离心分离渣相、水相、油相和乳状液；收集油相和乳状液，进行破乳，获得清油。

在本发明的一种实施方式中，所述茶皂素是物料本身含有的、在提取过程中进入水相的，或额外添加的。

在本发明的一种实施方式中，所述物料包括油料作物的果实或种子。

在本发明的一种实施方式中，所述物料为油茶籽，用于提取油茶籽油。

在本发明的一种实施方式中，所述表面活性剂能够控制油相和提取剂之间的界面张力为 2~8mN/m。

在本发明的一种实施方式中，所述粉碎是粉碎至粒径为 10~50 μm。

在本发明的一种实施方式中，所述破乳包括冷冻破乳、酶法破乳或乙醇溶液破乳。

在本发明的一种实施方式中，所述方法具体步骤如下：

(1) 取新鲜的的粉碎至粒径 20-40μm 的油茶籽原料，加入含有 0~200 g/L 茶皂素的水溶

液为提取剂，使料液比为 1: 3~10，充分混匀；

(2) 将混合液边搅拌边加热升温至 50~100℃，调节 pH 至 8~10，保温 0.5~3 h；

(3) 反应结束后离心，获得渣相、水相、油相和乳状液；

(4) 将其中的油相和乳状液破乳。

在本发明的一种实施方式中，所述方法用于制备以油料果实或种子为原料的油脂。

在本发明的一种实施方式中，所述方法用于提取山茶科果实或种子的油脂。

本发明的第二个目的是提供含茶皂素的提取剂在油脂提取方面的应用；所述含茶皂素的提取剂为含茶皂素的溶液，茶皂素浓度为 10~200 g/L。

本发明的第三个目的是提供一种提取山茶油的方法，所述方法是以水溶液为提取剂，将待提取的物料粉碎后，浸泡于 70℃的提取剂中 0.5 h，调节 pH 为 9，再离心分离渣相、水相、油相和乳状液；收集油相和乳状液，进行破乳，获得清油；收集水相作为下一批物料的提取剂，重复利用水相提油至少 5 次。随着循环次数的增加，水相中的茶皂素含量不断提高。

在本发明的一种实施方式中，重复利用水相提油 5~12 次。

在本发明的一种实施方式中，所述方法的具体步骤为：

(1) 取新鲜的粉碎至粒径 20 μ m 的油茶籽原料，加入水，使反应料液比为 1: 5；

(2) 将混合液边搅拌边加热升温至 70℃，调节 pH 至 9，保温 0.5 h；

(3) 离心获得渣相、水相、油相和乳状液；

(4) 取出其中的油相和乳状液，进行破乳，得到清油；取出其中的水相，作为下一次提油的提取剂，体积不足部分用水补充至料液比为 1: 5，重复步骤 (1) ~ (3)。

本发明的第四个目的是提供应用所述方法制备的油茶籽油产品或含有油茶籽油的产品。

有益效果：

1、本发明的提油过程不需使用乙醇，既可节约成本又可提高生产过程中的安全性，不需防爆等措施；

2、本方法在纯水作为起始提取剂时，经水相的多次重复使用，可使提油率由原来的 75% 左右提高至 92% 以上；以 15% 的乙醇水溶液为起始提取剂时，经水相的多次重复利用，可使提油率由原来的 89% 左右，提高至 94% 以上。

3、本发明的提取介质中除了水之外还含有油茶籽中本身含有的茶皂素或外加的茶皂素。茶皂素能够降低提取介质的表面张力，促进油从油料中向提取介质的溶出。提取过程中，油茶籽中本身含有的茶皂素会进入到水溶液（水相）中，前一批的水相作为下一批原料的提取介质。经多次重复，提取介质中的茶皂素含量不断提高，油的提取率不断提高，同时水相中

茶皂素、蛋白质和茶多糖含量也不断提高。以纯水为起始提取剂时，水相重复使用 11 次后，水相中茶皂素含量由一次提取的 4.27% 提升至 17.63%，蛋白质含量由一次提取的 3.19% 提升至 11.98%，总糖含量由一次提取的 1.74% 提升至 5.60%。非常有利于水相中的茶皂素、蛋白质和茶多糖的回收利用。

4、本发明的方法通过水相的循环使用，使作为提取剂的水的用量大幅减少，既节约了成本，又减少了废水的产生，在达到经济效益提高的同时达到节能降耗和环境保护，可谓一举多得。

附图说明

图 1 为重复使用纯水作为水相提取时总脂肪在各相中的分布；

图 2 为提油后的各级干渣脂肪含量；

图 3 为提油后的各级水相脂肪含量；

图 4 为提油后的脱脂干渣的蛋白含量；

图 5 为提油后各级水相的伴随物含量；

图 6 为不同提取剂的提油效果；

图 7 为放大试验规模后各相的脂肪分布；

图 8 为放大试验规模后重复使用的水相中的伴随物浓度变化；

图 9 为重复使用 15% 的乙醇提取时总脂肪在各相中的分布。

具体实施方式

1. 提油率（数值上与清油得率相等）=清油质量/原料脂肪含量；定义：反应结束后清油占原料所含总脂肪的比例；

2. 原料及渣相脂肪测定：索氏抽提法；

3. 水相脂肪测定：Rose-Gottlieb 法；

4. 水相蛋白测定：福林酚法；

5. 水相总糖测定：苯酚-硫酸法；

6. 水相茶皂素测定：香草醛-硫酸比色法；

7. 渣相蛋白测定：凯氏定氮法；

8. 界面张力测定：使用全自动表面张力测定仪（DCAT21）进行测定

实施例 1 不同水相重复利用次数的提取效果比较

（1）取新鲜的粉碎好的油茶籽原料 200 g（粉碎至粒径 20 μ m），加入 1 L 去离子水（反应料液比为 1：5）充分混匀；

(2) 边搅拌边将物料于 70℃ 浸泡 30 min；使用 20% NaOH 调节 pH=9.0，继续保温 1 h；

(3) 反应结束后使用 5000 rpm 的转速离心 15 min，使得反应液中的料液达到渣相、水相、油相和乳状液四部分的分离。

(4) 取出其中的油相和乳状液，置于 -20℃ 冰箱 24 h，并在 50℃ 水浴条件下进行冷冻破乳，计算清油得率；取出其中的渣相进行烘干，粉碎后测定其中的脂肪等含量；取出其中的水相，作为下一次提油的反应液，若反应液不足则进行补水至 1 L。重复步骤 (1) ~ (3)，直至渣相中脂肪含量趋于稳定，同时测定其中的脂肪等物质含量。

水相重复使用过程中清油得率、渣相的含油以及水相的含油变化如图 1 所示。清油占总脂肪的比例可由最初的 75.76% 提升至约 91.21%，水相中的油占总脂肪的比例则由 5.39% 提升至约 20.55%，渣相中脂肪占总脂肪的含量则由 3.72% 降低至约 2.37%。

如图 2 所示，随着水相的重复利用，渣相中的脂肪含量可由最初的 9.00% 降低至约 3.10%。

如图 3 所示，随着水相的重复利用，水相中的脂肪含量则可由最初的 0.64% 提升至约 2.25%，提升幅度明显，可用于后期游离油的回收和其他伴随物的回收。

渣相中蛋白含量变化如图 4，随着水相的重复利用，渣相中的蛋白含量可由 8.92% 提升至约 10.19%。提油过程中原料所含的蛋白在水相中积累，使得水相中的蛋白不断升高，而进入水相的蛋白随着蛋白浓度的提升，其溶解性降低，从而使得渣相中的蛋白升高。

对水相中的其它物质组成进行测定，结果如图 5 所示，随着水相的重复利用，其中的蛋白、茶皂素 (TS) 和总糖含量不断积累。蛋白含量可由 3.19% 提升至 11.98%，茶皂素可由 4.27% 提升至 17.63%，而总糖可由 1.74% 提升至 5.60%。

对提取前后体系的界面张力进行测定，结果显示，以水为提取剂提取一次后，界面张力由 7.57 mN/m 降低为 5.32 mN/m。

发明人还以仅含有蛋白或仅含有糖的水溶液作为提取剂，按照实施例 1 的方法进行提油，结果显示，提油率并无明显上升。

实施例 2 不同水相提取剂的提取效果比较

分别取 4 组质量为 200 g 新鲜的粉碎至粒径 20 μ m 的油茶籽原料，第一组加入 1 L 浓度为 40 g/L 的茶皂素溶液，第二组加入 1 L 去离子水，第三组加入 1 L 体积分数为 15% 的乙醇水溶液，第四组加入 1 L 实施例 1 中重复利用 1 次的提取液，将油茶籽原料与各溶液按照料液比 1:5 充分混匀后置于反应器中。

提取步骤按实施例 1 的步骤 (2) ~ (3) 的方式进行。

取出其中的油相和乳状液，置于 -20℃ 冰箱 24h，并在 50℃ 水浴条件下进行冷冻破乳，计

算清油得率。取出其中的渣相进行烘干，粉碎后测定其中的脂肪等含量。

对提取剂体系的界面张力进行测定，结果显示，油相与提取剂之间的界面张力分别为：40 g/L 茶皂素溶液（5.75mN/m），去离子水（8.20mN/m），15%乙醇水溶液（2.12mN/m），重复使用一次的提取液（7.96mN/m）。

分别测定四组原料反应后的提油率，结果显示，使用 4%茶皂素提取的提油率为 81.68%；使用去离子水提取的提油率为 75.45%；使用 15%乙醇水溶液提取的提油率为 89.39%；使用重复利用 1 次的提取液提取的提油率为 80.96%。

实施例 3 不同茶皂素溶液的提取效果比较

采用不同浓度（0~100 g/L）的茶皂素溶液对粉碎后的油茶籽进行提油，分别使用去离子水、10 g/L 茶皂素溶液、40 g/L 茶皂素溶液和 100 g/L 的茶皂素溶液进行提取，提取步骤具体如下：

（1）取新鲜的粉碎好的油茶籽原料 200 g（粉碎至粒径 20 μ m），分别加入 1L 上述去离子水或茶皂素溶液（反应料液比为 1：5）充分混匀；

（2）边搅拌边升温至 70 $^{\circ}$ C，使物料浸泡 30 min；使用 20% NaOH 调节 pH=9.0，继续反应 1 h；

（3）反应结束后使用 5000 rpm 的转速离心 15 min，使得反应液中的料液达到渣相、水相、油相和乳状液四部分的分离。

对提取剂体系的界面张力进行测定，结果显示，油相与提取剂之间的界面张力分别为：去离子水（8.20mN/m），10 g/L 茶皂素溶液（7.85mN/m），40 g/L 茶皂素溶液（5.75mN/m），100 g/L 茶皂素溶液（5.43mN/m）。

计算反应后的提油率分别为：纯水组 75.45%；10 g/L 茶皂素组 76.47%；40 g/L 茶皂素组 82.68%；100 g/L 茶皂素组 81.44%。

实施例 4 不同提取剂的提取效果比较

分别尝试去离子水、50 g/L 吐温 20、体积分数 15%的乙醇、40 g/L 的茶皂素水溶液和 100 g/L 的十二烷基硫酸钠水溶液的提油效果。具体过程如下：

（1）取新鲜的使用中药粉碎机粉碎至粒径约为 20 μ m 的油茶籽原料 5 组各为 200g，第一组加入 1L 去离子水，第二组加入 1L 浓度为 10%的吐温 20 水溶液，第三组加入体积分数为 15%的乙醇水溶液，第四组加入 1L 浓度为 4%的茶皂素溶液，第五组加入 1L 浓度为 10%的十二烷基硫酸钠水溶液（反应料液比为 1：5）充分混匀；

（2）边搅拌边升温至 70 $^{\circ}$ C，使物料浸泡 30min；使用 20%NaOH 调节 pH=9.0，继续反

应 1 h;

(3) 反应结束后使用 5000rpm 的转速离心 15min, 使得反应液中的料液达到渣相、水相、油相和乳状液四部分的分离。

取出其中的油相和乳状液, 置于-20℃冰箱 24h, 并在 50℃水浴条件下进行冷冻破乳, 计算清油得率。取出其中的渣相进行烘干, 粉碎后测定其中的脂肪等含量。

对提取剂体系的界面张力进行测定, 结果显示, 油相与提取剂之间的界面张力分别为: 去离子水 (8.20mN/m), 50 g/L 吐温 20 (4.8mN/m), 15%乙醇水溶液 (2.12mN/m), 40 g/L 茶皂素溶液 (5.75mN/m), 100 g/L 十二烷基硫酸钠水溶液 (16.2mN/m)。

五组原料反应后的提油结果如图 6 所示, 对比后发现, 加入吐温 20、乙醇和茶皂素后, 清油得率明显高于纯水提油效果, 而加入 10%十二烷基硫酸钠的提油效果则明显较差。其中吐温 20 和茶皂素组的清油得率分别可以达到 80.84%和 82.21%, 接近 15%乙醇水溶液的提油效果, 100 g/L 十二烷基硫酸钠的清油得率仅为 55.47%。

不同的提取剂之间, 乳状液中残留的脂肪比例也不同, 相同原料产生的乳状液中残留的脂肪占总脂肪分别为: 10%十二烷基硫酸钠组 (25.80%) > 纯水组 (12.99%) > 10%吐温 20 组 (8.86%) > 4%茶皂素组 (6.71%) > 15%乙醇组 (6.28%)。

吐温 20 和茶皂素均为非离子型表面活性剂, 其 HLB 值均为约 15-17, 而十二烷基硫酸钠属于一种阴离子表面活性剂, 其 HLB 值约为 40。吐温 20 和茶皂素为提取剂的提取过程中的乳状液含量更少, 清油得率更高。而茶皂素作为一种天然的非离子型表面活性剂大量存在于油茶籽油提油过程的水相中, 是理想的天然提取剂。

实施例 5

使用 800 g 原料进行放大提油反应, 其流程如下:

(1) 取新鲜的使用中药粉碎机粉碎至粒径约为 20 μ m 的油茶籽原料 800g, 加入 4L 去离子水 (反应料液比为 1: 5) 充分混匀;

(2) 边搅拌边升温至 70℃, 使物料浸泡 30min; 使用 20%NaOH 调节 pH=9.0, 继续反应 1h;

(3) 反应结束后使用 5000rpm 的转速离心 15min, 使得反应液中的料液达到渣相、水相、油相和乳状液四部分的分离。

(4) 取出其中的油相和乳状液, 置于-20℃冰箱 24h, 并在 50℃水浴条件下进行冷冻破乳, 计算清油得率。取出其中的渣相进行烘干, 粉碎后测定其中的脂肪等含量。取出其中的水相, 作为下一次提油的反应液, 若反应液不足则进行补水。重复步骤 (1) ~ (3), 直至渣

相中脂肪含量趋于稳定,即所得渣相的脂肪含量变化稳定在 1%以内时,同时测定其中的脂肪等含量。并测定水相中茶皂素、总糖和蛋白质的浓度。

当清油得率趋于稳定时(第 8 次重复利用后),取出部分水相可用作伴随物和脂肪的分离。

水相重复使用过程中清油得率、渣相的含油以及水相的含油和伴随物的变化如图 7~8 所示:

由图 7 可知,反应规模放大至使用 800g 原料并重复使用水相提油 12 次后,清油得率以及脂肪在渣相和水相中的分布规律呈现与小规模提取相同的趋势。清油得率从 75.62%上升至 92.06%;渣相中脂肪占总脂肪的比例从 11.90%降低至 3.38%;水相中脂肪占总脂肪的比例从 3.21%上升至 10.87%。且随着水相的重复利用,提油过程中的乳状液产生量不断降低,使得清油含量得以上升。

由图 8 可知,水相中伴随物均处于不断积累上升的过程。其中茶皂素含量可从 4.45%上升至约 16%;蛋白浓度可从 3.5%上升至 10.91%;总糖浓度可从 2.67%上升至 6.97%,均与小规模提取的规律一致。

与实施例 2 相比,放大规模的提取效果在蛋白、茶皂素含量及总糖含量方面均有相对于原浓度约两倍的提高。

实施例 6

(1) 取新鲜的粉碎好的油茶籽原料 200 g (粉碎至粒径 20 μ m), 加入 1 L 体积分数为 15%的乙醇水溶液(反应料液比为 1: 5)充分混匀;

(2) 边搅拌边将物料于 70 $^{\circ}$ C 浸泡 30 min; 使用 20% NaOH 调节 pH=9.0, 继续保温 1 h;

(3) 反应结束后使用 5000 rpm 的转速离心 15 min, 使得反应液中的料液达到渣相、水相、油相和乳状液四部分的分离。

(4) 取出其中的油相和乳状液, 置于-20 $^{\circ}$ C 冰箱 24 h, 并在 50 $^{\circ}$ C 水浴条件下进行冷冻破乳, 计算清油得率; 取出其中的渣相进行烘干, 粉碎后测定其中的脂肪等含量; 取出其中的水相, 作为下一次提油的反应液, 若反应液不足则进行补水至 1 L。重复步骤(1)~(3), 直至渣相中脂肪含量趋于稳定, 同时测定其中的脂肪等物质含量。

结果如图 9 所示, 当使用体积分数为 15%的乙醇水溶液进行提油, 并重复使用水相 11 次时, 其提油率可从 89.76%上升至约 94.10%; 渣相中脂肪的残留率可从 2.92%降低至 2.08%; 而水相中的脂肪残留率由 4.39%上升至 17.31%。

实施例 7

(1) 取新鲜的粉碎好的油茶籽原料 500 g (粉碎至粒径 20-40 μ m), 加入 1.5 L 纯水(反

应料液比为 1: 3) 充分混匀;

(2) 边搅拌边升温至 70°C, 使物料浸泡 30 min; 使用 20% NaOH 调节 pH=9.0, 继续反应 1 h;

(3) 反应结束后使用 5000 rpm 的转速离心 15 min, 使得反应液中的料液达到渣相、水相、油相和乳状液四部分的分离。

计算反应后的提油率为 65.54%。

实施例 8

(1) 取新鲜的粉碎好的油茶籽原料 500 g (粉碎至粒径 20-40 μ m), 加入 1.5 L 纯水 (反应料液比为 1: 3) 充分混匀;

(2) 边搅拌边升温至 70°C, 使物料浸泡 30 min; 使用 20% NaOH 调节 pH=9.0, 继续反应 2 h;

(3) 反应结束后使用 5000 rpm 的转速离心 15 min, 使得反应液中的料液达到渣相、水相、油相和乳状液四部分的分离。

计算反应后的提油率为 67.36%。

实施例 9

(1) 取新鲜的粉碎好的油茶籽原料 1 kg (粉碎至粒径 20-40 μ m), 分别加入 10 L 纯水 (反应料液比为 1: 10) 充分混匀;

(2) 边搅拌边升温至 70°C, 使物料浸泡 30 min; 使用 20% NaOH 调节 pH=9.0, 继续反应 1h;

(3) 反应结束后使用 5000 rpm 的转速离心 15 min, 使得反应液中的料液达到渣相、水相、油相和乳状液四部分的分离。

计算反应后的提油率为 80.02%。

实施例 10

(1) 取新鲜的粉碎好的油茶籽原料 1 kg (粉碎至粒径 20-40 μ m), 分别加入 10 L 纯水 (反应料液比为 1: 10) 充分混匀;

(2) 边搅拌边升温至 70°C, 使物料浸泡 30 min; 使用 20% NaOH 调节 pH=10.0, 继续反应 1h;

(3) 反应结束后使用 5000 rpm 的转速离心 15 min, 使得反应液中的料液达到渣相、水相、油相和乳状液四部分的分离。

计算反应后的提油率为 82.33%。

实施例 11

(1) 取新鲜的粉碎好的油茶籽原料 1 kg (粉碎至粒径 20-40 μm)，分别加入 10 L 纯水 (反应料液比为 1: 10) 充分混匀；

(2) 边搅拌边升温至 90 $^{\circ}\text{C}$ ，使物料浸泡 30 min；使用 20% NaOH 调节 pH=10.0，继续反应 1h；

(3) 反应结束后使用 5000 rpm 的转速离心 15 min，使得反应液中的料液达到渣相、水相、油相和乳状液四部分的分离。

计算反应后的提油率为 84.02%。

实施例 12

(1) 取新鲜的粉碎好的油茶籽原料 1 kg (粉碎至粒径 20-40 μm)，分别加入 10 L 纯水 (反应料液比为 1: 10) 充分混匀；

(2) 边搅拌边升温至 50 $^{\circ}\text{C}$ ，使物料浸泡 30 min；使用 20% NaOH 调节 pH=10.0，继续反应 1h；

(3) 反应结束后使用 5000 rpm 的转速离心 15 min，使得反应液中的料液达到渣相、水相、油相和乳状液四部分的分离。

计算反应后的提油率为 75.45%。

实施例 13 对山茶科的其它种子进行提油

具体实施方式同前述实施例，区别在于，物料为油茶籽、茶叶籽、茶花籽。提油率如表 1 所示。

表 1

| 提取步骤 | 提取剂 | 油茶籽 | 茶叶籽 | 茶花籽 |
|-------|----------------------------|--------|-------|-------|
| 实施例 2 | 去离子水 | 76.3% | 72.9% | 73.4% |
| 实施例 2 | 15%乙醇水溶液 | 89.76% | 84.4% | 86.6% |
| 实施例 5 | 重复使用 11 次后茶皂素浓度为 14.5%的水溶液 | 92.21% | 87.6% | 89.7% |
| 实施例 6 | 重复使用 11 次后茶皂素浓度为 16%的乙醇溶液 | 94.10% | 90.2% | 92.5% |

对比例 1

应用 span-20 进行提油，提取步骤同实施例 4，结果显示，提取率为 51.6%。

虽然本发明已以较佳实施例公开如上，但其并非用以限定本发明，任何熟悉此技术的人，在不脱离本发明的精神和范围内，都可做各种的改动与修饰，因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

权利要求书

1、一种水媒法提油的方法，其特征在于，以水或含有乙醇的水溶液为媒介，应用含有茶皂素的提取剂进行提油；所述方法将待提取的物料粉碎后，浸泡于 50~100℃ 的提取剂中 0.5~3 h，调节 pH 为 8~10，再离心分离渣相、水相、油相和乳状液；收集油相和乳状液，进行破乳，获得清油。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述茶皂素是物料本身含有的、在提取过程中进入水相的，或额外添加的。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，物料包括油料作物的果实或种子。

4、根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述物料为油茶籽，用于提取山茶油。

5、根据权利要求 1~4 任一所述的方法，其特征在于，物料和提取剂按料液比 1: 3~10 的比例混合；所述提取剂为前一次提取得到的水相。

7、根据权利要求 1~6 任一所述的方法，其特征在于，控制油相和提取剂之间的界面张力 ≤ 13 mN/m。

8、根据权利要求 1 或 7 所述的方法，其特征在于，破乳过程采用包括冷冻破乳、酶法破乳或乙醇溶液破乳的方法。

9、根据权利要求 1~8 任一所述的方法，其特征在于，所述方法具体步骤如下：

(1) 取新鲜的粉碎后的油茶籽原料，加入含有 0~200 g/L 茶皂素的水溶液为提取剂，充分混匀；

(2) 将混合液边搅拌边加热升温至 50~100℃，调节 pH 至 8~10，保温 0.5~3 h；

(3) 反应结束后离心，获得渣相、水相、油相和乳状液；

(4) 将其中的油相和乳状液破乳。

10、茶皂素在辅助提高水媒法提油效率方面的应用，其特征在于，应用浓度为 10~200 g/L 的茶皂素溶液进行提油。

11、一种提取山茶油的方法，其特征在于，以水溶液为提取剂，将待提取的物料粉碎后，浸泡于 50~100℃ 的提取剂中 0.5~3 h，调节 pH 为 8~10，再离心分离渣相、水相、油相和乳状液；收集油相和乳状液，进行破乳，获得清油；收集水相作为下一批物料的提取剂，重复利用水相提油至少 3 次，在此过程中原料中的茶皂素不断进入水相，使得水相中的茶皂素浓度不断提高。

12、根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，重复利用水相提油 3~12 次。

13、根据权利要求 11 或 12 所述的方法，其特征在于，所述方法的具体步骤为：

(1) 取新鲜的粉碎至粒径 20 μ m 的油茶籽原料，加入水，使反应料液比为 1: 5；

(2) 将混合液边搅拌边加热升温至 70℃，调节 pH 至 9，保温 0.5 h；

(3) 离心获得渣相、水相、油相和乳状液；

(4) 取出其中的油相和乳状液，进行破乳，得到清油；取出其中的水相，作为下一次提油的提取剂，体积不足部分用水补充至料液比为 1:3~10，重复步骤 (1) ~ (3)。

14、权利要求 1~13 任一方法在提取山茶科果实或种子的油脂方面的应用。

15、根据权利要求 14 的应用，其特征在于，所述山茶科果实或种子包括：油茶籽、茶叶籽或茶花籽中的至少一种。

16、应用权利要求 1~13 任一所述方法制备的油脂产品。

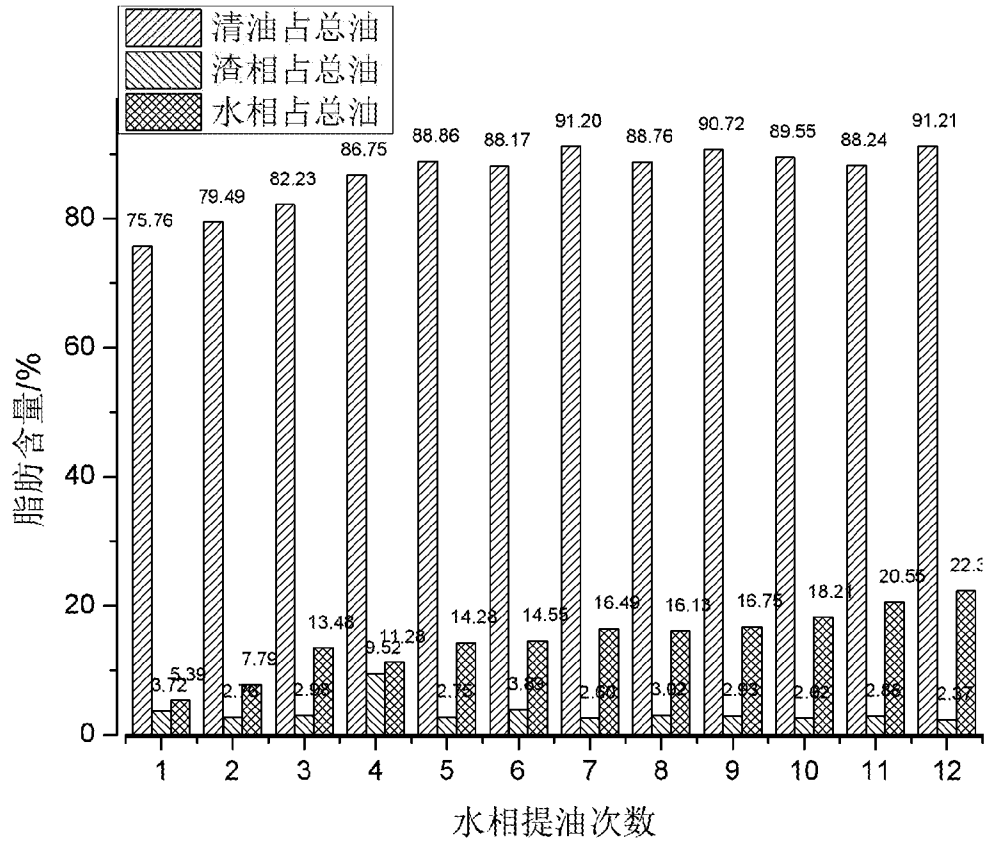


图 1

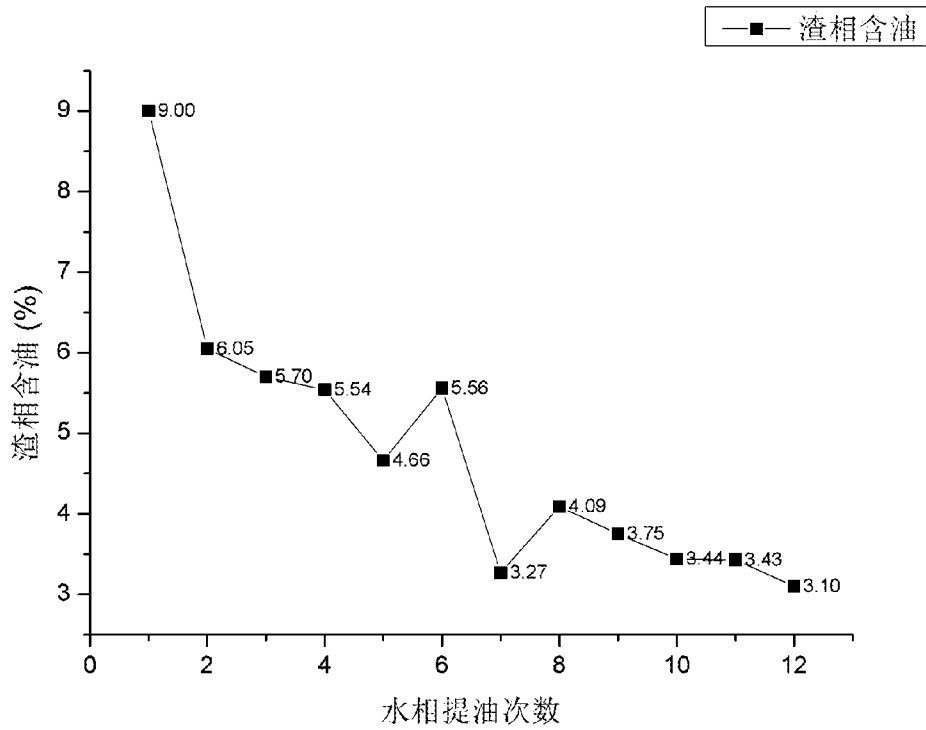


图 2

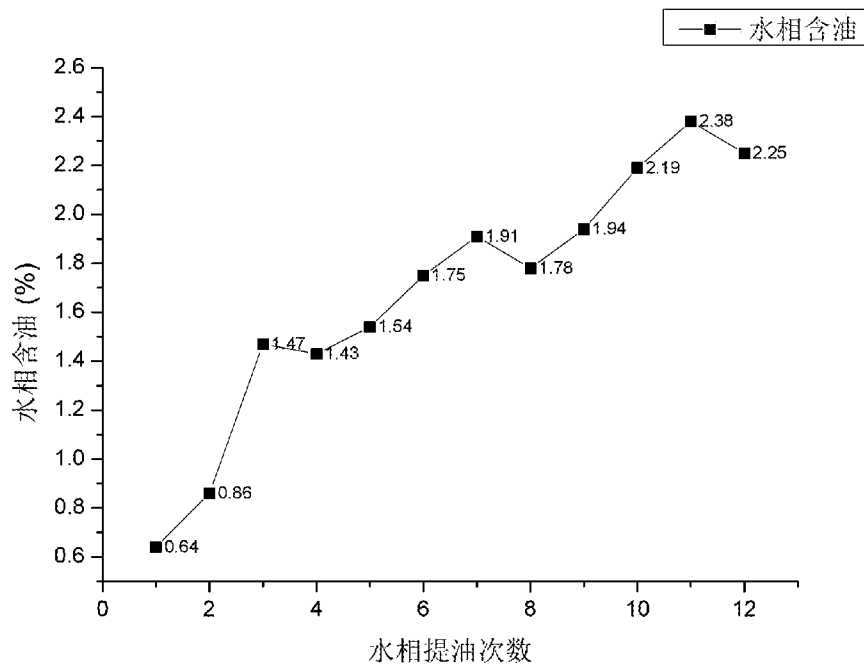


图 3

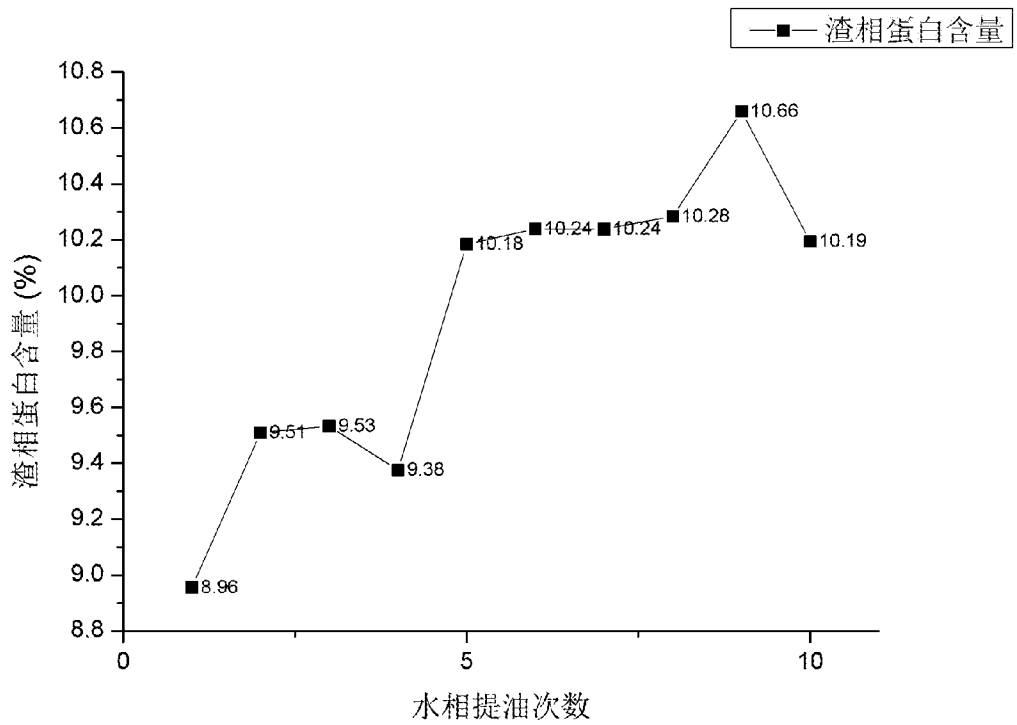


图 4

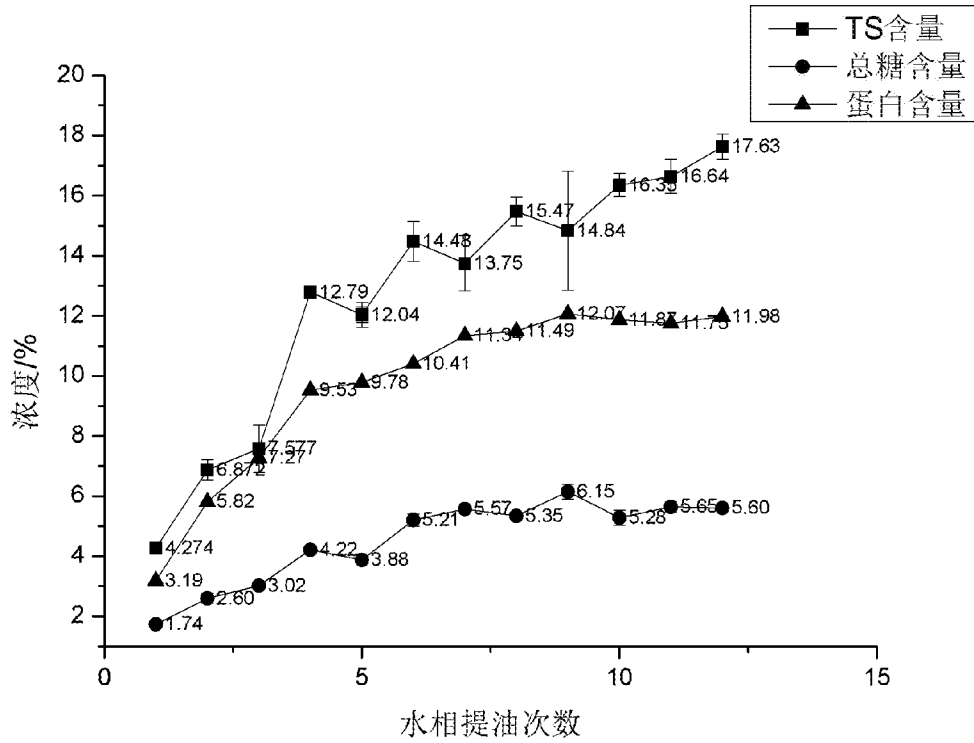


图 5

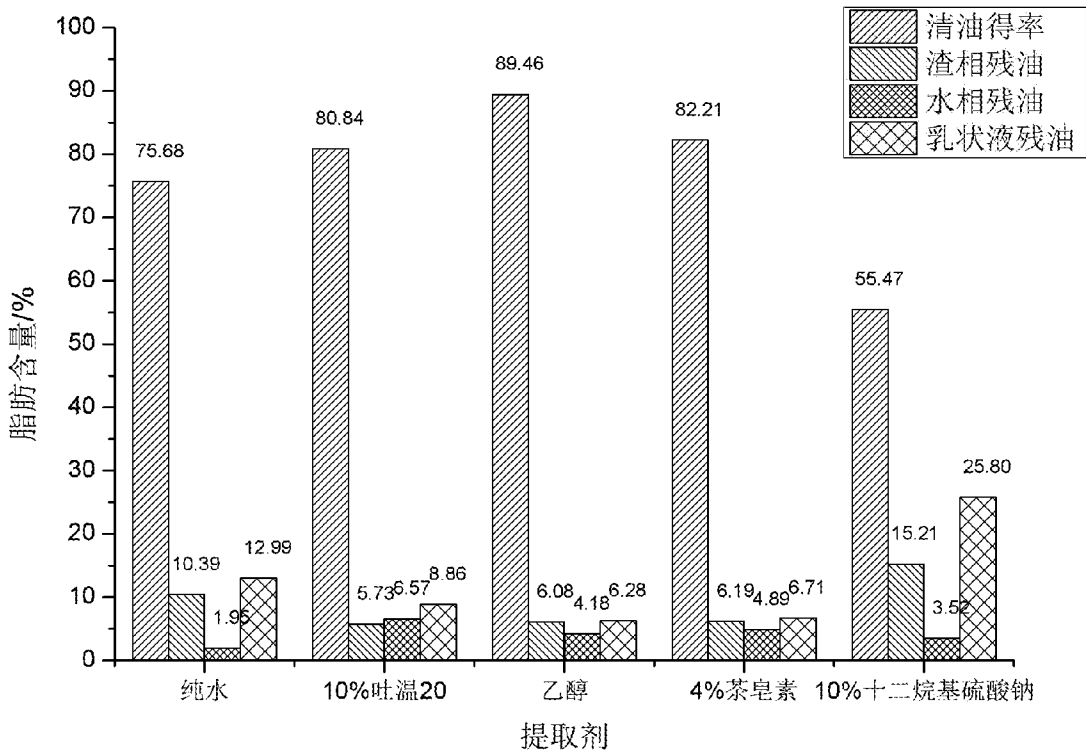


图 6

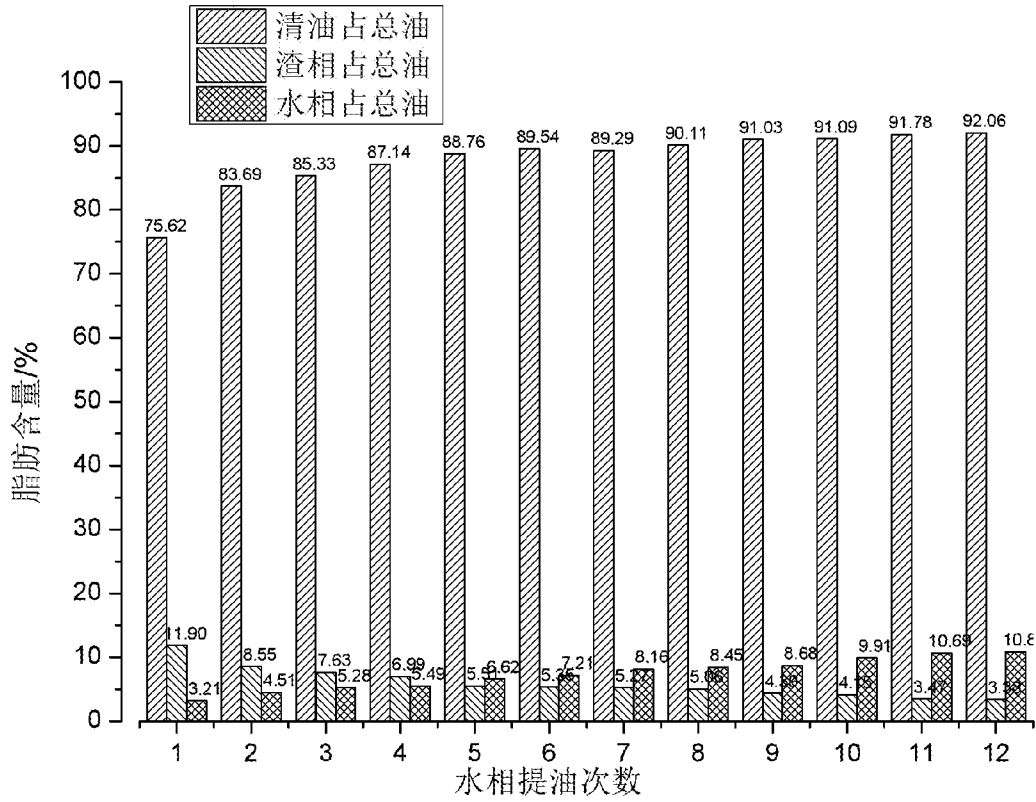


图 7

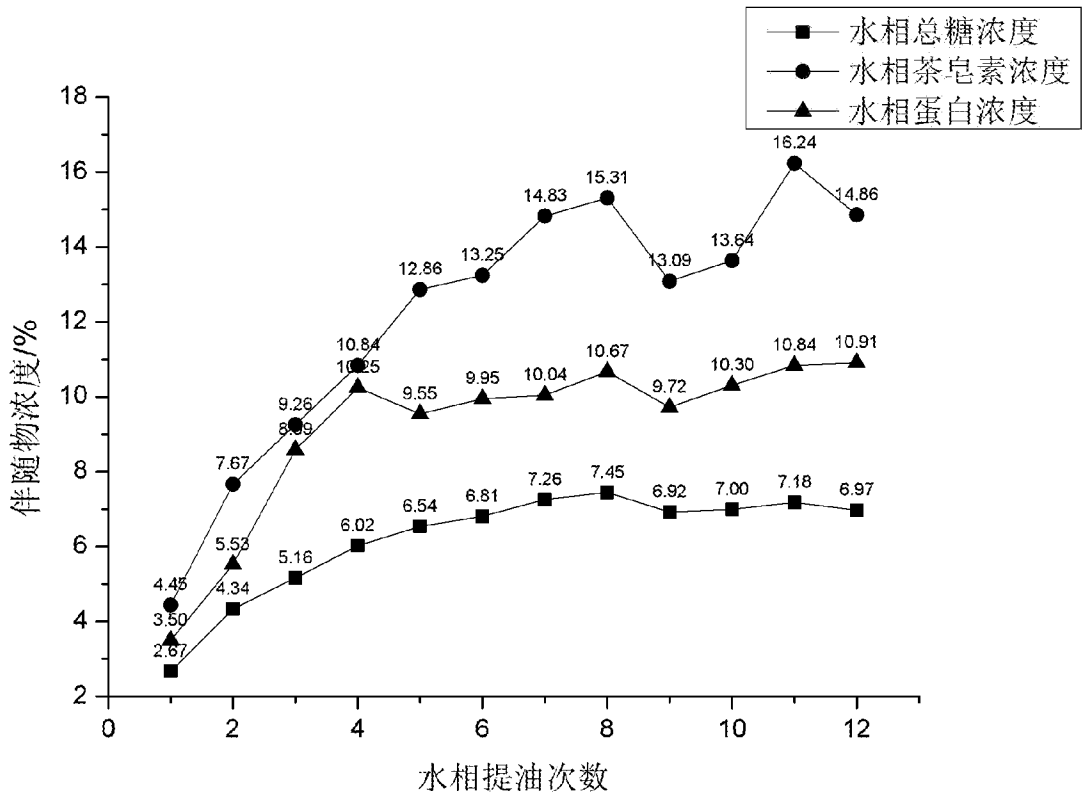


图 8

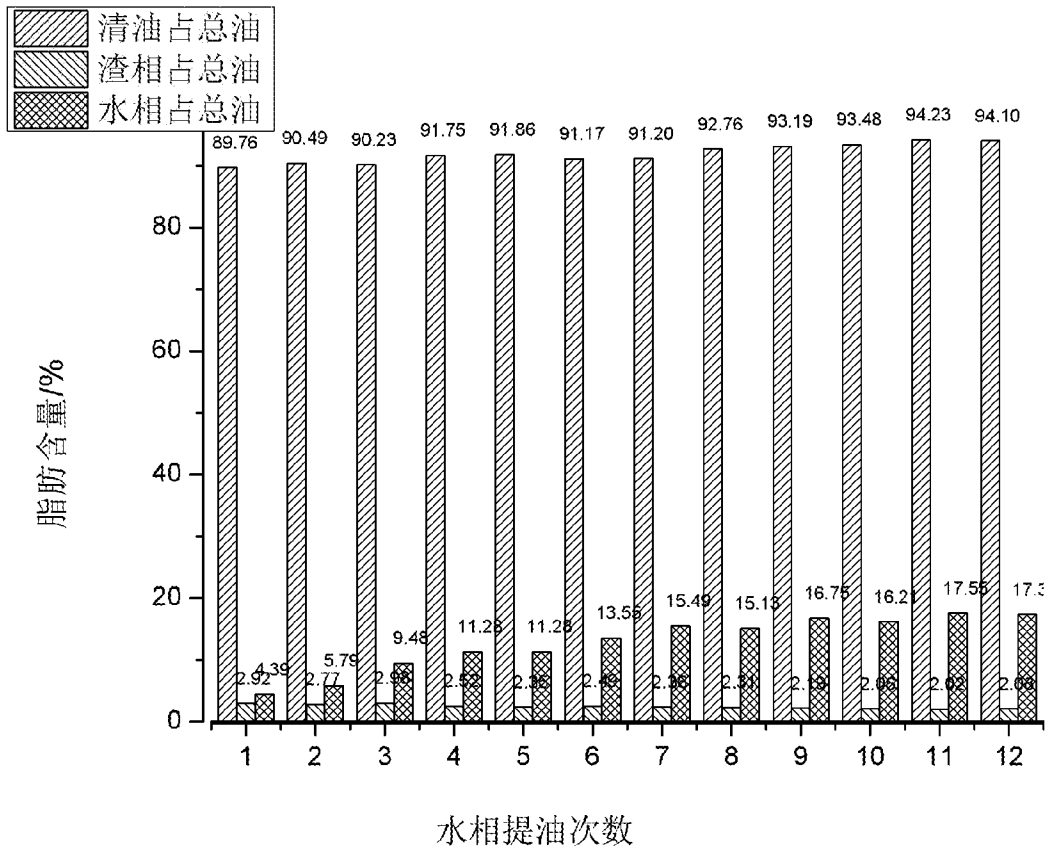


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/112433

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|---|
| C11B 1/04(2006.01)i; C11B 1/10(2006.01)i | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C11B; C11C; C07J | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, CNTXT, SIPOABS, DWPI, CJFD, CNKI: 茶皂素, 油, 提取, 水, 醇, teasaponin, saponin, theasaponin, oil, extract, extraction, water, alcohol, ethanol | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| PX | CN 108329991 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 27 July 2018 (2018-07-27) claims 1-10, and description, paragraphs 7-12 | 1-5, 8-16 |
| PX | CN 108359530 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 03 August 2018 (2018-08-03) claims 1-10, and description, paragraph 13 | 1-5, 8-10, 14-16 |
| X | CN 106281636 A (HUNAN AGRICULTURAL UNIVERSITY) 04 January 2017 (2017-01-04) claims 1-2, and abstract | 10, 14-16 |
| Y | CN 106281636 A (HUNAN AGRICULTURAL UNIVERSITY) 04 January 2017 (2017-01-04) claims 1-2, and abstract | 1-5, 7-9, 11-13 |
| Y | CN 102250681 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 23 November 2011 (2011-11-23) claims 1-7, and abstract | 1-5, 7-9, 11-13 |
| A | CN 106281638 A (HUNAN AGRICULTURAL UNIVERSITY) 04 January 2017 (2017-01-04) claims 1-9 | 1-5, 7-16 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 16 January 2019 | | Date of mailing of the international search report 02 February 2019 |
| Name and mailing address of the ISA/CN State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China | | Authorized officer |
| Facsimile No. (86-10)62019451 | | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/112433

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------|---|-----------------------------------|-------------------------|-----------|---|-----------------------------------|
| CN | 108329991 | A | 27 July 2018 | None | | | |
| CN | 108359530 | A | 03 August 2018 | None | | | |
| CN | 106281636 | A | 04 January 2017 | None | | | |
| CN | 102250681 | A | 23 November 2011 | CN | 102250681 | B | 31 October 2012 |
| CN | 106281638 | A | 04 January 2017 | CN | 106281638 | B | 28 November 2017 |

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/112433

| <p>A. 主题的分类</p> <p>C11B 1/04(2006.01)i; C11B 1/10(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|-----|-------------------|---------|----|--|-----------|----|---|------------------|---|---|-----------|---|---|-----------------|---|---|-----------------|---|---|-----------|
| <p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C11B; C11C; C07J</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS, CNTXT, SIPOABS, DWPI, CJFD, CNKI: 茶皂素, 油, 提取, 水, 醇, teasaponin, saponin, theasaponin, oil, extract, extraction, water, alcohol, ethanol</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 108329991 A (江南大学) 2018年 7月 27日 (2018 - 07 - 27) 权利要求1-10, 说明书第7-12段</td> <td>1-5, 8-16</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 108359530 A (江南大学) 2018年 8月 3日 (2018 - 08 - 03) 权利要求1-10, 说明书第13段</td> <td>1-5, 8-10, 14-16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 106281636 A (湖南农业大学) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1-2, 摘要</td> <td>10, 14-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106281636 A (湖南农业大学) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1-2, 摘要</td> <td>1-5, 7-9, 11-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102250681 A (江南大学) 2011年 11月 23日 (2011 - 11 - 23) 权利要求1-7, 摘要</td> <td>1-5, 7-9, 11-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106281638 A (湖南农业大学) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1-9</td> <td>1-5, 7-16</td> </tr> </tbody> </table> | | | 类型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求 | PX | CN 108329991 A (江南大学) 2018年 7月 27日 (2018 - 07 - 27) 权利要求1-10, 说明书第7-12段 | 1-5, 8-16 | PX | CN 108359530 A (江南大学) 2018年 8月 3日 (2018 - 08 - 03) 权利要求1-10, 说明书第13段 | 1-5, 8-10, 14-16 | X | CN 106281636 A (湖南农业大学) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1-2, 摘要 | 10, 14-16 | Y | CN 106281636 A (湖南农业大学) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1-2, 摘要 | 1-5, 7-9, 11-13 | Y | CN 102250681 A (江南大学) 2011年 11月 23日 (2011 - 11 - 23) 权利要求1-7, 摘要 | 1-5, 7-9, 11-13 | A | CN 106281638 A (湖南农业大学) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1-9 | 1-5, 7-16 |
| 类型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PX | CN 108329991 A (江南大学) 2018年 7月 27日 (2018 - 07 - 27) 权利要求1-10, 说明书第7-12段 | 1-5, 8-16 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PX | CN 108359530 A (江南大学) 2018年 8月 3日 (2018 - 08 - 03) 权利要求1-10, 说明书第13段 | 1-5, 8-10, 14-16 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | CN 106281636 A (湖南农业大学) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1-2, 摘要 | 10, 14-16 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | CN 106281636 A (湖南农业大学) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1-2, 摘要 | 1-5, 7-9, 11-13 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | CN 102250681 A (江南大学) 2011年 11月 23日 (2011 - 11 - 23) 权利要求1-7, 摘要 | 1-5, 7-9, 11-13 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | CN 106281638 A (湖南农业大学) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 权利要求1-9 | 1-5, 7-16 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2019年 1月 16日</p> | | <p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2019年 2月 2日</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p> | | <p>受权官员</p> <p>石军</p> <p>电话号码 62411178</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/112433

| 检索报告引用的专利文件 | | | 公布日 (年/月/日) | 同族专利 | 公布日 (年/月/日) |
|-------------|-----------|---|----------------|------|---------------------------|
| CN | 108329991 | A | 2018年 7月 27日 | 无 | |
| CN | 108359530 | A | 2018年 8月 3日 | 无 | |
| CN | 106281636 | A | 2017年 1月 4日 | 无 | |
| CN | 102250681 | A | 2011年 11月 23日 | CN | 102250681 B 2012年 10月 31日 |
| CN | 106281638 | A | 2017年 1月 4日 | CN | 106281638 B 2017年 11月 28日 |

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)