

## (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2012年7月19日 (19.07.2012)



(10) 国际公布号  
WO 2012/094785 A1

- (51) 国际专利分类号:  
C11B 1/00 (2006.01) G01N 30/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/001078
- (22) 国际申请日: 2011年6月30日 (30.06.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201110007527.3 2011年1月14日 (14.01.2011) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 哈尔滨三乐生物工程有限公司 (HARBIN THREE-HAPPINESS BIOENGINEERING CO. LTD) [CN/CN]; 中国黑龙江省哈尔滨市道外区南直路485号, Heilongjiang 150056 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 李滨生 (LI, Binsheng) [CN/CN]; 中国黑龙江省哈尔滨市道外区南直路485号, Heilongjiang 150056 (CN)。 刘沐军 (LIU, Tony) [CN/CN]; 中国黑龙江省哈尔滨市道外区南直路485号, Heilongjiang 150056 (CN)。 姜生 (JIANG, Sheng) [CN/CN]; 中国黑龙江省哈尔滨市道外区南直路485号, Heilongjiang 150056 (CN)。 刘彦臣 (LIU, Yanchen) [CN/CN]; 中国黑龙江省哈尔滨市道外区南直路485号, Heilongjiang 150056 (CN)。 李秀岩

(LI, Xiuyan) [CN/CN]; 中国黑龙江省哈尔滨市道外区南直路485号, Heilongjiang 150056 (CN)。 孙文平 (SUN, Wenping) [CN/CN]; 中国黑龙江省哈尔滨市道外区南直路485号, Heilongjiang 150056 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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))。

(54) Title: XANTHOCERAS SORBIFOLIA OIL, METHOD FOR EXTRACTING AND DETECTING THE SAME

(54) 发明名称: 一种文冠果油、其提取方法及检测方法

(57) Abstract: Xanthoceras sorbifolia oil, method for extracting and detecting the same. Said Xanthoceras sorbifolia oil is composed of linoleic acid, oleic acid, palmitic acid, stearic acid, eicosadienoic acid,  $\alpha$ -linolenic acid, docosahexaenoic acid,  $\gamma$ -linolenic acid and myristic acid. Method for extracting said Xanthoceras sorbifolia oil includes crushing, extracting by organic solvents or super-critical fluid of carbon dioxide.

(57) 摘要:

一种文冠果油, 其提取方法和检测方法。所述文冠果油由亚油酸, 油酸, 软脂酸, 硬脂酸, 二十碳二烯酸,  $\alpha$ -亚麻酸, 二十二碳六烯酸,  $\gamma$ -亚麻酸和豆蔻酸组成。所述文冠果油的制备提取方法包括压榨, 有机溶剂提取或  $\text{CO}_2$  超临界提取。



WO 2012/094785 A1

# 说明书

## 一种文冠果油、其提取方法及检测方法

### 发明领域

本发明涉及一种挥发油提取物、其制备方法和检测方法，特别涉及一种文冠果油、其提取制备方法和检测方法。

### 背景技术

文冠果别名文官果、岩木瓜，为无患子科文冠果属多年生草本植物 *Xanthoceras sorbifolia* Bunge 的果实。文冠果为多年生植物，原产于我国北方，现多栽培。文冠果主要用于祛风湿性关节炎、风湿内热、皮肤风湿等症的治疗，1977 年收载于中国药典。

文冠果具有较高的工业价值和营养价值，油脂成分在种子和种仁中含量极高。研究结果证明文冠果种仁中含油丰富，但目前对文冠果油的研究较少，无论是提取方法，还是检测方法都没有详细、科学的研究，本发明研究一种文冠果油、其提取制备方法和检测方法。

### 发明内容

本发明目的公开一种文冠果油、其提取制备方法，本发明另一个目的是公开文冠果油的检测方法。

本发明目的是通过如下技术方案实现的

#### 一、从植物文冠果仁提取得到的文冠果油，由如下脂肪酸按重量份组成：

亚油酸(C18:2) 35-45，油酸(C18:1) 25-35，软质酸(C16:0) 2-7，硬脂酸(C18:0) 2-7，二十碳二烯酸(C20:2) 0.2-0.7， $\alpha$ -亚麻酸(C18:3) 0.2-0.7，二十二碳六烯酸(C22:6) 0.2-0.7， $\gamma$ -亚麻酸(C18:3) 0.02-0.07，豆蔻酸(C14:0) 0.02-0.07。

本发明的文冠果油含脂肪酸 75%以上。

#### 本发明从植物文冠果仁提取得到的文冠果油，优选由如下脂肪酸按重量份组成：

亚油酸(C18:2) 38.55，油酸(C18:1) 29.32，软质酸(C16:0) 4.33，硬脂酸(C18:0) 1.99，二十碳二烯酸(C20:2) 0.56， $\alpha$ -亚麻酸(C18:3) 0.42，二十

## 说明书

二碳六烯酸(C22:6) 0.33,  $\gamma$ -亚麻酸(C18:3) 0.04, 豆蔻酸(C14:0) 0.02

### 二、文冠果油的提取方法, 该方法步骤如下:

A 取文冠果原料进行干燥, 提油(优选榨油机压榨), 得文冠果油和饼粉;

B 文冠果的饼粉过筛, 向饼粉中加入饼粉重量 2~3 倍重量的正己烷、乙醚、氯仿或石油醚提取 3~5 次, 8 个小时, 从提取液中减压回收溶剂, 干燥后得文冠果油和文冠果霜;

C 合并 A 步骤文冠果油和 B 步骤文冠果油。

其中 B 步骤可以用超临界 CO<sub>2</sub> 提取替代; 得文冠果油和提取物;

在用超临界 CO<sub>2</sub> 提取时, 将饼粉加入超临界 CO<sub>2</sub> 提取, 超临界 CO<sub>2</sub> 提取的技术参数如下: 提取压力为 20 MPa、30MPa, 提取温度为 40°C、50°C, 提取次数为 2-5 次。

进一步精制步骤: 将文冠果油水浴加热至 80°C, 加 2%-5%的活性炭, 或高岭土, 充分搅拌, 90-120°C加热, 时间 0.5-2 小时, 进行加热处理, 趁热过滤; 即得精制文冠果油。

### 三、文冠果油的检测方法

本发明的文冠果油通过 GC-MS 分析, 其中气谱条件是: 色谱柱: DB-WAX 毛细管柱; 载气: 高纯 He, 进样量: 0.5-1.5 $\mu$ L, 分流比: 1-3 : 7-10; 进样口温度: 210 -250°C; 柱温梯度升温, 升温至 200-250°C, 保持 10-20 min; 质谱条件是: 传输线温度: 200 -250°C; 离子源温度: 200-250 °C; 全扫描方式, m/z 30-450。

#### 本发明检测样品处理方法条件:

取文冠果油, 加同体积内标: 2mg / ml 的十七烷酸甲酯, 或十九烷酸甲酯, 再加入 0.2-0.5mol/l 氢氧化钾甲醇, 或 10%硫酸甲醇、2.5mol/L 硫酸甲醇、1%硫酸甲醇, 混悬; 加热温度 30-60°C; 超声反应 30-100min。反应结束后用正己烷提取。

#### 本发明优选的检测方法如下:

气谱条件: 色谱柱: DB-WAX 毛细管柱 30 m $\times$ 0.25 mm I.D, 0.25  $\mu$ m; 载气:

## 说明书

高纯 He 进样量：1 $\mu$ L ,分流比：1 : 10；进样口温度：230  $^{\circ}$ C；柱温  
温度梯度：50  $^{\circ}$ C(保持 2 min), 10  $^{\circ}$ C/min 升温至 200  $^{\circ}$ C(保持 10  
min), 10  $^{\circ}$ C/min 升温 220  $^{\circ}$ C(保持 15 min) 。

质谱条件：传输线温度：230  $^{\circ}$ C；离子源温度：230  $^{\circ}$ C；全扫描方式，m/z 30-450。

### 本发明优选的样品处理方法是：

取 0.1mL 文冠果油，加 0.1mL 内标（2mg / ml，十七酸甲酯），再加入 0.4mol/l 氢氧化钾甲醇混悬；加热温度，45 $^{\circ}$ C；超声反应时间：45min。反应结束后用 2mL 正己烷提取。

由于文冠果原料含油量较高，为确保除油彻底，本发明实行分步提油步骤，压榨提油、有机溶液提取得油、超临界提油方法，使得提油率更好，即得到更多的高质量的文冠果油。

### 本发明具体实施方式如下：

#### 实施例 1 文冠果油的制备

##### 主要仪器：

HA420-40-96 型超临界萃取设备(江苏南通华安超临界萃取有限公司)；  
SHD180 液压榨油机；

##### 样品制备：

除去药材中夹杂的异物、霉粒等后，倒入清洗槽中，用饮用水流动冲洗至种子表面无污物。将药材取出，放入晾药室中晾干。将干净的种子送入破碎机室内破碎，破壳后的种子进行人工挑选。将挑选后的净仁加入榨油机中进行预榨。将所得的粉饼粉碎过 40 目筛，用超临界 CO<sub>2</sub> 提取；

##### 超临界 CO<sub>2</sub> 提取的技术参数如下：

取文冠果原料进行干燥，榨油机压榨提油，得文冠果油和饼粉；称取文冠果饼粉 8-9 公斤，置于 24L 萃取釜中进行提取，萃取釜压力为 30MPa，萃取温度为 45 $^{\circ}$ C；分离釜压力为常压，分离釜 I 温度为 50 $^{\circ}$ C，分离釜 II 温度为 35 $^{\circ}$ C。CO<sub>2</sub> 流量为 310L/h<sup>-1</sup>，萃取时间为 24h，打开分离釜，收集萃取物，即为文冠果油。

**实施例 2：文冠果油的检测条件考察**

仪器条件：气相色谱-质谱仪：Thermo Finnigan, Austin, TX, USA；色谱柱为 J&W DB-WAX 毛细管柱 30m×0.25mm I.D, 0.25 μm；载气：高纯 He；正己烷为色谱纯，其它试剂均为分析纯，购自天津光复精细化工研究所；脂肪油标准品购自 Sigma (St Louis, MO, USA, ≥99% purity)

气谱条件：色谱柱：DB-WAX 毛细管柱 30 m×0.25 mm I.D, 0.25 μm；载气：  
高纯 He

进样量：1μL,分流比：1：10；进样口温度：230 °C；

柱温温度梯度：50 °C(保持 2 min), 10 °C/min 升温至 200 °C(保持 10 min),  
10 °C/min 升温 220 °C(保持 15 min) 。

质谱条件：传输线温度：230 °C；离子源温度：230 °C；全扫描方式，m/z 30-450。

**实施例 3：十批样品的检测结果**

第一批：

脂肪酸种类	质量百分比 (%)	绝对浓度 (mg/ml)
豆蔻酸 (C14:0)	0.02	0.20
软质酸 (C16:0)	4.33	39.49
硬脂酸 (C18:0)	1.99	18.17
油酸 (C18:1)	29.32	267.51
亚油酸 (C18:2)	38.55	351.74
γ-亚麻酸 (C18:3)	0.04	0.34
α-亚麻酸 (C18:3)	0.42	3.81
二十碳二烯酸 (C20:2)	0.56	5.07
二十二碳六烯酸 (C22:6)	0.33	2.99

第二批

脂肪酸种类	质量百分比 (%)	绝对浓度 (mg/ml)
豆蔻酸 (C14:0)	0.01	0.11
软质酸 (C16:0)	4.32	38.32
硬脂酸 (C18:0)	1.98	15.01

## 说明书

油酸(C18:1)	29.35	270.18
亚油酸(C18:2)	38.50	348.52
$\gamma$ -亚麻酸(C18:3)	0.05	0.38
$\alpha$ -亚麻酸(C18:3)	0.40	2.58
二十碳二烯酸(C20:2)	0.56	4.95
二十二碳六烯酸(C22:6)	0.41	3.54

## 第三批

脂肪酸种类	质量百分比(%)	绝对浓度(mg/ml)
豆蔻酸(C14:0)	0.02	0.19
软质酸(C16:0)	4.32	39.40
硬脂酸(C18:0)	1.99	18.01
油酸(C18:1)	29.35	288.35
亚油酸(C18:2)	38.58	368.80
$\gamma$ -亚麻酸(C18:3)	0.05	0.45
$\alpha$ -亚麻酸(C18:3)	0.45	3.95
二十碳二烯酸(C20:2)	0.58	5.52
二十二碳六烯酸(C22:6)	0.38	3.78

## 第四批

脂肪酸种类	质量百分比(%)	绝对浓度(mg/ml)
豆蔻酸(C14:0)	0.01	0.15
软质酸(C16:0)	4.31	37.25
硬脂酸(C18:0)	2.01	18.58
油酸(C18:1)	29.30	277.25
亚油酸(C18:2)	38.57	360.37
$\gamma$ -亚麻酸(C18:3)	0.04	0.33
$\alpha$ -亚麻酸(C18:3)	0.43	4.11
二十碳二烯酸(C20:2)	0.57	5.68
二十二碳六烯酸(C22:6)	0.32	2.54

## 第五批

脂肪酸种类	质量百分比(%)	绝对浓度(mg/ml)
豆蔻酸(C14:0)	0.03	0.36
软质酸(C16:0)	4.34	39.87
硬脂酸(C18:0)	1.98	18.78
油酸(C18:1)	29.32	266.99
亚油酸(C18:2)	38.58	359.84
$\gamma$ -亚麻酸(C18:3)	0.05	0.52
$\alpha$ -亚麻酸(C18:3)	0.42	3.79
二十碳二烯酸(C20:2)	0.57	5.77
二十二碳六烯酸(C22:6)	0.33	2.10

## 第六批

脂肪酸种类	质量百分比(%)	绝对浓度(mg/ml)
豆蔻酸(C14:0)	0.02	0.25
软质酸(C16:0)	4.34	39.86
硬脂酸(C18:0)	2.00	18.63
油酸(C18:1)	29.32	266.55
亚油酸(C18:2)	38.57	356.98
$\gamma$ -亚麻酸(C18:3)	0.03	0.30
$\alpha$ -亚麻酸(C18:3)	0.42	3.88
二十碳二烯酸(C20:2)	0.57	5.69
二十二碳六烯酸(C22:6)	0.32	2.65

## 第七批

脂肪酸种类	质量百分比(%)	绝对浓度(mg/ml)
豆蔻酸(C14:0)	0.02	0.22
软质酸(C16:0)	4.33	39.69
硬脂酸(C18:0)	1.98	18.20
油酸(C18:1)	29.34	268.33
亚油酸(C18:2)	38.57	352.56
$\gamma$ -亚麻酸(C18:3)	0.05	0.78

$\alpha$ -亚麻酸 (C18:3)	0.43	3.89
二十碳二烯酸 (C20:2)	0.57	5.70
二十二碳六烯酸 (C22:6)	0.31	2.59

## 第八批

脂肪酸种类	质量百分比 (%)	绝对浓度 (mg/ml)
豆蔻酸 (C14:0)	0.02	0.14
软质酸 (C16:0)	4.36	39.93
硬脂酸 (C18:0)	2.00	18.24
油酸 (C18:1)	29.34	268.02
亚油酸 (C18:2)	38.54	353.33
$\gamma$ -亚麻酸 (C18:3)	0.04	0.38
$\alpha$ -亚麻酸 (C18:3)	0.42	3.85
二十碳二烯酸 (C20:2)	0.57	5.19
二十二碳六烯酸 (C22:6)	0.34	2.58

## 第九批

脂肪酸种类	质量百分比 (%)	绝对浓度 (mg/ml)
豆蔻酸 (C14:0)	0.03	0.29
软质酸 (C16:0)	4.34	39.77
硬脂酸 (C18:0)	1.92	17.03
油酸 (C18:1)	29.32	269.35
亚油酸 (C18:2)	38.56	357.24
$\gamma$ -亚麻酸 (C18:3)	0.05	0.39
$\alpha$ -亚麻酸 (C18:3)	0.42	3.89
二十碳二烯酸 (C20:2)	0.57	5.11
二十二碳六烯酸 (C22:6)	0.32	2.90

## 第十批

脂肪酸种类	质量百分比 (%)	绝对浓度 (mg/ml)
豆蔻酸 (C14:0)	0.02	0.28
软质酸 (C16:0)	4.32	39.47

## 说明书

---

硬脂酸(C18:0)	1.94	18.66
油酸(C18:1)	29.34	267.71
亚油酸(C18:2)	38.57	351.21
$\gamma$ -亚麻酸(C18:3)	0.04	0.46
$\alpha$ -亚麻酸(C18:3)	0.42	3.88
二十碳二烯酸(C20:2)	0.56	5.06
二十二碳六烯酸(C22:6)	0.30	2.65

---

## 权 利 要 求

1、一种从植物文冠果仁提取得到的文冠果油，其特征在于该文冠果油由如下脂肪酸按重量份组成：

亚油酸(C18:2) 35-45，油酸(C18:1)25-35，软质酸(C16:0) 2-7，硬脂酸(C18:0) 2-7  
二十碳二烯酸(C20:2)0.2-0.7， $\alpha$ -亚麻酸(C18:3)0.2-0.7，二十二碳六烯酸(C22:6)  
0.2-0.7， $\gamma$ -亚麻酸(C18:3) 0.02-0.07，豆蔻酸(C14:0) 0.02-0.07。

2、如权利要求1所述的文冠果油，其特征在于该文冠果油含脂肪酸75%以上。

3、如权利要求1或2所述的文冠果油，其特征在于该文冠果油如下脂肪酸按重量份组成：

亚油酸(C18:2) 38.55，油酸(C18:1)29.32，软质酸(C16:0) 4.33，硬脂酸(C18:0) 1.99  
二十碳二烯酸(C20:2) 0.56， $\alpha$ -亚麻酸(C18:3) 0.42，二十二碳六烯酸(C22:6) 0.33  
 $\gamma$ -亚麻酸(C18:3) 0.04，豆蔻酸(C14:0) 0.02。

4、如权利要求1或2所述的文冠果油，其特征在于该文冠果油由如下方法制备：

A 取文冠果原料进行干燥，提油(优选榨油机压榨)，得文冠果油和饼粉；

B 文冠果的饼粉过筛，向饼粉中加入为饼粉重量2~3倍重量的正己烷、乙醚、氯仿或石油醚提取3~5次，从提取液中减压回收溶剂，干燥后得文冠果油和文冠果霜；

C 合并A步骤文冠果油和B步骤文冠果油。

5、如权利要求4所述的文冠果油，其特征在于该文冠果油由如下方法制备，其中B步骤可以用超临界CO<sub>2</sub>提取替代；得文冠果油和提取物；

在用超临界CO<sub>2</sub>提取时，将饼粉加入超临界CO<sub>2</sub>提取，超临界CO<sub>2</sub>提取的技术参数如下：  
提取压力为20 MPa、30MPa，提取温度为40℃、50℃，提取次数为2-5次。

6、如权利要求4所述的文冠果油的提取方法，其特征在于方法是：

A 取文冠果原料进行干燥，提油(优选榨油机压榨)，得文冠果油和饼粉；

B 文冠果的饼粉过筛，向饼粉中加入为饼粉重量2~3倍重量的正己烷、乙醚、氯仿或石油醚提取3~5次，从提取液中减压回收溶剂，干燥后得文冠果油和文冠果霜。

7、如权利要求6所述的文冠果油的提取方法，其特征在于方法中B步骤可以用超临界CO<sub>2</sub>提取替代；得文冠果油和提取物；

在用超临界CO<sub>2</sub>提取时，将饼粉加入超临界CO<sub>2</sub>提取，超临界CO<sub>2</sub>提取的技术参数如下：  
提取压力为20 MPa、30MPa，提取温度为40℃、50℃，提取次数为2-5次。

8、如权利要求3所述的文冠果油的检测方法，其特征在于该检测方法通过GC-MS分析，其中气谱条件是：色谱柱：DB-WAX毛细管柱；载气：高纯He，进样量：0.5-1.5 $\mu$ L，

## 权利要求

分流比: 1-3 : 7-10; 进样口温度: 210 -250℃; 柱温梯度升温, 升温至 200-250℃, 保持 10-20 min; 质谱条件是: 传输线温度: 200 -250℃; 离子源温度: 200-250 °C; 全扫描方式, m/z 30-450。

9、如权利要求 8 所述的文冠果油的检测方法, 其特征在于该检测方法中样品的处理是取文冠果油, 加同体积内标: 2mg / ml 的十七烷酸甲酯, 或十九烷酸甲酯, 再加入 0.2-0.5mol/l 氢氧化钾甲醇, 或 10%硫酸甲醇、2.5mol/L 硫酸甲醇、1%硫酸甲醇, 混悬; 加热温度 30-60 °C; 超声反应 30-100min; 反应结束后用正己烷提取。

10、如权利要求 8 或 9 所述的文冠果油的检测方法, 其特征在于该检测方法  
气谱条件: 色谱柱: DB-WAX 毛细管柱 30 m×0.25 mm I.D, 0.25 μm; 载气: 高纯 He 进样量: 1μL, 分流比: 1 : 10; 进样口温度: 230 °C; 柱温温度梯度: 50 °C(保持 2 min), 10 °C/min 升温至 200 °C(保持 10 min), 10 °C/min 升温 220 °C(保持 15 min) ;  
质谱条件: 传输线温度: 230 °C; 离子源温度: 230 °C; 全扫描方式, m/z 30-450;  
样品制备是: 取 0.1mL 文冠果油, 加 0.1mL 内标: 2mg / ml, 十七酸甲酯; 再加入 0.4mol/l 氢氧化钾甲醇混悬; 加热温度, 45°C; 超声反应时间: 45min; 反应结束后用 2mL 正己烷提取。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/001078

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)

IPC: C11B, G01N, A61K, A61P

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,CPRSABS,DWPI,CJFD: xanthoceras sorbifolia, wenguanguo

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DENG Hong, et al. GC-MS Analysis of Oils from Xanthoceras sorbifolia Bunge Seeds with Different Extraction Methods. Food Science. August 2007, vol. 28, No. 8, pages 354-358	1-10
A	CN1092992A (SHENYANG INST APPLIED ECOLOGY) 5 Oct. 1994 (05.10.1994) claims 1-7	1-10
A	CN1081369A (SHENYANG INST APPLIED ECOLOGY) 2 Feb. 1994 (02.02.1994) claims 1-2	1-10
A	CN1839986A (LIU, Shujun) 4 Oct. 2006 (04.10.2006) claims 1-6	1-10
A	CN101575619A (UNIV DALIAN SCI & EN) 11 Nov. 2009 (11.11.2009) claims 1-7	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search  
8 Oct. 2011 (08.10.2011)Date of mailing of the international search report  
**20 Oct. 2011 (20.10.2011)**Name and mailing address of the ISA/CN  
The State Intellectual Property Office, the P.R.China  
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China  
100088  
Facsimile No. 86-10-62019451Authorized officer  
**ZHAO, Shihua**  
Telephone No. (86-10)62411183

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.  
PCT/CN2011/001078

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1092992A	05.10.1994	NONE	
CN1081369A	02.02.1994	NONE	
CN1839986A	04.10.2006	CN100482254C	29.04.2009
		AU2007204495A	19.07.2007
		WO2007079695A	19.07.2007
		EP1980262A	15.10.2008
		EP20070702055	12.01.2007
		JP2009523135T	18.06.2009
		US2010034903A	11.02.2010
		ZA200806925A	24.02.2010
		BRPI0706865A	12.04.2011
CN101575619A	11.11.2009	NONE	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/001078

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11B 1/00 (2006.01) i  
G01N 30/02 (2006.01) i



国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
**PCT/CN2011/001078**

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1092992A	05.10.1994	无	
CN1081369A	02.02.1994	无	
CN1839986A	04.10.2006	CN100482254C	29.04.2009
		AU2007204495A	19.07.2007
		WO2007079695A	19.07.2007
		EP1980262A	15.10.2008
		EP20070702055	12.01.2007
		JP2009523135T	18.06.2009
		US2010034903A	11.02.2010
		ZA200806925A	24.02.2010
		BRPI0706865A	12.04.2011
CN101575619A	11.11.2009	无	

主题的分类

C11B 1/00 (2006.01) i

G01N 30/02 (2006.01) i