

(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
2024 年 1 月 4 日 (04.01.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/001031 A1

(51) 国际专利分类号:
C11B 1/00 (2006.01) *C11B 1/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/135462

(22) 国际申请日: 2022 年 11 月 30 日 (30.11.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202210778915.X 2022年6月30日 (30.06.2022) CN

(71) 申请人: 江南大学 (JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。南京福喆未来食品研究院有限公司 (FUTURE FOOD (NANJING FUZHE)

RESEARCH INSTITUTE CO., LTD) [CN/CN]; 中国江苏省南京市溧水区白马镇白马大道 111 号, Nanjing 211299 (CN)。

(72) 发明人: 徐勇将 (XU, Yongjiang); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。陈小颖 (CHEN, Xiaoying); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。刘元法 (LIU, Yuanfa); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司 (HARBIN SHINEIP INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国黑龙江省

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR PREPARING RAPESEED OIL WITH ASSISTANCE OF HIGH-VOLTAGE ALTERNATING-CURRENT PULSE ELECTRIC FIELD

(54) 发明名称: 一种高压交流脉冲电场辅助制备菜籽油的装置和方法

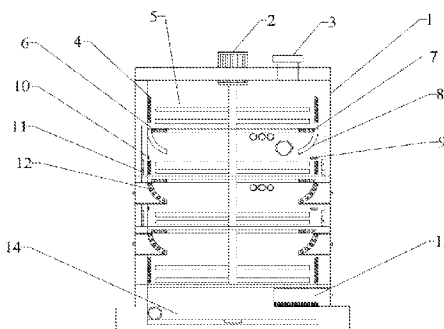


图 5

(57) Abstract: Provided in the present invention are a device and method for preparing rapeseed oil with assistance of a high-voltage alternating-current pulse electric field. The permeability of cell membranes of plant seeds is changed by using the high-voltage alternating-current pulse electric field, thereby increasing the oil yield. Meanwhile, the high-voltage alternating-current pulse electric field is used to achieve the effects of enzyme deactivation and demulsification. The device and the method have the characteristics of simple process, low treatment temperature and etc., and can reserve to the maximum extent bioactive substances such as tocopherol, polyphenols, antioxidants and phytosterols in rapeseeds, thereby reducing the harm caused by high-temperature treatment, ensuring the flavor of the rapeseed oil and improving the quality of the rapeseed oil. In addition, an immobilized enzyme is used for enzymolysis, and immobilization is performed by using carrier-containing ferroferric oxide nanoparticles. Therefore, the immobilized enzyme prepared by the method can be recycled in a simple manner, so that the enzyme can be reused, and the stability of the enzyme is also improved.

(57) 摘要: 本发明提高了一种高压交流脉冲电场辅助制备菜籽油的装置和方法, 利用高压交流脉冲型电场改变植物种子细胞膜的通透性, 加大出油率, 同时, 利用高压交流脉冲型电场达到灭酶、破乳的效果, 具有工艺简单, 处理温度低等特点, 能最大限度保留菜籽中的生育酚、多酚、抗氧化剂和植物甾醇等生物活性物质, 降低高温处理带来的危害, 保证菜籽油的风味, 提高菜籽油的品质。使用固定化酶进行酶解, 用含载体的四氧化三铁纳米颗粒进行固定化, 该方法制备的固定化酶通过简单的方法即可回收利用, 可使酶重复使用, 同时增加酶稳定性。



哈尔滨市松北区科技一街99号18栋E区501
张勇, Heilongjiang 150028 (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

一种高压交流脉冲电场辅助制备菜籽油的装置和方法

技术领域

本发明涉及油脂加工技术领域，具体涉及一种高压交流脉冲电场辅助制备菜籽油的装置和方法。

背景技术

菜籽油气味香醇，营养丰富。人体对菜籽油的吸收率很高，可达 99%。具有补虚、润肠、清肝利胆、促进大脑发育、帮助眼睛抵抗各种强光的刺激，预防老年性眼病，小儿弱视等功效。高油酸菜籽油中富含油酸及亚油酸等不饱和脂肪酸以及维生素 E，能够软化血管，延缓衰老。甾醇含量也较豆油等常见植物油高，且种类繁多，有些甾醇还具有特殊的生理功能。菜籽油的磷脂有利于血管、神经、大脑的发育，菜籽油的胆固醇很少或几乎不含。低芥酸菜籽油的饱和脂肪酸含量很低，油酸含量达 60%以上，且有合理含量的亚油酸和亚麻酸，因而低芥酸菜籽油被称为“最健康的食用植物油”。菜籽油与其他食用植物油的植物甾醇含量相比，菜籽油中的胆固醇含量较低，而对身体健康有益的菜籽甾醇、菜油甾醇和豆甾醇含量为食用植物油中最高。菜籽多酚是油菜籽独有的一类重要次级代谢产物，具有抗肿瘤、降血糖、抑菌、清除自由基等生物活性，是一种潜在的重要天然抗氧化剂。

目前我国油菜籽制油工艺绝大多数采用带壳高温预榨-浸出制油工艺。产品为毛油和菜籽饼粕。由于高温预榨，毛油多为深褐色，需要精制，因此，菜籽油的风味和营养成分也会受到不同程度的损失。而浸出阶段，目前多采用 6#溶剂油（正己烷含量约为 30%），而随着己烷被列入有害空气污染物组，使用己烷提取菜籽油最近也成为其安全性和环境影响的焦点。在实验室和中试工业规模水平上，已经尝试了水酶法用于从许多含油种子/果实中提取油。与传统技术相比，由于完全避免了有机溶剂，该过程温和而安全。尽管有这些优点，水酶法的缺点也十分明显。首先，现阶段酶制剂价格仍然较高，提高了生产成本，导致多年来水酶法大多停留在实验室研究和中试阶段，其工业应用一直受到限制。其次，植物油脂提取过程中，由于细胞壁坚硬、厚实、成分复杂，往往需要多种酶的协同作用，这导致部分油料破壁效果欠佳，提油率低。此外水酶法提取油脂过程中，形成的乳化层和残渣层中残油率高，导致提油率较低。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术存在的不足，提供一种高压交流脉冲型电场辅助催化制备浓香菜籽油的装置和方法，具备处理温度低，能最大限度保留菜籽的风味，以及生育酚、多酚、抗氧化剂和植物甾醇等生物活性物质的优势。

利用交流脉冲电场改变植物种子细胞膜的通透性，加大出油率。同时在水酶法提取后期，交流脉冲电场可有效增加油液中液滴的振动和碰撞，提高液滴聚结效率，具有较好的破乳效果。而在水酶法提取时，使用固定化酶代替传统游离形式的酶。与游离形式酶相比，不仅具有良好的温度、pH 适应性，还可通过简单的方法回收再利用而酶活力损耗少。并且与产物的分离纯化较容易。

本发明第一个目的在于提供了一种利用高压交流脉冲型电场辅助萃取制备浓香菜籽油的装置，包括主体（1）；所述主体（1）设置有伺服电机（2）、进料口（3）、钢板（4）、混合杆（5）、旋转挡板（6）、筛选孔（7）、倾斜板（8）、pH 检测仪（9）、温度检测仪（10）、加热块（11）、磁性酶回收槽（12）、过滤槽（13）、储液槽（14）、控制器（15）、酸添加管道（16）、进水管（19）和出料口（20）。

在本发明一种实施方式中，所述主体（1）从上到下包括第一层、第二层、第三层、第四层，层与层之间设置有旋转挡板，主体（1）第一、二、四层内部对称装有钢板（4）；所述主体（1）内部安装有伺服电机（2），且伺服电机（2）的下端连接有混合杆（5），所述第二层和第三层内部装有加热块（11），第二层和第三层内壁装有 pH 检测仪（9）和温度检测仪（10），主体（1）每层之间的旋转挡板左右两侧均设置筛选孔（7），主体（1）第一层筛选孔下端设置有倾斜板（8），主体（1）第二、三层筛选孔下端设置表面磁性的酶回收槽（12），以滑块的形式便于取出，主体（1）设置有过滤槽（13），同样以滑块的形式安装于底部，过滤槽（13）底部具有过滤网。

在本发明一种实施方式中，所述主体（1）还包括碱添加管道（17）、酶添加管道（18）。

在本发明一种实施方式中，所述主体（1）与伺服电机（2）之间的连接方式为固定连接，且混合杆（5）沿着伺服电机的竖直中心线均匀分布。

在本发明一种实施方式中，所述主体（1）内部涂覆有内部绝缘材料。

在本发明一种实施方式中，所述钢板（4）对称分布于主体内部绝缘材料上，且主体的前表面设置有控制器（15），控制器（15）与钢板（4）之间的连接方式为电性连接。

在本发明一种实施方式中，所述筛选孔（7）沿着旋转挡板（6）两侧均匀分布，旋转挡板（6）与控制器（15）电性连接，所述控制器（15）控制旋转挡板（6）旋转。

在本发明一种实施方式中，所述加热块（11）环形对称分布于主体（1）内部，控制器（15）与加热块（11）之间的连接方式为电性连接。

在本发明一种实施方式中，所述磁性酶回收槽（12）分布于筛选孔（7）下端，磁性酶回收槽（12）设置有磁铁，且磁性酶回收槽（12）和主体（1）之间构成滑动结构。

在本发明一种实施方式中，所述过滤槽（13）分布于主体（1）底部，底层装有过滤网，

过滤槽（13）与主体（1）之间构成滑动结构。

在本发明一种实施方式中，所述出料口（20）位于储液槽（14）侧面与泵相连，将储液槽（14）中的液体排出主体（1）。

本申请文件第二个目的是使用上述装置提供一种高压交流脉冲电场辅助制备浓香菜籽油的方法，包括以下步骤：

- ①将菜籽原料筛选，清理，晒干，粉碎；
- ②对粉碎后的菜籽进行脉冲电场预处理；
- ③加入水混合，并对混合物进行第二次脉冲电场处理；
- ④加入固定化纤维素酶，酶水解结束后分离去除固定化酶；
- ⑤加入固定化碱性内切蛋白酶，酶水解结束后分离去除固定化酶；
- ⑥对所得混合物进行第三次脉冲电场处理；
- ⑦离心分离取上层，即得菜籽油。

在本发明一种实施方式中，使用上述装置制备菜籽油时，使用者首先将酶回收槽（12）和过滤槽（13）插入主体（1）内部，随后将粉碎的菜籽顺着进料口（3）倒入主体（1）内，与此同时，使用者将伺服电机（2）开启，通过伺服电机（2）与混合杆（5）相互配合，能够使得物料匀混合，随后通过控制器（15）命令使得主体（1）第一层的钢板（4）之间形成高压交流脉冲型电场，破坏植物细胞壁释放更多的油脂；

随后设置的旋转挡板（6）打开暴露筛选孔（7），物料顺着倾斜板（8）滑入主体（1）第二层，通过控制器（15）命令进水管（19）打开，同时使主体（1）第二层钢板（4）之间形成高压交流脉冲型电场，通过设置的 pH 检测仪（9）和温度检测仪（10）对料液的温度和 pH 进行监测，控制器打开设定的酸添加管道（16）和碱添加管道（17）调节 pH，同时命令加热块（12）开启调节温度，然后通过设置的酶添加管道（18）释放固定化纤维素酶，进行处理；

处理完成后，设置的旋转挡板（6）打开暴露筛选孔（7），物料顺着酶回收槽（12）倾斜表面滑入主体（1）第三层，其中固定化纤维素酶由于回收槽（12）表面具有磁性而附着在回收槽上，通过设置的 pH 检测仪（9）和温度检测仪（10）对料液的温度和 pH 进行监测，控制器打开设定的酸添加管道（16）和碱添加管道（17）调节 pH，同时命令加热块（12）开启调节温度，然后通过设置的酶添加管道释放固定化碱性内切蛋白酶，进行处理；

处理完成后，设置的旋转挡板（6）打开暴露筛选孔（7），物料顺着回收槽（12）倾斜表面滑入主体（1）第四层，其中固定化碱性内切蛋白酶由于回收槽（12）表面具有磁性而附着在回收槽上，通过控制器（15）命令使得主体（1）第四层的钢板（4）之间形成高压交流

脉冲型电场起到破乳的效果；

破乳处理完成后，设置的旋转挡板（6）打开暴露过滤槽（13），在主体（1）外泵的作用下，料液经过储液槽（14）顺着出料口（20）流出，固形物附着在过滤槽（13）中，使用结束后，关闭装置，拉开酶回收槽（12）和过滤槽（13），便能够方便对固形物残渣和酶进行处理，就这样完成整个使用上述装置制备菜籽油的过程。

在本发明一种实施方式中，所述步骤②中，使用高压交流脉冲型电场通过电刺激增大油菜籽细胞质膜通透性，破坏植物细胞结构，增加胞内物质溶出的途径。

在本发明一种实施方式中，所述步骤②中，电场强度为 25~35kV/cm，物料停留时间 180~200s，脉冲频率 750~850Hz，占空比 0.5~0.6。

在本发明一种实施方式中，所述步骤③中，使用脉冲电场代替传统高温灭酶过程，避免部分风味和营养物质的损失。

在本发明一种实施方式中，所述步骤③中，油料与水的比例为 1:3~5（w/v，g/mL）。

在本发明一种实施方式中，所述步骤③中，电场强度为 65~75kV/cm，脉冲频率 750~850Hz，占空比 0.5~0.6。

在本发明一种实施方式中，所述步骤④中，所用固定化纤维素酶，是以含载体的四氧化三铁纳米颗粒进行固定化的。

在本发明一种实施方式中，所述步骤④中，酶水解的温度为 40~45℃，pH 为 7.5~8.0，搅拌 1~2h。

在本发明一种实施方式中，所述步骤⑤中，所用固定化碱性内切蛋白酶，是以含载体的四氧化三铁纳米颗粒进行固定化的。

在本发明一种实施方式中，所述步骤⑤中，酶水解的温度为 60~65℃，pH 为 8.5~9.0，搅拌 4~4.5h。

在本发明一种实施方式中，所述步骤⑥中，使用脉冲电场进行破乳处理，其中电场强度为 35~40kV/cm，脉冲频率 550~600Hz，占空比 0.6~0.7

在本发明一种实施方式中，所述步骤⑥中，优选的电场强度为 40kV/cm，脉冲频率 600Hz，占空比 0.7。

在本发明一种实施方式中，所述步骤⑦中，离心转速为 4500~6000r/min，室温下离心 10~20min。

有益效果：

本发明采用水酶法提取菜籽油，采用生物酶对油料组织的细胞结构以及脂多糖和脂蛋白的超微结构进行降解，从而增加油料组织中油的流动性，使其从油料中游离出来，进一步促

使酚类等物质进入油脂，并且由于提取过程中水相及乳化层的保护，使一些蛋白质及酚类物质免受氧化，从而进一步提高油脂的氧化稳定性、货架期、营养、风味、感官等性能。

本发明所述方法中三次应用高压交流脉冲型电场处理技术，第一次对油料种子进行高压交流脉冲型电场处理，替换传统蒸炒工艺，条件温和，通过放电产生高压电流，破坏植物细胞，改变其通透性，使细胞内的物质能够有效流出，促进挥发性成分释放，提升油料气滋味，以提高后续压榨工艺油脂提取率和油脂风味。第二次对油料和水的混合体系进行高压交流脉冲型电场处理，使其在水中分散更加均匀，同时利用瞬间脉冲电场作用微生物细胞，致使细胞膜形成细孔，渗透性增强，细胞膨胀，最终破裂而是微生物失活，同时钝化体系中含有的酶。相比于传统高温灭酶，高压交流脉冲型电场是一种冷处理，能保存油菜籽固有成分的同时，杀菌灭酶，节约能耗。第三次脉冲电场处理除了具有杀菌灭酶，还可有效地增加油液中液滴的振动和碰撞，提高液滴聚结效率，起到破乳的作用，同时还可根据油液工况调节电场强度、脉冲频率、占比空等参数以获得最优的破乳效果。

本发明采用的酶为自制的固定化酶，用含载体的四氧化三铁纳米颗粒对纤维素酶和碱性内切蛋白酶进行固定化，由于其具有磁性，回收方便，可实现酶的重复利用，降低生产成本，提高生产效率。

本发明的装置通过设置的伺服电机与混合杆相互配合，能够使得油菜籽均匀混合，并且设置的旋转挡板和过滤孔相互配合控制处理时长和流速。

通过设置滑动结构的酶回收槽和过滤槽，提高酶的回收效率，利用过滤槽除去固形物，降低离心操作的难度避免杂质影响后续油的纯度，而且设置的滑动结构能够方便对其进行清洗和更换。

附图说明

图 1 本发明方法的工艺流程图

图 2 不同强度的电场处理下的破乳率

图 3 不同脉冲频率的电场处理下的破乳率

图 4 不同占空比的电场处理下的破乳率

图 5 为本发明装置的结构示意图

图 6 为本发明装置的外观图

图 7 为本发明装置的剖面示意图

图中：（1）主体；（2）伺服电机；（3）进料口；（4）钢板；（5）混合杆；（6）旋转挡板；（7）筛选孔；（8）倾斜板；（9）pH 检测仪；（10）温度检测仪；（11）加热块；

(12) 磁性酶回收槽；(13) 过滤槽；(14) 储液槽；(15) 控制器；(16) 酸添加管道；(17) 碱添加管道；(18) 酶添加管道；(19) 进水管；(20) 出料口。

具体实施方式

菜籽油的色泽测定参考 GB/T 22460-2008《动植物油脂 罗维朋色泽的测定》；酸值测定参考 GB/T 5530-2005《动植物油脂 酸值和酸度测定》；过氧化值的测定参考 GB/T 5538-2005《油脂过氧化值测定》；水分及挥发物含量参考 GB/T 5528-2008。氧化稳定性的测定参考 NY/T 2001-2011《菜籽油氧化稳定性的测定 加速氧化试验》；多酚含量的测定参考 LS/T 6119-2017《粮油检测 植物油中多酚的测定 分光光度法》；破乳率测定方法如下：用 50mL 烧杯称取 5g 菜籽乳状液，经一定电场强度，电场频率和占空比的高压交流脉冲型电场处理后取出。4500r/min 室温下离心 10min，得游离油、水相混合液和残余物，破乳率按下式(1)计算。出油率按下式(2)计算：

$$\text{破乳率} = \frac{\text{游离油质量}}{\text{乳状液中总含油质量}} \times 100\% \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{出油率} = \frac{\text{提取的菜籽油实际含量}}{\text{一定质量菜籽理论含油值}} \times 100\% \quad \dots\dots (2)$$

以下对本发明的原理和特征进行描述，所举实例只用于解释本发明，并非限定本发明的范围。

实施例 1：一种高压交流脉冲型电场辅助催化萃取制备浓香菜籽油的装置

一种高压交流脉冲型电场辅助催化萃取制备浓香菜籽油的装置，所述主体(1)设置有伺服电机(2)、进料口(3)、钢板(4)、混合杆(5)、旋转挡板(6)、筛选孔(7)、倾斜板(8)、pH 检测仪(9)、温度检测仪(10)、加热块(11)、磁性酶回收槽(12)、过滤槽(13)、储液槽(14)、控制器(15)、酸添加管道(16)、进水管(19)和出料口(20)。

主体(1)从上到下包括第一层、第二层、第三层、第四层，层与层之间设置有旋转挡板，主体(1)第一、二、四层内部对称装有钢板(4)；所述主体(1)内部安装有伺服电机(2)，且伺服电机(2)的下端连接有混合杆(5)，所述第二层和第三层内部装有加热块(11)，第二层和第三层内壁装有 pH 检测仪(9)和温度检测仪(10)，主体(1)每层之间的旋转挡板左右两侧均设置筛选孔(7)，主体(1)第一层筛选孔下端设置有倾斜板(8)，主体(1)第二、三层筛选孔下端设置表面磁性的酶回收槽(12)，以滑块的形式便于取出，主体(1)设置有过滤槽(13)，同样以滑块的形式安装于底部，过滤槽(13)底部具有过滤网。

主体（1）还包括碱添加管道（17）、酶添加管道（18）。

主体（1）与伺服电机（2）之间的连接方式为固定连接，且混合杆（5）沿着伺服电机的竖直中心线均匀分布。

主体（1）内部涂覆有内部绝缘材料。

钢板（4）对称分布于主体内部绝缘材料上，且主体的前表面设置有控制器（15），控制器（15）与钢板（4）之间的连接方式为电性连接。

筛选孔（7）沿着旋转挡板（6）两侧均匀分布，旋转挡板（6）与控制器（15）电性连接，所述控制器（15）控制旋转挡板（6）旋转。

加热块（11）环形对称分布于主体（1）内部，控制器（15）与加热块（11）之间的连接方式为电性连接。

磁性酶回收槽（12）分布于筛选孔（7）下端，磁性酶回收槽（12）设置有磁铁，且磁性酶回收槽（12）和主体（1）之间构成滑动结构。

过滤槽（13）分布于主体（1）底部，底层装有过滤网，过滤槽（13）与主体（1）之间构成滑动结构。

出料口（20）位于储液槽（14）侧面与泵相连，将储液槽（14）中的液体排出主体（1）。

工作原理：对于这类的菜籽油制油装置，使用前，使用者首先将酶回收槽（12）和过滤槽（13）插入主体（1）内部，随后将粉碎的菜籽顺着进料口（3）倒入主体（1）内，与此同时，使用者将伺服电机（2）开启，通过伺服电机（2）与混合杆（5）相互配合，能够使得物料匀混合，随后通过控制器（15）命令使得主体（1）第一层的钢板（4）之间形成高压交流脉冲型电场，破坏植物细胞壁释放更多的油脂。随后设置的旋转挡板（6）打开暴露筛选孔（7），物料顺着倾斜板（8）滑入主体（1）第二层，通过控制器（15）命令进水管（19）打开，同时使主体（1）第二层钢板（4）之间形成高压交流脉冲型电场，通过设置的 pH 检测仪（9）和温度检测仪（10）对料液的温度和 pH 进行监测，控制器打开设置的酸添加管道（16）和碱添加管道（17）调节 pH，同时命令加热块（11）开启调节温度，然后通过设置的酶添加管道（18）释放酶 A。处理一段时间后，设置的旋转挡板（6）打开暴露筛选孔（7），物料顺着酶回收槽（12）倾斜表面滑入主体（1）第三层，其中酶 A 由于回收槽（12）表面具有磁性而附着在回收槽上，通过设置的 pH 检测仪（9）和温度检测仪（10）对料液的温度和 pH 进行监测，控制器打开设置的酸添加管道（16）和碱添加管道（17）调节 pH，同时命令加热块（11）开启调节温度，然后通过设置的酶添加管道释放酶 B。处理一段时间后，设置的旋转挡板（6）打开暴露筛选孔（7），物料顺着回收槽（12）倾斜表面滑入主体（1）第四层，其中酶 B 由于回收槽（12）表面具有磁性而附着在回收槽上，通过控制器（15）命令使得主

体(1)第四层的钢板(4)之间形成高压交流脉冲型电场起到破乳的效果。处理一段时间后,设置的旋转挡板(6)打开暴露过滤槽(13),在主体(1)外泵的作用下,料液经过储液槽(14)顺着出料口(20)流出,固形物附着在过滤槽(13)中,使用结束后,关闭装置,拉开酶回收槽(12)和过滤槽(13),编能够方便对固形物残渣和酶进行处理,就这样完成整个制油装置的使用过程。

实施例 2: 固定化酶的制备

将海藻酸钠溶于蒸馏水中,得到 2.0% (w/v, g/mL) 的海藻酸钠溶液,加入 1.6% (w/v, g/mL) 的 Fe_3O_4 纳米颗粒搅拌 30min。将混合物加热至 80℃,在氮气气氛下搅拌 1h。将铁磁流体进一步超声分散 20min,离心去除少量大团聚体 ($1000\times g$, 10min) 进行纯化。将碱性内切蛋白酶(30000U)或纤维素酶(30000U)溶液共 10mL 加入到 100mL 的磁流体中,混合均匀后,用注射器将铁磁流体注入到 10wt% CaCl_2 水溶液中,制备磁性微球。磁性微球浸泡 1h 后,用蒸馏水洗涤,去除粘附在表面的游离 Ca^{2+} ,然后用 0.5% 戊二醛交联 1.5h,再用蒸馏水洗涤。最后,将微球在 4℃ 下孵育一夜,使其变硬。在 35℃ 下干燥 12h,得到固定化酶。

实施例 3

①筛选,清理除去菜籽原料中的杂草种子,谷物种子,籽壳等杂质;清洗,将筛选后的菜籽用清水清洗,洗掉菜籽表面的尘土,沥干,在阳光下晒干水分;破碎,用研磨机对晒干后的油菜籽进行粉碎。

②第一次高压交流脉冲型电场处理:对粉碎后的菜籽进行高压交流脉冲型电场预处理,压脉冲电场强度为 25kV/cm,物料停留时间 180s,脉冲频率 850Hz,占空比 0.5。

③第二次高压交流脉冲型电场处理:将 5 克处理过的油菜籽与蒸馏水 1:3 (w/v, g/mL) 的质量比混合。对混合物进行高压交流脉冲型电场处理,压脉冲电场强度为 75kV/cm,脉冲频率 850Hz,占空比 0.5。

④第一次酶处理:加热至 40℃,并调节 pH 至 8.0,加入固定化纤维素酶,在 40℃ 下搅拌 1 小时。将具有磁性的固定化纤维素酶分离。

⑤第二次酶处理:降低温度至 60℃,并调节 pH 为 9.0,加入固定化碱性内切蛋白酶,混合搅拌 4 小时。酶水解结束后,分离具有磁性的固定化碱性内切蛋白酶。

⑥第三次高压脉冲处理:对分离固定化酶后的混合物进行高压交流脉冲型电场处理,压脉冲电场强度 40kV/cm,脉冲频率 600Hz,占空比 0.7。

⑦离心。将所得悬浮液室温下以 4500r/min 的转速离心 10min,取上层油脂,即得菜籽油。

实施例 4：高压交流脉冲型电场破乳条件（电场强度）优化

(1) - (5) 同实施例 3 步骤 (1) - (5)；

(6) 第三次高压脉冲处理：对分离固定化酶后的混合物进行高压交流脉冲型电场处理，高压脉冲电场强度 15、20、25、30、35、40、45、50、55、60kV/cm，脉冲频率 600Hz，占空比 0.7；

(7) 将所得悬浮液室温下以 4500r/min 的转速离心 10min，得游离油、水相混合液和残余物，计算破乳率。

实施例 5：高压交流脉冲型电场破乳条件（电场频率）优化

(1) - (5) 同实施例 3 步骤 (1) - (5)；

(6) 第三次高压脉冲处理：对分离固定化酶后的混合物进行高压交流脉冲型电场处理，高压交流脉冲型电场强度 40kV/cm，脉冲频率 300、350、400、450、500、550、600、650、700、750Hz，占空比 0.7；

(7) 将所得悬浮液室温下以 4500r/min 的转速离心 10min，得游离油、水相混合液和残余物，计算破乳率。

实施例 6：高压交流脉冲型电场破乳破乳（占空比）优化

(1) - (5) 同实施例 3 步骤 (1) - (5)；

(6) 第三次高压脉冲处理：对分离固定化酶后的混合物进行高压交流脉冲型电场处理，高压交流脉冲型电场强度 40kV/cm，脉冲频率 600Hz，占空比 0.1、0.3、0.5、0.7、0.8、0.9；

(7) 将所得悬浮液室温下以 4500r/min 的转速离心 10min，得游离油、水相混合液和残余物，计算破乳率。

对比例 1：传统水酶法

筛选：清理除去少量杂草种子，谷物种子，籽壳等。

清洗：将筛选后的菜籽用清水清洗，洗掉菜籽表面的尘土，沥干，在阳光下晒干水分。

破碎：用研磨机对晾晒后的油菜籽进行粉碎。

加水混合：将 5 克处理过的油菜籽与蒸馏水 1:3 (w/v, g/mL) 的质量比混合，煮沸 4min。

第一次酶处理：加热至 50℃，并调节 pH 至 6.0，纤维素酶，在 50℃下搅拌 1 小时。

第二次酶处理：升高温度至 60℃，并调节 pH 为 9.0，加入固定化碱性内切蛋白酶，混合

搅拌 4 小时。升温至 90℃保持 10min。

离心：将所得悬浮液室温下以 4500r/min 的转速离心 10min，取上层油脂，即得菜籽油。

对比例 2：使用固定化酶（未经高压交流脉冲型电场处理）

筛选：清理除去少量杂草种子，谷物种子，籽壳等。

清洗：将筛选后的菜籽用清水清洗，洗掉菜籽表面的尘土，沥干，在阳光下晒干水分。

破碎：用研磨机对晾晒后的油菜籽进行粉碎。

加水混合：将 5 克处理过的油菜籽与蒸馏水 1:3（w/v，g/mL）的质量比混合，煮沸 4min。

第一次酶处理：加热至 40℃，并调节 pH 至 8.0，加入固定化纤维素酶，在 40℃下搅拌 1 小时。将具有磁性的固定化纤维素酶分离。

第二次酶处理：降低温度至 60℃，并调节 pH 为 9.0，加入固定化碱性内切蛋白酶，混合搅拌 4 小时。酶水解结束后再次分离具有磁性的固定化碱性内切蛋白酶。升温至 90℃保持 10min。

离心：将所得悬浮液室温下以 4500r/min 的转速离心 10min，取上层油脂，即得菜籽油。

表 1 为实施例 6 和对比例 1-2 制取的菜籽油的提取率、色泽、酸价、过氧化值、水分机挥发成分、氧化完成时间。

表 2 为实施例 6 和对比例 1-2 制取的菜籽油的微量成分。

表 1 实施例 6 和对比例 1-2 制取的菜籽油的提取率、色泽、酸价、过氧化值、水分机挥发成分、氧化完成时间

分组	出油率	红值(R)	黄值(Y)	酸价(mg KOH/g)	过氧化值(mmol/kg)	水分及挥发物(%)	氧化完成时间
实施例 6	84.21±0.82%	3.7±0.1	15±0.2	0.716±0.009	1.163±0.003	0.048±0.002	7.54±0.21
对比例 1	80.17±0.97%	4.0±0.2	12±0.1	0.873±0.002	2.015±0.012	0.051±0.001	6.39±0.14
对比例 2	75.61±1.35%	3.8±0.1	10±0.5	0.903±0.006	2.183±0.005	0.064±0.003	5.96±0.18

表 2 实施例 6 和对比例 1-2 制取的菜籽油的微量成分

组成	实施例 6	对比例 1	对比例 2
总 VE(mg/kg)	900.40±6.20	759.10±2.45	723.75±3.43
α-VE(mg/kg)	265.98±1.31	208.97±0.74	197.66±2.69
β-VE(mg/kg)	7.13±0.02	4.21±0.01	2.49±0.02
γ-VE(mg/kg)	610.87±3.13	538.88±1.28	516.84±3.76

δ -VE(mg/kg)	16.42±0.74	7.04±0.69	6.76±0.65
植物多酚(mgGAE/kg)	162.21±0.64	152.08±1.02	144.52±0.57
植物甾醇(mg/kg)	6752.36±21.26	5972.87±4.35	5586.12±0.52
β -胡萝卜素(mg/kg)	6.89±0.09	5.41±0.02	4.85±0.02

由上表可知，本发明采用的高压脉冲辅助低温催化萃取制备的菜籽油，其出油率达到84.21%，相比于未传统水酶法，提取率更高。生育酚含量 900.40mg/kg，植物多酚含量 162.21mg/kg，植物甾醇的含量 6752.36mg/kg、 β -胡萝卜素的含量 6.89mg/kg，比未经高压交流脉冲型电场处理的菜籽油中高，且所述方法制备的菜籽油的氧化诱导时间都相对较长达到7~8小时，这一结果与油脂中的植物多酚、 β -胡萝卜素等微量成分含量是一致的，这些微量成分使上述方法制备的菜籽油具有较强的氧化稳定性，这意味着其产品货架期也更长。可能的原因是：本发明利用脉冲电场改变植物种子细胞膜的通透性，加大出油率，同时通过物理方式达到灭酶、破乳等目的，与一般的水酶法相比，条件更加温和，能最大限度保留菜籽中的生育酚、多酚、抗氧化剂和植物甾醇等生物活性物质。同时使用固定化酶进行酶解，通过简单的方法即可回收利用。

以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和优点。本发明不受上述实施例的限制，上述实施例和说明书中的描述只是说明本发明的原理，在不脱离本发明精神和范围的前提下，本发明还会有各种变化和改进，这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

权 利 要 求 书

1.一种利用高压交流脉冲型电场辅助制备浓香菜籽油的装置,其特征在于,包括主体(1);所述主体(1)设置有伺服电机(2)、进料口(3)、钢板(4)、混合杆(5)、旋转挡板(6)、筛选孔(7)、倾斜板(8)、pH检测仪(9)、温度检测仪(10)、加热块(11)、磁性酶回收槽(12)、过滤槽(13)、储液槽(14)、控制器(15)、酸添加管道(16)、进水管(19)和出料口(20);

所述主体(1)从上到下包括第一层、第二层、第三层、第四层,层与层之间设置有旋转挡板,主体(1)第一、二、四层内部对称装有钢板(4);所述主体(1)内部安装有伺服电机(2),且伺服电机(2)的下端连接有混合杆(5),所述第二层和第三层内部装有加热块(11),第二层和第三层内壁装有pH检测仪(9)和温度检测仪(10),主体(1)每层之间的旋转挡板左右两侧均设置筛选孔(7),主体(1)第一层筛选孔下端设置有倾斜板(8),主体(1)第二、三层筛选孔下端设置表面磁性的酶回收槽(12),以滑块的形式便于取出,主体(1)设置有过滤槽(13),同样以滑块的形式安装于底部,过滤槽(13)底部具有过滤网;

所述主体(1)还包括碱添加管道(17)、酶添加管道(18)。

2. 根据权利要求1所述装置,其特征在于,所述主体(1)与伺服电机(2)之间的连接方式为固定连接,且混合杆(5)沿着伺服电机的竖直中心线均匀分布。

3. 根据权利要求1所述装置,其特征在于,所述主体(1)内部涂覆有内部绝缘材料。

4. 根据权利要求1所述装置,其特征在于,所述钢板(4)对称分布于主体内部绝缘材料上,且主体的前表面设置有控制器(15),控制器(15)与钢板(4)之间的连接方式为电性连接。

5. 根据权利要求1所述装置,其特征在于,所述筛选孔(7)沿着旋转挡板(6)两侧均匀分布,旋转挡板(6)与控制器(15)电性连接,所述控制器(15)控制旋转挡板(6)旋转。

6. 根据权利要求1所述装置,其特征在于,所述加热块(11)环形对称分布于主体(1)内部,控制器(15)与加热块(11)之间的连接方式为电性连接。

7. 根据权利要求1所述装置,其特征在于,所述磁性酶回收槽(12)分布于筛选孔(7)下端,磁性酶回收槽(12)设置有磁铁,且磁性酶回收槽(12)和主体(1)之间构成滑动结构。

8. 根据权利要求1所述装置,其特征在于,所述过滤槽(13)分布于主体(1)底部,底层装有过滤网,过滤槽(13)与主体(1)之间构成滑动结构。

9. 根据权利要求1所述装置,其特征在于,所述出料口(20)位于储液槽(14)侧面与

泵相连，将储液槽（14）中的液体排出主体（1）。

10. 一种高压交流脉冲电场辅助低温制备菜籽油的方法，其特征在于，包括以下步骤：

- ①将菜籽原料筛选，清理，晒干，粉碎；
- ②对粉碎后的菜籽进行脉冲电场预处理；
- ③加入水混合，并对混合物进行第二次脉冲电场处理；
- ④加入固定化纤维素酶，酶水解结束后分离去除固定化纤维素酶；
- ⑤加入固定化碱性内切蛋白酶，酶水解结束后分离去除固定化碱性内切蛋白酶；
- ⑥对所得混合物进行第三次脉冲电场处理；
- ⑦离心分离取上层，即得菜籽油；

所述步骤②~⑦是在权利要求 1~9 所述装置中进行；

所述步骤⑥中，使用脉冲电场进行破乳处理，其中电场强度为 35~40kV/cm，脉冲频率 550~600Hz，占空比 0.6~0.7。

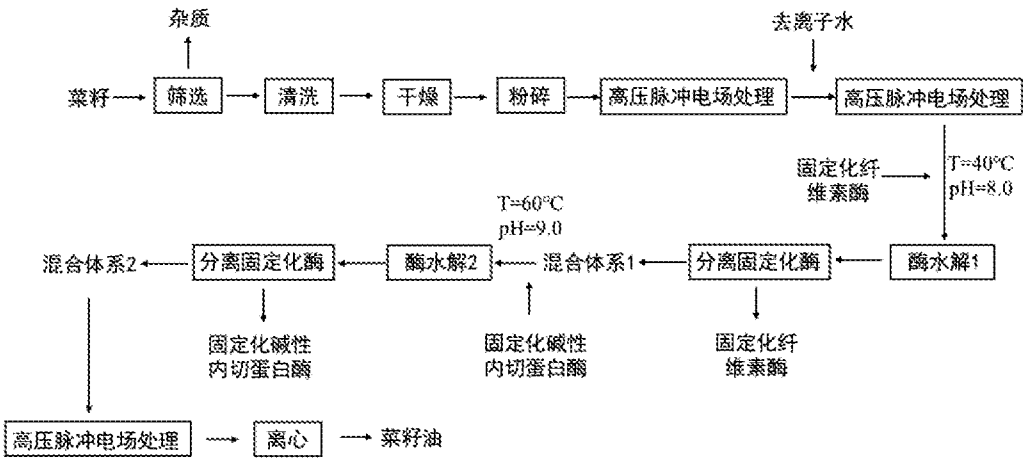


图 1

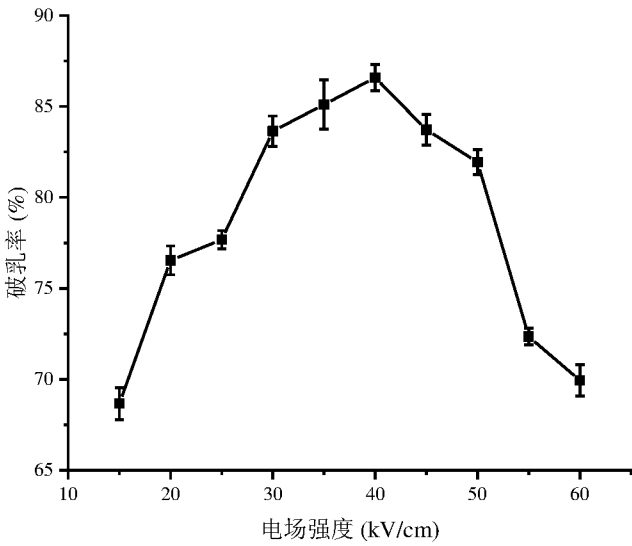


图 2

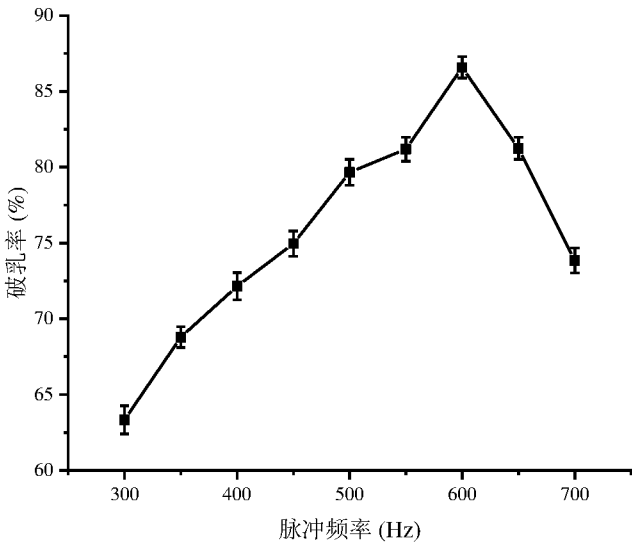


图 3

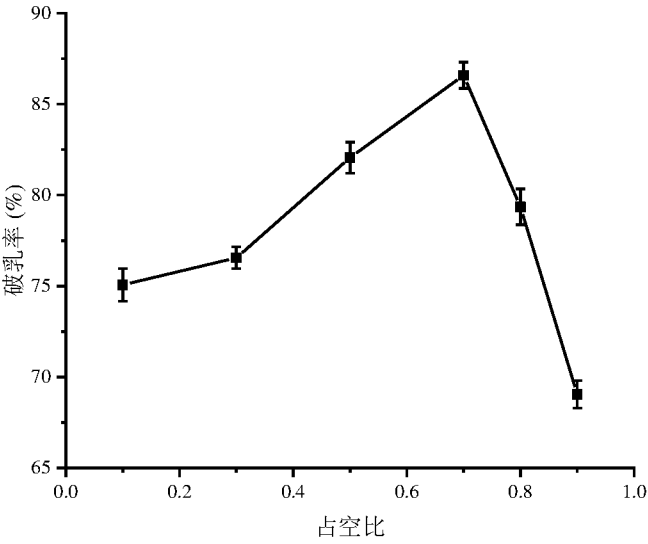


图 4

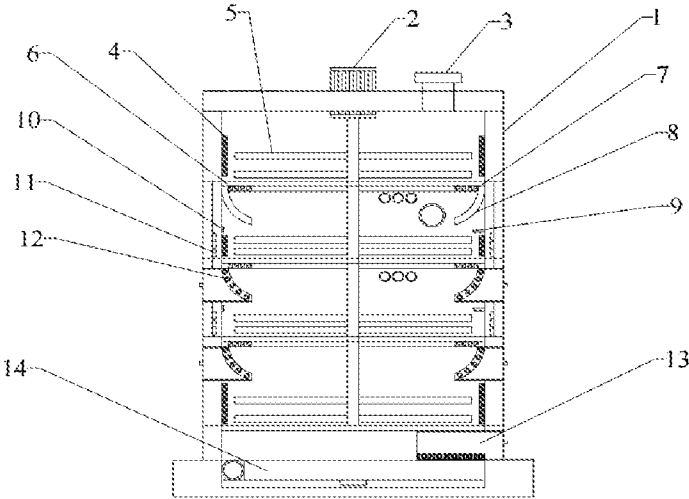


图 5

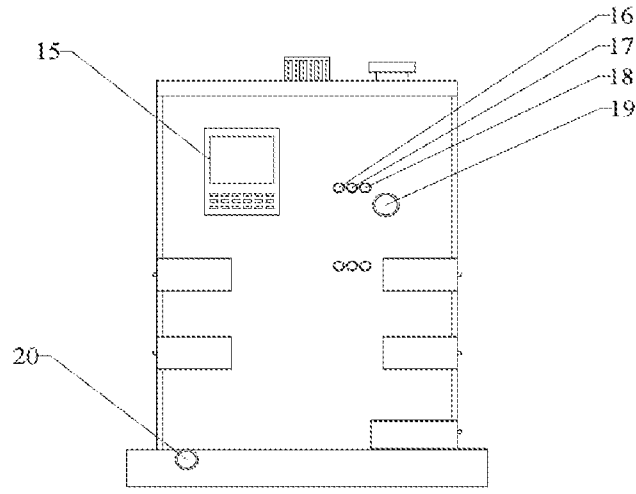


图 6

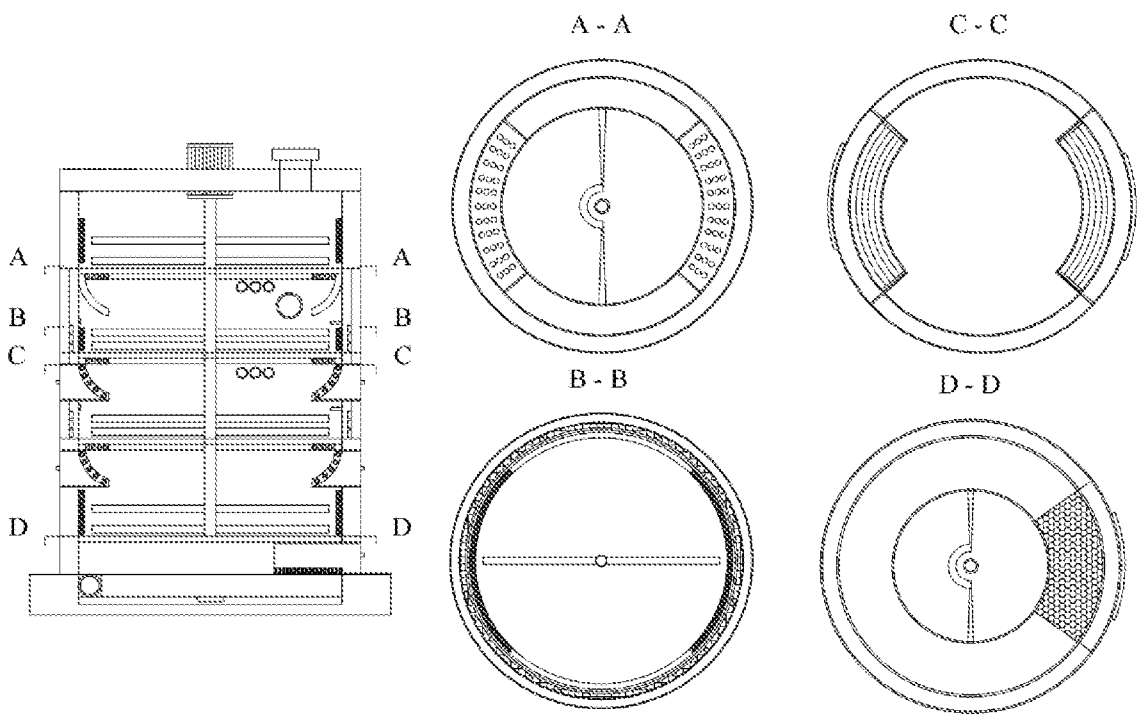


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/135462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11B 1/00(2006.01)i;C11B 1/02(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)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
C11B

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, ENTXT, WPABSC, DWPI, CNKI, CJFD: 油, 电场, 高压, 酶, 水, 灭菌, 杀菌, 破乳, 设备, 装置, oil, high voltage, electric field, enzyme, water, sterilization, demulsif+, equipment, device

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115093895 A (JIANGNAN UNIVERSITY et al.) 23 September 2022 (2022-09-23) claims 1-10	1-10
Y	CN 213261208 U (SHANDONG DUFU AGRICULTURAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 May 2021 (2021-05-25) claims 1-6, and figures 1-3	1-9
Y	CN 102585993 A (NORTHEAST AGRICULTURAL UNIVERSITY) 18 July 2012 (2012-07-18) claims 1-4, description, paragraph 10, and figure 1	1-10
Y	CN 201085033 Y (NORTHEAST AGRICULTURAL UNIVERSITY) 16 July 2008 (2008-07-16) claims 1-7, and figures 2-3	1-9
Y	CN 107434998 A (HUNAN YUANLYU TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 December 2017 (2017-12-05) claims 1-8	10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

24 February 2023

Date of mailing of the international search report

09 March 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/135462**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 111500357 A (LIAONING SANMARK INDUSTRIAL CO., LTD.) 07 August 2020 (2020-08-07) claims 1-10	10
Y	CN 106753748 A (NORTHEAST AGRICULTURAL UNIVERSITY) 31 May 2017 (2017-05-31) claims 1-3	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/135462

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	115093895	A	23 September 2022	None	
CN	213261208	U	25 May 2021	None	
CN	102585993	A	18 July 2012	None	
CN	201085033	Y	16 July 2008	None	
CN	107434998	A	05 December 2017	None	
CN	111500357	A	07 August 2020	None	
CN	106753748	A	31 May 2017	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/135462

A. 主题的分类

C11B 1/00 (2006.01) i; C11B 1/02 (2006.01) i

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

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

C11B

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))

CNTXT, ENTXTC, WPABSC, DWPI, CNKI, CJFD: 油, 电场, 高压, 酶, 水, 灭菌, 杀菌, 破乳, 设备, 装置, oil, high voltage, electric field, enzyme, water, sterilization, demulsif+, equipment, device

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 115093895 A (江南大学等) 2022年9月23日 (2022 - 09 - 23) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 213261208 U (山东杜府农业科技有限公司) 2021年5月25日 (2021 - 05 - 25) 权利要求1-6, 附图1-3	1-9
Y	CN 102585993 A (东北农业大学) 2012年7月18日 (2012 - 07 - 18) 权利要求1-4, 说明书第10段, 附图1	1-10
Y	CN 201085033 Y (东北农业大学) 2008年7月16日 (2008 - 07 - 16) 权利要求1-7, 附图2-3	1-9
Y	CN 107434998 A (湖南源绿科技有限公司) 2017年12月5日 (2017 - 12 - 05) 权利要求1-8	10
Y	CN 111500357 A (辽宁晟麦实业股份有限公司) 2020年8月7日 (2020 - 08 - 07) 权利要求1-10	10
Y	CN 106753748 A (东北农业大学) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 权利要求1-3	10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“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)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“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

“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

“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

“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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2023年2月24日

国际检索报告邮寄日期

2023年3月9日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

赵世华

电话号码 (+86) 010-62411089

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/135462

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	115093895	A	2022年9月23日	无	
CN	213261208	U	2021年5月25日	无	
CN	102585993	A	2012年7月18日	无	
CN	201085033	Y	2008年7月16日	无	
CN	107434998	A	2017年12月5日	无	
CN	111500357	A	2020年8月7日	无	
CN	106753748	A	2017年5月31日	无	