

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042984**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.04.13

(21) Номер заявки
202191701

(22) Дата подачи заявки
2019.12.17

(51) Int. Cl. *C11B 1/10* (2006.01)
A23D 9/00 (2006.01)
B01D 11/02 (2006.01)
A23D 9/007 (2006.01)
C11B 3/12 (2006.01)
C11B 3/14 (2006.01)

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА И ОБЕЗЖИРЕННОГО ЖМЫХА
ЭКСТРАКЦИЕЙ В СИСТЕМЕ ТВЁРДОЕ ВЕЩЕСТВО-ЖИДКОСТЬ**

(31) 18 73103

(32) 2018.12.17

(33) FR

(43) 2021.09.03

(86) PCT/FR2019/053125

(87) WO 2020/128307 2020.06.25

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ПЕННАКЕМ ЕВРОПА (FR)

(72) Изобретатель:
**Рапинель Венсан, Патуйар Норбер,
Шема Фарид, Фабиано Тиксье Анн-
Сильви, Руиз Карин, Жак Лоранс
(FR)**

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) Anne-Gaëlle Sicaire ET AL. "2-Methyltetrahydrofuran: Main Properties, Production Processes, and Application in Extraction of Natural Products" In: Alternative Solvents for Natural Products Extraction, Berlin, Heidelberg, : Springer Berlin Heidelberg, pages 253-268, 01 January 2014 (2014-01-01), ISSN: 2196-6982, ISBN: 978-3-662-43628-8. XP055627425 page 262; figure 12.5; table 12.3

WO-A1-2012171982
US-A1-2008286254
FR-A1-2516537

THITIPHAN CHIMSOOK. "Microwave Assisted Extraction of Avocado Oil from Avocado Skin and Encapsulation Using Spray Drying" KEY ENGINEERING MATERIALS, Vol. 737, 01 June 2017 (2017-06-01), pages 341-346 DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.737.341 XP055627329 the whole document

WO-A2-2011092334

SAHAR BEN-YOUSSEF ET AL. "Green extraction procedures of lipids from Tunisian date palm seeds" INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS., NL, Vol. 108, 01 December 2017 (2017-12-01), pages 520-525 DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.07.010 ISSN: 0926-6690, XP055627300 the whole document

Anne-Gaëlle Sicaire. "Solvants alternatifs et techniques innovantes pour l'éco-extraction des huiles végétales à partir de graines oléagineuses" 08 July 2016 (2016-07-08), Retrieved from the Internet: <http://www.sfel.asso.fr/fichiers/pdf/workshop-2018/solvants-ags-sfel-041218.pdf> XP055627422 page 21 - page 27

ANNE-GAËLLE SICAIRE ET AL. "Alternative Bio-Based Solvents for Extraction of Fat and Oils: Solubility Prediction, Global Yield, Extraction Kinetics, Chemical Composition and Cost of Manufacturing" INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES, Vol. 16, No. 12, 15 April 2015 (2015-04-15), pages 8430-8453 DOI: 10.3390/ijms16048430 XP055627424 the whole document

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения масла и обезжиренного жмыха экстракцией в системе твердое вещество-жидкость. Способ включает стадию экстракции твердого вещества жидкостью с использованием растворителя, содержащего 2-метилоксолан и воду.

B1**042984****042984****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области производства растительных масел и обезжиренного жмыха из биологического субстрата методом экстракции твердого вещества жидкостью.

Предпосылки создания изобретения

Растительные масла занимают важное место в пищевой, фармацевтической, нутрицевтической и косметической промышленности. В последнее время основное внимание было сосредоточено на производстве растительных масел, богатых полифенолами. Действительно, согласно недавним исследованиям богатые полифенолами масла оказывают полезное влияние на здоровье, в частности на кожу, и противодействуют развитию сердечно-сосудистых заболеваний и рака. Поэтому последние промышленные разработки направлены на производство растительных масел, богатых полифенолами.

Известны две категории способов производства растительных масел: механический способ, который делает возможным получение масла первого отжима (нерафинированного), и способ, осуществляемый экстракцией в системе твердое вещество-жидкость, который позволяет производить масло, начиная с твердого субстрата. Традиционно способ экстракции в системе твердое вещество-жидкость включает стадию экстракции растворителем с получением жидкой фракции, содержащей масло и растворитель.

Два этих способа (механический и способ экстракции в системе твердое вещество-жидкость) могут быть объединены, а именно, сначала может осуществляться механический способ, а затем способ экстракции твердого вещества жидкостью, причем твердое вещество состоит из твердого остатка от механического способа.

Твердый остаток, также называемый жмыхом, используется, в основном, для кормления животных и все в большей степени в питании человека, главным образом в качестве белковой добавки, но также как источник доступной (метаболической) энергии.

Важно, чтобы жмых был обезжиренным, поскольку это благоприятствует его длительному хранению (ограничение риска прогорклости) и облегчает выделение белков для кормления животных. Более того, жир нарушает процессы пищеварения у животных, особенно у крупного рогатого скота.

В настоящее время гексан является наиболее широко используемым растворителем в процессе экстракции в системе твердое вещество-жидкость, поскольку он обладает некоторыми выгодными свойствами. Фактически гексан обеспечивает высокий выход масла в процессе экстракции (>97%) и низкий процент (<3%) остаточного масла в твердом субстрате, что предотвращает прогорклость последнего. Гексан легко отделяется от экстрагированного масла; он имеет подходящую температуру кипения (т.е. достаточно высокую для того, чтобы ограничить потери при экстракции, но достаточно низкую для того, чтобы ограничить затраты энергии на его отделение от экстрагированного масла и на его рециркуляцию); он стабилен и показывает хорошую липидную селективность.

Однако гексан имеет существенные недостатки. Он является побочным продуктом переработки нефти, обладает нейротоксическим действием и по репродуктивной токсичности относится к категории или классу опасности 2. Он также токсичен для водной среды (категория или класс опасности 2).

Более того, анализы масел, полученных экстракцией в системе твердое вещество-жидкость с использованием гексана, показали, что способ, использующий гексан, не позволяет получить масло, богатое полифенолами.

Были протестированы альтернативные гексану растворители. Например, в статье авторов Anne-Gaëlle Sicaire et al. "2-метилтетрагидрофуран: основные свойства, способы получения и применение для экстракции натуральных продуктов" на страницах 253-268 под заголовком "Альтернативные растворители для экстракции натуральных продуктов" описан процесс экстракции в системе твердое вещество-жидкость почек/бутонов черной смородины с использованием безводного 2-метилоксолана для получения красителей и ароматизаторов.

Таким образом, настоящее изобретение направлено на создание промышленного способа экстракции в системе твердое вещество-жидкость, который делает возможным получение богатого полифенолами нерафинированного растительного масла и/или обезжиренного жмыха.

Неожиданным образом заявителю удалось разработать способ, который удовлетворяет указанные потребности.

Сущность изобретения

Согласно первому аспекту изобретение относится к способу получения богатого полифенолами нерафинированного масла из биологического субстрата, включающему стадию: (а) экстракции в системе твердое вещество-жидкость биологического субстрата растворителем с получением, с одной стороны, жидкой фракции, содержащей нерафинированное масло и растворитель, а, с другой стороны, твердого остатка; отличающемуся тем, что растворитель содержит 2-метилоксолан и воду, а процентная массовая доля воды в растворителе на стадии экстракции (а) составляет от 0,3 до 20%.

В контексте настоящего изобретения "экстракция в системе твердое вещество-жидкость" означает получение жидкой фракции и твердого остатка из твердого биологического субстрата с применением жидкого растворителя в качестве растворителя для экстракции. В типичных случаях экстракция в системе твердое вещество-жидкость может осуществляться вывариванием, настаиванием, дигерированием, перколяцией, выщелачиванием или мацерацией. В контексте настоящего изобретения стадия экстракции

в системе жидкость-жидкость не является стадией экстракции в системе твердое вещество-жидкость, поскольку она не использует твердый биологический субстрат; более того, различны и физико-химические характеристики стадии экстракции в системе твердое вещество-жидкость и стадии экстракции в системе жидкость-жидкость.

В контексте настоящего изобретения "нерафинированное масло" означает неочищенное (сырое) масло, т.е. масло, которое не подвергалось стадии химической очистки или механической очистки, называемой также физической очисткой, после его экстрагирования в системе твердое вещество-жидкость.

Предпочтительно способ по изобретению делает возможным получение нерафинированного масла, более богатого полифенолами, чем нерафинированное масло, полученное способами с использованием гексана или безводного 2-метилоксолана.

В контексте настоящего изобретения "нерафинированное масло, богатое полифенолами" означает неочищенное масло, содержащее один или более полифенолов, при этом массовая концентрация полифенолов превышает или равна 100 ppm (частей на миллион), в частности от 320 до 2000 ppm, более предпочтительно от 350 до 1500 ppm, даже более предпочтительно от 400 до 1200 ppm.

В контексте настоящего изобретения "полифенол" означает класс молекул, характеризующихся наличием нескольких фенольных групп, соединенных в сложные структуры.

Нерафинированное масло может также содержать токоферол.

Токоферолы обладают антиоксидантными свойствами, что обеспечивает защиту предпочтительно нерафинированного масла от окисления и, следовательно, прогорклости. Более того, токоферолы оказывают благотворное влияние на здоровье, в частности, при профилактике сердечно-сосудистых заболеваний. Таким образом, нерафинированное масло, содержащее токоферол, может оказывать благотворное влияние на здоровье, особенно при профилактике сердечно-сосудистых заболеваний.

Массовая концентрация токоферола в нерафинированном масле может быть выше или равна 350 ppm (частей на миллион), в частности, она может составлять от 825 до 10000 ppm, предпочтительно от 1500 до 5000 ppm, более предпочтительно от 2000 до 3000 ppm. Для одного и того же биологического субстрата указанная массовая концентрация токоферола превышает массовую концентрацию токоферола в нерафинированном масле, полученном способами с использованием гексана или безводного 2-метилоксолана.

В зависимости от конкретного варианта осуществления изобретения массовая концентрация токоферола в нерафинированном масле может быть выше или равна 350 ppm, в частности, от 825 до 10000 ppm, предпочтительно от 1500 до 5000 ppm, более предпочтительно от 2000 до 3000 ppm, за исключением нерафинированного масла, полученного из биологического субстрата, такого как колыза (рапс), в котором массовая концентрация токоферола может составлять от 825 до 10000 ppm, предпочтительно от 1500 до 5000 ppm, более предпочтительно от 2000 до 3000 ppm.

Нерафинированное масло может также содержать 2-метилоксолан.

Обычно массовая концентрация 2-метилоксолана в нерафинированном масле может составлять от 0,5 до 500 ppm, в частности от 50 до 300 ppm.

Способ по изобретению использует растворитель, содержащий 2-метилоксолан.

(Регистрационный номер CAS No. 96-47-9) и воду. Предпочтительно 2-метилоксолан не классифицируется как токсичный для окружающей среды и является веществом биологического происхождения, поскольку сырьем для его получения обычно служит тростниково-сахарная багасса (жом после измельчения и отделения сока) или стержни кукурузных початков. Более того, 2-метилоксолан не является токсичным при приеме внутрь в предусмотренных количествах. В действительности, опубликованный тест на прием внутрь указанного вещества, проводившийся в течение 3-х месяцев на лабораторных крысах, показал дозу на "уровне невыявления вредных эффектов" (англ. NOAEL) - 250 мг/кг массы тела/сутки против 23 мг/кг массы тела/сутки в случае гексана (Parris et al. Regulatory Toxicology and Pharmacology 87 (2017), 54-63; уведомление Европейского научного комитета по продуктам питания, опубликованное 17 июня 1994 г.).

В соответствии с конкретным вариантом осуществления изобретения процентная массовая доля воды в растворителе на стадии экстракции (а) составляет от 1 до 15%, в частности, от 4 до 6%.

В контексте настоящего изобретения "процентная массовая доля воды в растворителе" соответствует массе воды в растворителе, деленной на общую массу растворителя на входе в экстрактор, в котором проводится стадия экстракции (а). В типичных случаях процентная доля воды в мас.% в растворителе может определяться методом Карла Фишера.

При определенных условиях, в частности, при процентной массовой доле воды в растворителе в указанных выше пределах, 2-метилоксолан и вода могут образовать гомогенные жидкие смеси.

Действительно, азеотропная смесь, содержащая 89,4 мас.% 2-метилоксолана и 10,6 мас.% воды, образуется при 71°C. Более того, вода частично растворима в 2-метилоксолане, причем растворимость воды в 2-метилоксолане составляет 4,1 мас.% при 20°C и 4,6 мас.% при 60°C.

Способ согласно изобретению легче реализовать, когда растворитель представляет собой гомогенную жидкую смесь, чем когда растворитель представляет собой двухфазную жидкую смесь. Обычно это справедливо для стадии экстракции (а) способа по изобретению.

В контексте настоящего изобретения "биологический субстрат" означает твердый материал, выбранный из растения, водоросли, микроорганизма или их смесей, в частности, из растения.

Если биологический субстрат является растением, то нерафинированное масло, полученное способом по изобретению, называется нерафинированным растительным маслом.

Например, растение может быть масличным растением, богатой белком культурой или смесью указанных растений.

В качестве масличных растений можно назвать рапс, подсолнечник, сою, арахис, кунжут, грецкий орех, миндаль, хлопчатник, лен или их смеси, в частности, рапс, подсолнечник, сою или их смеси.

Примерами богатой белком культуры являются горох, бобовые, люпин и их смесь.

В типичных случаях биологический субстрат может быть растением, выбранным из миндаля, амаранта, земляного ореха (арахиса), аргании, облепихи, кешью, авокадо, овса, бурачника, сафлора, масличного растения рыжик посевной, моркови, какао, конопли, рапса, копры (ядра кокосового ореха), тыквы, хлопчатника, кротона, шиповника, инжира, опунции, граната, хмеля, иллипе (или магуа), жожоба, карите, льна, люпина, кукурузы, лещины, орехоплодных, кокосовой пальмы, мака, маслины европейской, энотеры, капустной пальмы, паприки, карий пекан, фисташки, перца, клещевины, риса, розы мускусной, кунжута, сои, календулы, подсолнечника, *Calophyllum inophyllum* (александрийский лавр), мадуки, криптокарии Пальмерстона, малины, черной смородины, дыни, винограда, томата, баобаба, бабассу, клюквы, чиа (испанский шалфей), тыквы обыкновенной, горчицы, нима (азадирахты индийской), черного тмина (*Nigella sativa*), масличного нуга, периллы (масличное растение семейства яснотковые), плукенетии вьющейся (*Plukenetia volubilis*) или сача инчи (орех инков), аннато (бикса аннатовая), тарамира (масличная культура, Индия), абрикоса, сливы, персика, пшеницы; в частности, из сои, рапса, подсолнечника, баобаба, кукурузы, арахиса, кокосовой пальмы, капустной пальмы, хлопчатника; более предпочтительно - из сои, рапса, подсолнечника, баобаба и их смесей.

В случае если биологический субстрат является растением, стадию экстракции (а) можно проводить, начиная с растения в целом либо с одной или более из частей растения, в частности, с части, выбранной из корня, стебля, коры, цветка, семени, почки (проростка), листа, отрубей, плода, ореха, семечки, косточек.

Специалисту в данной области техники известно, какую часть выбрать в зависимости от вида растения.

В типичных случаях биологический субстрат может выбираться из овсяных отрубей, косточек малины, косточек черной смородины, косточек граната, семян дыни, косточек винограда, семян томатов, семян баобаба, семян бабассу, косточек клюквы, семян чиа (шалфея испанского), зерен кукурузы, семян хлопчатника, семян арахиса, семян рапса, семян тыквы, семян мадуки, семян горчицы, семян нима, семян черного тмина (*Nigella sativa*), семян масличного нуга, семян мака, семян периллы, семян плукенетии вьющейся (*Plukenetia volubilis*), семян тыквы обыкновенной, семян биксы аннатовой, рисовых отрубей, соевых бобов, семян тарамир, семечек подсолнечника, косточек абрикоса, косточек сливы, косточек персика, плодов лавра александрийского (*Calophyllum inophyllum*), грецкого ореха, ореха кешью, ореха макадами, кокосового ореха, ореха пекан; в частности, из соевых бобов, семян рапса, семечек подсолнечника, семян баобаба и смесей перечисленного.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления изобретения биологический субстрат выбирается из соевых бобов, семян рапса, семечек подсолнечника и смесей перечисленного.

Если биологический субстрат представляет собой водоросль, то последняя может выбираться из водорослей рода *Arthrospira*, *Haematococcus*, *Dunaliella*, *Chlorella*, *Nannochloropsis*, *Schizochytrium*, *Cryptothecodinium*, *Culindrotheca*, *Isochrysis*, *Nannochloris*, *Nitzschia*, *Phaeodactylum*, *Chaetoceros* и их смесей.

Если биологический субстрат является микроорганизмом, то он может выбираться из дрожжей, плесени, бактерий, грибов или их смеси. Дрожжи обычно могут выбираться из дрожжей рода *Cryptococcus*, *Candida*, *Lipomyces*, *Rhodotorula*, *Saccharomyces*, *Trichosporon*, *Yarrowia* и смесей перечисленного.

В типичных случаях биологический субстрат может быть подвергнут предварительному этапу подготовки перед стадией экстракции (а). Указанный этап подготовки может включать, например, плющение (называемое также хлопьеобразованием) для получения хлопьев; измельчение (дробление); механическую экстракцию с выделением шелухи; прессование (отжим); центрифугирование; тепловую обработку; лиофилизацию; ферментативный лизис; механический лизис; мацерацию; растирание в порошок с получением жмыха; обработку ультразвуком; микроволновую обработку; сушку или комбинацию перечисленных процессов либо любую комбинацию указанных этапов подготовки.

Стадия экстракции (а) может обычно проводиться в периодическом режиме или непрерывно.

Если стадия экстракции (а) проводится в периодическом режиме, то биологический субстрат и растворитель предпочтительно смешиваются в экстракторе, таком как экстрактор с неподвижным слоем или экстрактор с распределенной нагрузкой. Если стадия экстракции (а) проводится в периодическом режиме, то массовое отношение биологического субстрата к растворителю может составлять от 1:1 до 1:50, в частности от 1:2 до 1:20, более предпочтительно от 1:5 до 1:10.

Если стадия экстракции (а) проводится непрерывно, то биологический субстрат непрерывно подается в экстрактор с движущимся слоем, такой как экстракторы с подвижными ячейками, подвижными

корзинами, цепным конвейером или с ленточным транспортером. Растворитель приводится в контакт с биологическим субстратом в результате циркуляции или перколяции, обычно в противотоке с биологическим субстратом. Если стадия экстракции (а) проводится непрерывно, то массовое отношение биологического субстрата к растворителю предпочтительно может составлять от 1:0,5 до 1:5, в частности от 1:0,75 до 1:3, более предпочтительно от 1:1 до 1:1,3.

В типичных случаях стадия экстракции (а) предпочтительно проводится при температуре от 20 до 100°C, в частности от 40 до 80°C, более предпочтительно от 55 до 75°C. Предпочтительно стадия экстракции (а) легко реализуется в указанных температурных диапазонах, поскольку они совместимы с температурой кипения (которая составляет 71°C) азеотропной смеси 2-метилоксолан/вода.

В соответствии с одним из вариантов осуществления способ по изобретению может также включать стадию извлечения (b) жидкой фракции, содержащей нерафинированное масло и растворитель.

В типичных случаях способ по изобретению может включать, в дополнение к стадии экстракции (а), следующие стадии:

b) извлечение жидкой фракции, содержащей нерафинированное масло и растворитель, и

c) сепарация нерафинированного масла и растворителя из жидкой фракции для выделения, с одной стороны, нерафинированного масла, и, с другой стороны, растворителя.

Стадия извлечения (b) жидкой фракции делает возможным отделение жидкой фракции от твердого остатка. Обычно эта стадия (b) может осуществляться фильтрацией.

Стадия сепарации (c) может осуществляться экстракцией в системе жидкость-жидкость, перегонкой с водяным паром, нагревом, дистилляцией или комбинациями перечисленного, в частности, перегонкой с водяным паром, дистилляцией или их комбинацией, более конкретно дистилляцией.

В типичных случаях стадия сепарации (c) может осуществляться в периодическом режиме или непрерывно.

Стадии (b) и (c) - это традиционные стадии способов получения масел экстракцией в системе твердое вещество-жидкость. Специалисты в данной области техники знают, как адаптировать рабочие условия этих стадий к их проведению.

В типичных случаях способ по изобретению может включать после стадии (c) стадию (d) рециркуляции всего или части растворителя, извлеченного в конце стадии (c), на стадию экстракции (а).

Предпочтительно рециркуляция растворителя, извлеченного в конце стадии (c), делает возможным снижение экономических затрат на сырье для способа по изобретению и, следовательно, повышение его промышленной жизнеспособности.

В соответствии с первым вариантом весь или только часть растворителя, извлеченного в конце стадии (c), подвергается перед стадией рециркуляции (d) стадии (d') снижения мас.% воды. Этот первый вариант особенно предпочтителен в том случае, если процентная массовая доля воды в растворителе, извлеченном в конце стадии (c), составляет более 20%, в частности более 15%, конкретнее более 6%.

В соответствии со вторым вариантом весь или только часть растворителя, извлеченного в конце стадии (c), рециркулирует непосредственно на стадию экстракции (а) во время стадии рециркуляции (d). Поэтому в указанном втором варианте способ не включает [между стадией (c) и стадией (d)] стадию (d') снижения процентной массовой доли воды. Этот второй вариант особенно предпочтителен в том случае, если процентная массовая доля воды в растворителе, извлеченном в конце стадии (c), составляет от 0,3 до 20%, в частности от 1 до 15%, более конкретно от 4 до 6%.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения стадия (d') снижения процентной массовой доли воды может осуществляться конденсацией, декантацией, дистилляцией или комбинацией перечисленного, в частности, конденсацией, декантацией или их комбинацией, более конкретно декантацией с последующей дистилляцией.

Для облегчения рециркуляции растворителя может быть выгодным образование в процессе конденсации при 71°C азеотропной смеси, содержащей 89,4 мас.% 2-метилоксолана и 10,6 мас.% воды. В этом случае процентная массовая доля воды в растворителе может составлять после конденсации от 1 до 25%, в частности, от 5 до 20%, более конкретно от 10 до 12%. Также может быть выгодной солюбилизация воды в 2-метилоксолане непосредственно в процессе конденсации или необязательной декантации, причем растворимость воды в 2-метилоксолане составляет 4,1% при 20°C и 4,6% при 60°C. В этом случае процентная массовая доля воды в растворителе после конденсации или необязательной декантации может составлять от 0,3 до 20%, в частности, от 1 до 15%, более конкретно от 4 до 6%.

Специалист в данной области техники знает, как адаптировать рабочие условия конденсации к формированию азеотропной смеси и/или солюбилизации воды в 2-метилоксолане.

Специалист в данной области техники также знает, как адаптировать рабочие условия необязательной декантации к солюбилизации воды в 2-метилоксолане.

В соответствии с конкретным вариантом изобретения стадия (d') снижения процентной массовой доли воды может осуществляться конденсацией с последующей декантацией; и процентная массовая доля воды в растворителе после конденсации составляет от 1 до 25%, в частности от 5 до 20%, более

конкретно от 10 до 12%, а процентная массовая доля воды в растворителе после декантации составляет от 0,3 до 20%, в частности от 1 до 15%, более конкретно от 4 до 6%.

Нерафинированное масло может содержать примеси, такие как камеди, воски, свободные жирные кислоты, пигменты, следовые количества металлов, летучие пахучие соединения и смеси перечисленного. Поэтому нерафинированное масло может подвергаться стадии очистки (рафинации) в целях удаления по меньшей мере одного вида указанных примесей из нерафинированного масла и извлечения рафинированного масла. Предпочтительно это рафинированное масло может быть пригодно для применения, например, в пищевых продуктах, косметических изделиях, фармацевтических препаратах и/или для промышленного использования.

Один вариант осуществления изобретения - это способ получения рафинированного масла, включающий стадию рафинации неочищенного (нерафинированного) масла, извлеченного на стадии (с) способа получения нерафинированного масла по изобретению.

Рафинированное масло, полученное способом получения рафинированного масла по изобретению, может содержать токоферол. Предпочтительно рафинированное масло, содержащее токоферол, может оказывать благотворное влияние на здоровье.

Массовая концентрация токоферола в рафинированном масле может быть выше или равна 350 ppm, в частности, от 825 до 10000 ppm, предпочтительно от 1500 до 5000 ppm, более предпочтительно - от 2000 до 3000 ppm. Для одного и того же субстрата эта массовая концентрация выше, чем массовая концентрация токоферола в рафинированном масле, полученном способами с использованием гексана или безводного 2-метилоксолана.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления изобретения массовая концентрация токоферола в рафинированном масле может быть выше или равна 350 ppm, в частности от 825 до 10000 ppm, предпочтительно от 1500 до 5000 ppm, более предпочтительно от 2000 до 3000 ppm, за исключением рафинированного масла, полученного из биологического субстрата, такого как рапс, в котором массовая концентрация токоферола может составлять от 825 до 10000 ppm, в частности от 1500 до 5000 ppm, более предпочтительно от 2000 до 3000 ppm.

Рафинированное масло, изготовленное способом получения рафинированного масла по изобретению, может содержать 2-метилоксолан.

Массовая концентрация 2-метилоксолана в нерафинированном масле снижается во время стадии рафинации. Поэтому массовая концентрация 2-метилоксолана в рафинированном масле является очень низкой. В типичных случаях массовая концентрация 2-метилоксолана в рафинированном масле может быть ниже или равна 5 ppm, в частности от 0,01 до 3 ppm, более конкретно от 0,1 до 1 ppm.

Предпочтительно рафинированное масло, изготовленное способом получения рафинированного масла по изобретению, не содержит гексана. Поэтому это рафинированное масло безопаснее, чем рафинированное масло, полученное традиционным способом, поскольку, в отличие от 2-метилоксолана, гексан является нейротоксичным и относится к категории 2 по репродуктивной токсичности.

Рафинированное масло, в котором массовая концентрация 2-метилоксолана превышает 5 ppm, имеет ухудшенные органолептические свойства. В то время как рафинированное масло, изготовленное способом получения рафинированного масла по изобретению, предпочтительно обладает удовлетворительными органолептическими свойствами.

В соответствии с одним вариантом осуществления изобретения стадия рафинации может быть стадией химической очистки и/или стадией физической очистки.

Стадия химической очистки может включать по меньшей мере один из следующих подэтапов: рафинирование с гидратацией для удаления и извлечения камедей, называемых также лецитинами; основная химическая нейтрализация, в частности, содой для удаления свободных жирных кислот; отбеливание для удаления пигментов и извлечения обесцвеченного масла; и дезодорирование для удаления летучих пахучих соединений и извлечения дистиллята.

Стадия физической очистки может включать по меньшей мере один из следующих подэтапов:

рафинирование с гидратацией для удаления и извлечения камедей, называемых также лецитинами; отбеливание для удаления пигментов и извлечения обесцвеченного масла; и

дистилляция, в частности, вакуумная дистилляция с инъекцией пара для удаления летучих пахучих соединений и свободных жирных кислот, извлекаемых в виде дистиллята.

Указанные подэтапы химической очистки и физической очистки являются традиционными подэтапами способов получения рафинированных масел экстракцией в системе твердое вещество-жидкость. Специалист в данной области техники знает, как адаптировать рабочие условия этих подэтапов для их выполнения.

Предпочтительно лецитины, извлекаемые на подэтапе рафинирования масла гидратацией, и дистиллят, извлекаемый на стадии дистилляции, содержат полифенолы. Поэтому они являются полезными для здоровья.

Лецитины, извлекаемые на подэтапе рафинирования масла гидратацией, могут использоваться исключительно как эмульгаторы.

Дистиллят, извлекаемый на стадии дистилляции, может использоваться, например, в фармацевти-

ческой, нутрицевтической или косметической композиции. Он также может использоваться в качестве пищевой добавки.

Способ по изобретению также делает возможным получение твердого остатка.

Согласно второму аспекту изобретение относится к способу получения твердого остатка, включающему стадию (е) извлечения твердого остатка, полученного на стадии (а) экстракции в системе твердое вещество-жидкость способа получения богатого полифенолами нерафинированного масла по изобретению.

В контексте настоящего изобретения "твердый остаток" означает обезжиренное твердое вещество, полученное способом получения твердого остатка по изобретению, начинающегося с биологического субстрата. Твердый остаток называется также жмыхом.

Способ по изобретению делает возможным получение богатого полифенолами нерафинированного масла, начиная с биологического субстрата; поэтому твердый остаток обеднен полифенолами.

Массовая концентрация полифенолов в твердом остатке, полученном способом получения твердого остатка по изобретению, ниже, чем массовая концентрация полифенолов в твердом остатке, полученном традиционным способом с использованием гексана.

Твердый остаток, полученный способом получения твердого остатка по изобретению, содержит полифенол и остаточное масло, причем массовая концентрация полифенола в указанном твердом остатке меньше или равна 3000 ppm, в частности от 10 до 1500 ppm, более предпочтительно от 50 до 500 ppm, а массовая концентрация остаточного масла в указанном твердом остатке меньше или равна 5%, в частности от 0,1 до 3%, более предпочтительно от 0,3 до 2%.

Предпочтительно при массовой концентрации полифенолов в указанных диапазонах значений можно уменьшить или даже избежать органолептических проблем, таких как появление более темной окраски (потемнение) и/или горечи в муке, белковых изолятах и в белковых концентратах, полученных из этих твердых остатков.

Более того, в случае одного и того же биологического субстрата твердый остаток, полученный способом получения твердого остатка по изобретению, предпочтительно содержит пониженную массовую концентрацию остаточного масла, чем твердый остаток, полученный традиционным способом с использованием гексана или способом с использованием безводного 2-метилоксолана.

В контексте настоящего изобретения "остаточное масло", содержащееся в твердом остатке, означает масло, экстрагируемое способом, описанным в стандарте NF EN ISO 734: февраль 2016 г.

Стадия (е) извлечения твердого остатка делает возможным отделение жидкой фракции от твердого остатка. В типичных случаях указанная стадия (е) может осуществляться фильтрацией.

Твердый остаток может содержать растворитель способа по изобретению, в частности, 2-метилоксолан. Поэтому твердый остаток может быть подвергнут стадии (f) десольватации после стадии (е) для извлечения, с одной стороны, растворителя и, с другой стороны, десольватированного твердого остатка.

Таким образом, другим вариантом изобретения является способ получения десольватированного твердого остатка, включающий стадию (f) десольватации твердого остатка, извлеченного на стадии (е) способа получения твердого остатка по изобретению для извлечения, с одной стороны, растворителя и, с другой стороны, десольватированного твердого остатка.

В соответствии с одним вариантом осуществления изобретения стадия десольватации (f) может проводиться путем нагревания твердого остатка и последующей инъекции пара в нагретый твердый остаток, необязательно сопровождающейся вакуумированием.

Например, пар может представлять собой пары растворителя по изобретению, перегретые пары растворителя по изобретению, пары безводного 2-метилоксолана, перегретые пары безводного 2-метилоксолана, водяной пар, перегретый водяной пар и смеси перечисленного, в частности, перегретые пары растворителя по изобретению или перегретые пары безводного 2-метилоксолана, более конкретно - перегретые пары растворителя по изобретению.

Обычно стадия десольватации снижает массовую концентрацию 2-метилоксолана, присутствующего в твердом остатке. Таким образом, десольватированный твердый остаток содержит 2-метилоксолан, и массовая концентрация 2-метилоксолана в типичных случаях может быть менее 1000 ppm, в частности от 10 до 500 ppm, более предпочтительно от 100 до 300 ppm.

В типичных случаях массовая концентрация остаточного масла в десольватированном твердом остатке меньше или равна 5%, в частности, она составляет от 0,1 до 3%, конкретнее от 0,3 до 2%.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения твердый остаток может подвергаться стадии предварительной обработки перед стадией десольватации (f), такой как дополнительное увлажнение для регулирования влагосодержания твердого остатка. Предпочтительно эта стадия дополнительного увлажнения может облегчить десольватацию твердого остатка. Специалист в данной области техники знает, как адаптировать указанную стадию дополнительного увлажнения как функцию требуемого влагосодержания твердого остатка.

Десольватированный твердый остаток может быть впоследствии переработан в побочный продукт, пригодный, например, в качестве корма для животных или продукта питания для человека.

Следовательно, другой вариант изобретения относится к способу получения побочного продукта,

включающему стадию (g) преобразования десольватированного твердого остатка, извлеченного на стадии (f) способа получения десольватированного твердого остатка по изобретению, в побочный продукт.

Предпочтительно побочный продукт, полученный способом получения побочного продукта по изобретению, является особенно пригодным для кормления животных, в частности, крупного рогатого скота. Действительно, он является обезжиренным, поскольку получен из твердого остатка, и не нарушает пищеварения у животных, в частности, у крупного рогатого скота. Более того, данный побочный продукт безопаснее, чем побочный продукт, полученный традиционным способом с использованием гексана, поскольку, в отличие от 2-метилоксолана, гексан является нейротоксичным и относится к категории 2 по репродуктивной токсичности.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения побочный продукт может быть выбран из муки, белкового концентрата, белкового изолята, текстурированного белка и смесей перечисленного.

В контексте настоящего изобретения "мука" означает побочный продукт, образующийся при дроблении, помоле или измельчении в порошок твердого остатка, с целью получения порошка из него.

В контексте настоящего изобретения "белковый концентрат" означает побочный продукт от обработки твердого остатка экстракцией в системе твердое вещество-жидкость таким образом, чтобы удалить из него сахара и антипитательные факторы, с получением твердой фракции, содержащей примерно 60-70% белков.

В контексте настоящего изобретения "белковый изолят" означает побочный продукт от обработки твердого остатка в водной среде с проведением последовательности стадий с целью получения твердой фракции, содержащей около 90% белков.

В контексте настоящего изобретения "текстурированный белок" означает побочный продукт, полученный экструзионной обработкой муки или белкового концентрата.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения стадия (g) преобразования может выбираться из стадии помола (измельчения), стадии экстракции в системе твердое вещество-жидкость, стадии солиubilизации белков, стадии осаждения белков, стадии центрифугирования, стадии экструзии, стадии модификации белков, стадии функционализации белков или из комбинаций перечисленного.

Специалист в данной области техники знает, как выбрать и адаптировать стадию (g) преобразования как функцию побочного продукта, который желательно получить.

Например, для получения муки стадия (g) преобразования может быть стадией помола.

Например, для получения белкового концентрата стадия (g) преобразования может быть стадией экстракции в системе твердое вещество-жидкость с использованием водно-спиртовой смеси.

Например, для получения белкового изолята стадия (g) преобразования может быть последовательностью стадий солиubilизации и осаждения белков при определенных значениях pH для селективного удаления Сахаров и волокон (клетчатки), изначально присутствующих в твердом остатке.

Например, для получения текстурированного белка стадия (g) преобразования может быть стадией экструзии исходной муки или белкового концентрата.

Стадия (g) преобразования может снижать массовую концентрацию 2-метилоксолана. Таким образом, побочный продукт будет содержать 2-метилоксолан в массовой концентрации 2-метилоксолана ниже 1000 ppm, в частности ниже 500 ppm, конкретно от 0,5 до 50 ppm.

Массовая концентрация 2-метилоксолана в побочном продукте может зависеть от самого побочного продукта.

Например, массовая концентрация 2-метилоксолана в муке может быть ниже 1000 ppm, в частности ниже 500 ppm, конкретно от 5 до 50 ppm.

Массовая концентрация 2-метилоксолана в белковом концентрате, в белковом изоляте или в текстурированном белке может быть в типичных случаях ниже 30 ppm, в частности от 0,5 до 20 ppm, конкретно от 8 до 12 ppm.

В типичных случаях массовая концентрация остаточного масла в побочном продукте меньше или равна 5%, в частности от 0,1 до 3%, конкретно от 0,3 до 2%.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения способ по изобретению может дополнительно включать стадию (h) рециркуляции всего или только части растворителя, извлеченного на стадии (f) десольватации, на стадию экстракции (a).

Предпочтительно рециркуляция растворителя, извлеченного на стадии (f) десольватации, делает возможным снижение экономических затрат на сырье для способа по изобретению и, следовательно, повышение его промышленной жизнеспособности.

Согласно первому варианту все количество или только часть растворителя, извлеченного в конце стадии десольватации (f), подвергается перед стадией рециркуляции (h) стадии снижения (h') процентной массовой доли воды. Этот первый вариант особенно предпочтителен в том случае, если процентная массовая доля воды в растворителе, извлеченном в конце стадии десольватации (f), составляет более 20%, в частности более 15%, конкретнее, более 6%.

Согласно второму варианту все количество или только часть растворителя, извлеченного в конце стадии десольватации (f), рециркулирует непосредственно на стадию экстракции (a) во время стадии ре-

циркуляции (h). Поэтому в указанном втором варианте способ не включает [между стадией десольватации (f) и стадией рециркуляции (h)] стадию (h') снижения процентной массовой доли воды. Этот второй вариант особенно предпочтителен в том случае, если процентная массовая доля воды в растворителе, извлеченном в конце стадии десольватации (f), составляет от 0,3 до 20%, в частности, от 1 до 15%, более конкретно от 4 до 6%.

Стадия (h') снижения процентной массовой доли воды проводится при тех же условиях, что и стадия (d') снижения процентной массовой доли воды.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления изобретения все количество или только часть растворителей, извлеченных на стадиях (c) и (f), могут смешиваться друг с другом и только некоторая часть или вся смесь может рециркулировать на стадию экстракции (a) во время стадии рециркуляции (i).

Согласно первому варианту все количество или только часть растворителей, извлеченных на стадиях (c) и (f), могут смешиваться друг с другом и только некоторая часть или вся смесь может подвергаться стадии (i') снижения процентной массовой доли воды перед рециркуляцией на стадию экстракции (a) во время стадии рециркуляции (i).

Согласно второму варианту все количество или только часть растворителей, извлеченных на стадиях (c) и (f), могут смешиваться друг с другом и только некоторая часть или вся смесь может рециркулировать непосредственно на стадию экстракции (a) во время стадии рециркуляции (i). Таким образом, в указанном втором варианте способ не включает между стадиями (c) и (f) и стадией (i) стадию (i') снижения процентной массовой доли воды.

Стадия (h') снижения процентной массовой доли воды проводится при тех же условиях, что и стадия (d') снижения процентной массовой доли воды.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления изобретения способ получения нерафинированного масла по изобретению включает следующие стадии:

a) экстракция в системе твердое вещество-жидкость биологического субстрата растворителем с получением, с одной стороны, жидкой фракции, содержащей нерафинированное масло и растворитель, и, с другой стороны, твердого остатка;

b) извлечение жидкой фракции, содержащей нерафинированное масло и растворитель;

c) отделение нерафинированного масла и растворителя от жидкой фракции перегонкой с водяным паром для извлечения, с одной стороны, нерафинированного масла и, с другой стороны, растворителя; и

d) рециркуляция на стадию (a) всего или только части растворителя, извлеченного на стадии (c), после стадии (d') снижения процентной массовой доли воды во всем или только в части растворителя, извлеченного в конце стадии (c), путем конденсации с последующей декантацией; и процентная массовая доля воды в растворителе после конденсации составляет от 1 до 25%, в частности, от 5 до 20%, более конкретно от 10 до 12%, процентная массовая доля воды в растворителе после декантации составляет от 0,3 до 20%, в частности от 1 до 15%, более конкретно от 4 до 6%.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления изобретения способ получения десольватированного твердого остатка по изобретению включает следующие стадии:

(a) экстракция в системе твердое вещество-жидкость биологического субстрата растворителем с получением, с одной стороны, жидкой фракции, содержащей нерафинированное масло и растворитель, и, с другой стороны, твердого остатка;

(b) разделение жидкой фракции и твердого остатка;

(e) извлечение твердого остатка;

(f) десольватация твердого остатка, извлеченного на стадии (e), с получением, с одной стороны, растворителя и, с другой стороны, десольватированного твердого остатка;

(h) рециркуляция всего или только части растворителя, извлеченного на стадии (f), на стадию (a).

В соответствии с конкретным вариантом осуществления изобретения способ получения побочного продукта по изобретению включает следующие стадии:

(a) экстракция в системе твердое вещество-жидкость биологического субстрата растворителем с получением, с одной стороны, жидкой фракции, содержащей нерафинированное масло и растворитель, и, с другой стороны, твердого остатка;

(b) разделение жидкой фракции и твердого остатка;

(e) извлечение твердого остатка;

(f) десольватация твердого остатка, извлеченного на стадии (e), с получением, с одной стороны, растворителя и, с другой стороны, десольватированного твердого остатка;

(g) преобразование десольватированного твердого остатка, извлеченного на стадии

(f), в побочный продукт; и

h) рециркуляция всего или только части растворителя, извлеченного на стадии (f), на стадию (a).

Как объяснялось выше, способ получения нерафинированного масла по изобретению делает возможным получение нерафинированного масла, предпочтительно богатого полифенолами, которое может содержать 2-метилоксолан.

Таким образом, изобретение относится также к богатому полифенолами нерафинированному маслу, полученному из биологического субстрата, причем указанное нерафинированное масло содержит один

или более полифенолов, 2-метилоксолан и отличается тем, что массовая концентрация полифенола(ов) в нем выше или равна 100 ppm, в частности, указанное нерафинированное масло получают способом получения нерафинированного масла по изобретению.

В контексте настоящего изобретения "богатое полифенолами нерафинированное масло" означает неочищенное масло, содержащее один или более полифенолов, в котором массовая концентрация полифенолов выше или равна 100 ppm, в частности, она составляет от 320 до 2000 ppm, предпочтительно от 350 до 1500 ppm, более предпочтительно от 400 до 1200 ppm.

В типичных случаях массовая концентрация 2-метилоксолана в нерафинированном масле может быть от 0,5 до 500 ppm, в частности от 50 до 300 ppm.

Нерафинированное масло может также содержать токоферол.

Массовая концентрация токоферола в нерафинированном масле может быть выше или равна 350 ppm, в частности она может составлять от 825 до 10000 ppm, более предпочтительно от 1500 до 5000 ppm, даже более предпочтительно от 2000 до 3000 ppm. Для одного и того же биологического субстрата эта массовая концентрация токоферола превышает массовую концентрацию токоферола в нерафинированном масле, полученном способами с использованием гексана или безводного 2-метилоксолана.

Согласно конкретному варианту осуществления изобретения массовая концентрация токоферола в нерафинированном масле может быть выше или равна 350 ppm, в частности, она может составлять от 825 до 10000 ppm, более предпочтительно от 1500 до 5000 ppm, даже более предпочтительно от 2000 до 3000 ppm, за исключением нерафинированного масла, полученного из биологического субстрата, в частности, рапса, которое может содержать массовую концентрацию токоферола от 825 до 10000 ppm, более предпочтительно от 1500 до 5000 ppm, даже более предпочтительно от 2000 до 3000 ppm.

Биологический субстрат является таким, как указано выше в описании способа получения нерафинированного масла по изобретению.

Нерафинированное масло предпочтительно может быть полезным для здоровья, поскольку оно богато полифенолами и может содержать токоферол. Предпочтительно нерафинированное масло может быть пригодно, например, для применения в пищевых продуктах, косметических изделиях, фармацевтических препаратах и/или для промышленного использования.

Таким образом, настоящее изобретение относится к применению нерафинированного масла для приготовления композиции, такой как пищевая композиция, косметическая композиция и фармацевтическая композиция.

Как объяснялось выше, способ получения рафинированного масла в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения предпочтительно делает возможным получение рафинированного масла, содержащего токоферол, так что это рафинированное масло может оказывать благотворное влияние на здоровье.

Таким образом, изобретение относится к рафинированному маслу, полученному из биологического субстрата, содержащего токоферол, причем массовая концентрация токоферола в рафинированном масле выше или равна 500 ppm; в частности, указанное рафинированное масло получают способом в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения.

В типичных случаях массовая концентрация токоферола в рафинированном масле может быть выше или равна 350 ppm, в частности от 825 до 10000 ppm, предпочтительно от 1500 до 5000 ppm, более предпочтительно от 2000 до 3000 ppm. В случае одного и того же биологического субстрата эта массовая концентрация токоферола выше, чем массовая концентрация токоферола в рафинированном масле, полученном способами с использованием гексана или с использованием безводного 2-метилоксолана.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления изобретения массовая концентрация токоферола в рафинированном масле может быть выше или равна 350 ppm, в частности от 825 до 10000 ppm, предпочтительно от 1500 до 5000 ppm, более предпочтительно от 2000 до 3000 ppm, за исключением рафинированного масла, полученного из биологического субстрата, такого как рапс, в котором токоферол может присутствовать в массовой концентрации от 825 до 10000 ppm, предпочтительно от 1500 до 5000 ppm, более предпочтительно от 2000 до 3000 ppm.

Рафинированное масло по изобретению может также содержать 2-метилоксолан. Такое рафинированное масло безопаснее, чем рафинированное масло, полученное традиционным способом с использованием гексана, поскольку, в отличие от 2-метилоксолана, гексан является нейротоксичным и относится к категории 2 по репродуктивной токсичности.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения массовая концентрация 2-метилоксолана в рафинированном масле может быть меньше или равна 5 ppm, в частности от 0,01 до 3 ppm, более конкретно от 0,1 до 1 ppm.

Рафинированное масло, массовая концентрация 2-метилоксолана в котором выше 5 ppm, имеет ухудшенные органолептические свойства. Поэтому рафинированное масло по изобретению предпочтительно показывает удовлетворительные органолептические свойства.

Биологический субстрат является таким, какой описан выше при раскрытии способа получения нерафинированного масла по изобретению.

Рафинированное масло, которое содержит токоферол, предпочтительно может быть полезно для

здоровья. Предпочтительно рафинированное масло может быть пригодным для использования в пищевых продуктах, косметических изделиях или в фармацевтических препаратах.

Таким образом, настоящее изобретение относится к применению указанного рафинированного масла для приготовления композиции, такой как пищевая композиция, косметическая композиция и фармацевтическая композиция.

Способ получения рафинированного масла в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения делает возможным также получение лецитинов и/или дистиллята, содержащего полифенол.

Следовательно, изобретение относится к лецитинам, полученным из биологического субстрата, содержащего полифенол; в частности, указанные лецитины могут быть получены способом получения рафинированного масла в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения.

Биологический субстрат является таким же, какой описан выше при раскрытии способа получения нерафинированного масла по изобретению.

Предпочтительно лецитины включают полифенолы. Поэтому они полезны для здоровья.

Эти лецитины могут использоваться исключительно как эмульгаторы.

Таким образом, настоящее изобретение относится к применению указанных лецитинов в качестве эмульгаторов.

Изобретение относится к дистилляту, полученному из биологического субстрата, содержащего полифенол; в частности, указанный дистиллят может быть получен способом получения рафинированного масла в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения.

Биологический субстрат является таким, какой описан выше при раскрытии способа получения нерафинированного масла по изобретению.

Дистиллят может использоваться, например, в фармацевтической, нутрицевтической или косметической композиции. Он может использоваться также как пищевая добавка.

Таким образом, настоящее изобретение относится к применению указанного дистиллята для приготовления композиции, такой как фармацевтическая композиция, нутрицевтическая композиция или косметическая композиция. Настоящее изобретение относится к применению указанного дистиллята в качестве пищевой добавки.

Как объяснялось выше, способ получения твердого остатка в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения предпочтительно делает возможным получение твердого остатка, обедненного полифенолами и содержащего низкую массовую концентрацию остаточного масла.

Следовательно, одним вариантом осуществления изобретения является твердый остаток, полученный из биологического субстрата, содержащего полифенолы и остаточное масло, в котором массовая концентрация полифенолов меньше или равна 3000 ppm, в частности от 10 до 1500 ppm, более предпочтительно от 50 до 500 ppm, и в котором массовая концентрация остаточного масла меньше или равна 5%, в частности от 0,1 до 3%, более предпочтительно от 0,3 до 2%; в частности, указанный твердый остаток может быть получен способом получения твердого остатка в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения.

Предпочтительно при массовой концентрации полифенолов в указанных диапазонах значений возможно уменьшить или даже избежать органолептических проблем, таких как появление темного окрашивания и/или горечи в муке, белковых изолятах и в белковых концентратах, полученных из указанных твердых остатков.

Биологический субстрат является таким же, какой описан выше при раскрытии способа получения нерафинированного масла по изобретению.

Остаточное масло, содержащееся в твердом остатке, является таким же, как определено выше при описании способа получения твердого остатка.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения твердый остаток также может содержать 2-метилоксолан.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения твердый остаток не содержит гексана.

Твердый остаток может быть преобразован в побочный продукт, предназначенный, например, для кормления животных или для питания человека.

Настоящее изобретение также относится к применению указанного твердого остатка для приготовления пищевой композиции для животных или для человека.

Предпочтительно десольватированный твердый остаток может быть получен способом получения десольватированного твердого остатка, описанным выше.

Таким образом, одним вариантом осуществления изобретения является десольватированный твердый остаток, полученный из биологического субстрата, содержащего 2-метилоксолан, в котором массовая концентрация 2-метилоксолана ниже 1000 ppm, в частности от 10 до 500 ppm, более предпочтительно от 100 до 300 ppm; в частности, указанный десольватированный твердый остаток может быть получен способом получения десольватированного твердого остатка в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения.

В типичных случаях массовая концентрация остаточного масла в десольватированном твердом остатке меньше или равна 5%, в частности от 0,1 до 3%, более предпочтительно от 0,3 до 2%.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения десольватированный твердый остаток не содержит гексана.

Биологический субстрат является таким же, какой описан выше при раскрытии способа получения нерафинированного масла по изобретению.

Десольватированный твердый остаток может быть преобразован в побочный продукт, предназначенный, например, для кормления животных или для питания человека.

Настоящее изобретение относится также к применению указанного десольватированного твердого остатка для приготовления пищевой композиции для животных или для человека.

Предпочтительно возможно также получение побочного продукта, особенно пригодного для питания, в частности, для кормления животных, способом получения побочного продукта, описанным выше.

Таким образом, изобретение относится также к побочному продукту, полученному из биологического субстрата, содержащего 2-метилоксолан, в котором массовая концентрация 2-метилоксолана ниже 1000 ppm, в частности ниже 500 ppm, особенно предпочтительно от 0,5 до 50 ppm; в частности указанный побочный продукт может быть получен способом получения побочного продукта согласно одному из вариантов осуществления изобретения.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения побочный продукт может выбираться из муки, белкового концентрата, белкового изолята, текстурированного белка и их смесей.

Массовая концентрация 2-метилоксолана в побочном продукте может зависеть от побочного продукта.

Например, массовая концентрация 2-метилоксолана в муке может быть ниже 1000 ppm, в частности ниже 500 ppm, особенно предпочтительно от 5 до 50 ppm.

Массовая концентрация 2-метилоксолана в белковом концентрате, белковом изоляте или в текстурированном белке в типичных случаях может быть ниже 30 ppm, в частности от 5 до 20 ppm, особенно предпочтительно от 8 до 12 ppm.

В типичных случаях массовая концентрация остаточного масла в побочном продукте меньше или равна 5%, в частности от 0,1 до 3%, более предпочтительно от 0,3 до 2%.

Согласно одному из вариантов осуществления побочный продукт не содержит гексана.

Биологический субстрат является таким же, какой описан выше при раскрытии способа получения нерафинированного масла по изобретению.

Поскольку побочный продукт особенно пригоден для питания, в частности, для кормления животных, настоящее изобретение относится также к применению этого побочного продукта для приготовления пищевой композиции, в частности, пищевой композиции для животных.

В типичных случаях массовая концентрация полифенолов в нерафинированном масле, твердом остатке, лецитинах и в дистилляте определяется так называемым методом Фолина-Чокальтеу, описанным Слинкардом и Синглтоном (Slinkard & Singleton) в работе "Total Phenol Analysis: Automation and Comparison with Manual Methods" [Анализ общего содержания фенолов: автоматизация и сравнение с ручными методами], опубликованной в журнале "American Journal of Enology and Viticulture," 28, No. 1 (1 января 1977): 49-55. Специалист в данной области техники знает, как адаптировать указанный метод к анализируемому образцу и к ридеру для 96-луночного микропланшета (FLUOstar Omega, BMG LABTECH, Франция).

В типичных случаях массовая концентрация токоферолов в нерафинированном масле и в рафинированном масле определяется согласно стандарту NF EN ISO 9936: июнь 2016.

Массовая концентрация 2-метилоксолана в нерафинированном масле, рафинированном масле, твердом остатке, десольватированном твердом остатке, муке, текстурированном белке, белковом концентрате и в белковом изоляте измеряется с помощью классического метода аналитической химии, называемого "GC-Headspace" [газовая хроматография (GC) с отбором проб из свободного пространства (Headspace) над продуктом]. Этот аналитический метод известен специалисту в данной области техники как особенно подходящий для анализа летучих соединений, содержащихся в масляной матрице и в твердой матрице. Рабочие условия зависят от образца, и специалист в данной области техники знает, как адаптировать их к этому образцу.

Например, для белкового изолята рабочие условия следующие: 0,5±0,01 г образца, подлежащего анализу, взвешивают во флаконе (в виале) на 20 мл, специально разработанном для методики "HeadSpace" (23×77 мм), затем во флакон добавляют 7 мл ультрачистой воды и 1 мл DMF (N,N-диметилформамид). После этого флакон герметично закрывают пробкой с соответствующей прокладкой. Затем флакон энергично встряхивают для перемешивания содержимого в течение 30 секунд перед анализом. Рабочие условия на стадии отбора проб и введения в свободное пространство следующие: прибор=HeadSpace-модуль 7697A; десорбция=20 мин при 100°C; температура линии передачи=160°C; температура пробоотборной петли=130°C; вводимый объем=1 мкл; давление гелия=12 PSI (фунтов на квадратный дюйм) (0,83 бар). Рабочие условия на стадии хроматографического разделения следующие:

прибор=газовый хроматограф (GC) 7890A (Agilent); колонка=DB624 (60 м-320 мкм-1,8 мкм; вставка (лайнер) в инжектор=Agilent 5190-6168 (UltraInert, без разделения потока, прямой ввод в колонку, внутренний диаметр 2 мм); температура инжектора=250°C; природа и скорость потока газа-носителя=He (гелий), 1,3 мл/мин; температурный профиль печи (термостата колонки)=60°C (3 мин) - ступень 5°C/мин до 70°C - ступень 10°C/мин до 220-220°C (2 мин). Рабочие условия на стадии детекции следующие: тип детектора=масс-спектрометрический детектор (MS); электронная ионизация (EI) - режим SIM (ионы 56, 71 и 86 Дальтон) для идентификации и общий ионный ток для количественной оценки; температура источника=230°C; температура четырехполюсника=150°C. Все используемые реагенты, растворители и материалы надлежащего аналитического качества. Массовая концентрация 2-метилоксолана в образце анализируемого белкового изолята определяется с помощью калибровочной кривой, построенной в соответствующем интервале массовой концентрации 2-метилоксолана.

Для твердого остатка рабочие условия следующие: прежде всего, твердый остаток измельчается в центробежной мельнице ZM (Retsch GmbH), оборудованной ситом с размером отверстий 0,2 мм. Затем 0,5±0,01 г измельченного образца, подлежащего анализу, отвешивают во флаконе (в виале) на 20 мл, специально разработанном для методики "HeadSpace" (23×77 мм). После этого во флакон добавляют точно 2 мл воды перед тем, как герметично закрыть его пробкой, оснащенной септой (прокладкой). Флакон оставляют в покое по меньшей мере на 5 мин перед анализом. Рабочие условия на стадии отбора проб и введения в свободное пространство следующие: прибор=газовый хроматограф "Turbomatrix HS40" (Perkin Elmer); десорбция=60 мин при 80°C; температура линии передачи=120°C; температура иглы=110°C; вводимый объем=0,2 мл; давление водорода=20 PSI (1,38 бар). Рабочие условия на стадии хроматографического разделения следующие: прибор=газовый хроматограф Clarus 500 (Perkin Elmer); колонка=DB1-30 м-0,32 мм-3 мкм; температура инжектора=110°C; температура печи=40°C (7 мин, изотермальная). Рабочие условия на стадии детекции следующие: тип детектора=пламенно-ионизационный детектор (FID); температура детектора=250°C; давление водорода=20 PSI (1,38 бар). Все используемые реагенты, растворители и материалы имеют надлежащее аналитическое качество. Калибровочная прямая, построенная ранее, позволяет определить массовую концентрацию 2-метилоксолана в образце анализируемого твердого остатка по следующей формуле

$$C_i = k_i \cdot A_i,$$

где C_i - массовая концентрация 2-метилоксолана, A_i - площадь пика, соответствующего 2-метилоксолану, и k_i - наклон калибровочной прямой для 2-метилоксолана.

Массовая концентрация остаточного масла в твердом остатке определяется согласно стандарту NF EN ISO 734: февраль 2016.

Примеры

В приведенных ниже примерах в качестве метода определения массовой концентрации полифенолов в нерафинированных маслах применялся так называемый метод Фолина-Чокальтеу, описанный Слинкардом и Синглтоном в работе "Total Phenol Analysis: Automation and Comparison with Manual Methods", опубликованной в журнале "American Journal of Enology and Viticulture", 28, No. 1 (1 января 1977): 49-55, с модификациями, описанными ниже, для реализации его на 96-луночном планшете-ридере (FLUOstar Omega, BMG LABTECH, Франция). Все используемые реагенты, растворители и материалы были надлежащего аналитического качества. Полифенолы, содержащиеся в нерафинированном масле, экстрагировали заранее следующим методом: 1 г масла разводили в 1 мл гексана, а затем проводили экстрагирование раствора 3-мя последовательными экстракциями с использованием 3 мл смеси метанола и воды (60 об.%/40 об.%). После каждой экстракции 2 фазы перемешивали, а затем разделяли центрифугированием (10000 об./мин в течение 1-10 мин при 20°C) и собирали жидкую водно-спиртовую фазу (любые отложения, осадки или потенциально образующиеся твердые частицы). В целом собирали 3 водно-спиртовые фазы и промывали 1 мл гексана.

Фазы разделяли центрифугированием, водно-спиртовую фазу переносили в мерную колбу на 10 мл и объем доводили до метки смесью метанол/вода (60 об.%/40 об.%). С помощью микропипетки 20 мкл этого раствора переносили в лунку микропланшета, добавляли 80 мкл водного раствора Na_2CO_3 (безводный, от Acros Organics, приготовленный из расчета 75 г/л). Такое же смешивание повторяли и в 7 других лунках, т.е. в целом 8 лунок для одного образца анализируемого нерафинированного масла. Затем в каждую лунку автоматически (с помощью автоматического инжектора ридера для считывания микропланшета) добавляли 100 мкл реактива Фолина-Чокальтеу (Pangaeas AppliChem, ref. 251567.1609), предварительно разбавленного в соотношении 1/10 (об./об.) дистиллированной водой. Считывание спектральной поглощательной способности с каждой лунки выполнялось УФ-видимым детектором микропланшета-ридера при 750 нм, при 25°C после перемешивания в течение 1 часа в темноте в аппарате. Параллельно с этим строилась калибровочная кривая с использованием 8 водных растворов галловой кислоты (Sigma-Aldrich) в диапазоне концентраций от 0 до 100 мг/л галловой кислоты в соответствии с протоколом такого же анализа для образцов, за исключением того, что раствор, содержащий фазу и смесь метанол/вода, заменяли одним из 8 водных растворов галловой кислоты. Во-вторых, для удаления не относящихся к полифенолам соединений, присутствующих в масле, которые могут реагировать с реактивом Фолина-

Чокальтеу (редуцирующие сахара, белки и т.п.), 5 мл раствора полифенолов, полученного ранее из нерафинированного масла, подкисляли до pH 3,5 добавлением 0,1 N раствора HCl. Затем к этой смеси добавляли 5 мл дистиллированной воды и 1 г поливинилпирролидона (PVPP, размер частиц ≈ 110 мкм, Sigma-Aldrich) для улавливания полифенолов. Смесь вымешивали механическим способом в течение 10 мин при 25°C перед последующим центрифугированием при 10 000 об./мин в течение 10 мин при 20°C. Супернатант отбирали и фильтровали с помощью фильтр-шприца [шприц с фильтрующей насадкой] (0,25 мкм) перед проведением анализа в соответствии с тем же протоколом, что и в случае раствора, не обработанного PVPP. Раствор, обработанный PVPP, рассматривался как "холостая проба", и значение поглотительной способности этого раствора вычитали из ранее найденного значения. В результате полученное значение поглотительной способности, представляющее собой среднее значение измерений поглотительной способности растворов в 8 лунках, из которого вычитали долю неполифенольных соединений, служил для расчета массовой концентрации полифенолов в образце по уравнению калибровочной прямой. С учетом массы масла, изначально используемого для анализа, массовую концентрацию полифенолов в образце выражали в мкг галловой кислоты (аббревиатура EAG)/г нерафинированного масла либо в эквивалентном выражении - в ppm (частей на миллион).

В нижеприведенных примерах метод определения массовой концентрации токоферолов в нерафинированных маслах и в рафинированных маслах соответствует стандарту NF EN ISO 9936: июнь 2016.

В нижеследующих примерах метод определения массовой концентрации 2-метилоксолана в рафинированном масле проводился в полном соответствии с классическим методом аналитической химии, называемым "GC-HeadSpace" (газовая хроматография с отбором проб из свободного пространства над продуктом), при условиях, описанных ниже. Специалисту в данной области техники известно, что этот метод предназначен для анализа летучих соединений, содержащихся в масляной матрице. Все используемые реагенты, растворители и материалы были надлежащего аналитического качества. Сначала $5 \pm 0,01$ г рафинированного масла, подлежащего анализу, взвешивали во флаконе на 20 мл, специально разработанном для методики "HeadSpace" (23×77 мм). Затем точно 15 мкл стандартного раствора (гептан [40% об./об.] в октане) добавляли во флакон на 20 мл, прежде чем герметично закрыть его пробкой, снабженной септой. Далее флакон интенсивно встряхивали (с помощью вихревого встряхивателя Vortex) в течение 5 мин для перемешивания содержимого перед анализом. Рабочие условия на стадии отбора проб и введения в свободное пространство следующие: прибор=газовый хроматограф Turbomatrix HS40 (Perkin Elmer); десорбция=60 мин при 80°C; температура линии передачи=120°C; температура иглы=110°C; вводимый объем=0,2 мл; давление водорода=20 PSI (фунтов на квадратный дюйм) [1,38 бар]. Рабочие условия на стадии хроматографического разделения следующие: прибор=газовый хроматограф Clarus 500 (Perkin Elmer); колонка=DB1 (30 м-0,32 мм-3 мкм); температура инжектора=150°C; температурный профиль печи (термостата колонки)=40°C (3 мин), затем изменение со скоростью 10°C/мин до 110°C (0 мин). Рабочие условия на стадии детекции следующие: тип детектора=пламенно-ионизационный детектор (FID); температура детектора=250°C; давление водорода=11 PSI (0,76 бар).

Массовую концентрацию 2-метилоксолана в образце анализируемого рафинированного масла определяли по следующей формуле

$$C_{MeOx} = a \cdot (A_{MeOx} / A_{гептан}),$$

где C_{MeOx} - массовая концентрация 2-метилоксолана, A_{MeOx} - площадь пика, соответствующего 2-метилоксолану, $A_{гептан}$ - площадь пика, соответствующего гептану (внутренний стандарт), и "a" - наклон ранее установленной калибровочной прямой для 2-метилоксолана.

Калибровочную кривую строили в соответствии с классическими принципами аналитической химии путем добавления известных количеств раствора, содержащего 2-метилоксолан и гептан, к рафинированному маслу, не содержащему 2-метилоксолана, таким образом, чтобы получить массовые концентрации масла - 0,51, 1,02, 2,05, 5,12 и 10,25 мкг/г.

Пример 1 согласно изобретению. Растворитель содержит 2-метилоксолан и воду.

Пример 1-1. Субстратом являются соевые бобы.

Нерафинированное соевое масло экстрагировали с помощью автоматической экстракционной системы типа Сокслета (экстракционная система B-811, Büchi) из очищенных от шелухи соевых бобов (поставщик: OLEAD, сорт: ES PALLADOR, урожай 2017 года: Франция; влагосодержание: $8,5\% \pm 0,3$). В качестве растворителя используется смесь 2-метилоксолана (стабилизированного бутилгидрокситолуолом [BHT], Sigma Aldrich), содержащего 4,5 г дистиллированной воды/100 г растворителя.

Примерно 50 г соевых бобов измельчали в ножевой мельнице таким образом, чтобы получить частицы размером менее 1 мм. Взвешивали около 30 г полученного порошка и помещали в стеклянную экстракционную гильзу, подходящую для аппарата (Büchi). Затем гильзу помещали в камеру Сокслета и надежно закрепляли в соответствии с инструкциями, приведенными в Руководстве для пользователя. После этого 170 мл растворителя наливали в приемный стакан на 250 мл, предназначенный для этой цели. Далее проводили настройку аппарата на работу в режиме "стандартного метода Сокслета" (без ополаскивания или высушивания) с количеством постоянных циклов, установленным на 20, и мощностью нагрева, установленной на 10.

В заключение детектор (датчик) уровня размещали примерно на 1 см выше "верхнего" уровня растительного субстрата и конденсатор снабжали холодной водой (8°C).

Затем растворитель доводили до кипения с помощью встроенной нагревательной пластины. По окончании 20 циклов весь растворитель, содержащий экстрагированное масло, собирали в приемный стакан, в то время как твердый остаток оставался внутри экстракционной гильзы.

Растворитель, содержащий экстрагированное масло, оставляли примерно на 20 мин при комнатной температуре для охлаждения, а затем переносили в колбу на 250 мл. Растворитель выпаривали с помощью роторного испарителя при пониженном давлении (150 об./мин; 50°C; 180 мбар, к концу процесса - 1 мбар).

Полученное таким способом нерафинированное масло взвешивали, а затем охлаждали в течение 10 минут в поверхностном потоке азота с последующим переносом в герметичную трубу и хранением в морозильной камере при -20°C до проведения анализа.

Массовая концентрация полифенолов в нерафинированном масле представлена в табл. 1.

Пример 1-2. Субстрат - семена рапса.

Рабочий протокол такой же, что и в примере 1-1, за исключением того, что исходным субстратом служили цельные семена рапса (поставщик: OLEAD; страна происхождения: Жиронде (Франция); урожай: 2016 г; влагосодержание: 5,2%±0,15); и экстракционные гильзы для экстракции по Сокслету были изготовлены из целлюлозы, а не из стекла.

Массовая концентрация полифенолов в нерафинированном масле представлена в табл. 1.

Пример 1-3. Субстрат - зерно кукурузы.

Рабочий протокол такой же, что и в примере 1-1, за исключением того, что исходным субстратом служило зерно кукурузы (поставщик: университет Авиньона; страна происхождения: Франция; влагосодержание=7,25%); экстракционные гильзы для экстракции по Сокслету были изготовлены из целлюлозы, а не из стекла; уровень датчика устанавливали такой, чтобы объем экстракционной камеры был примерно 175 мл; время экстракции устанавливали на 1 час без установки количества циклов; мощность нагрева устанавливали на 12.

Массовая концентрация полифенолов в нерафинированном масле представлена в табл. 1.

Пример 1-4. Субстрат - семена хлопчатника.

Рабочий протокол такой, как в примере 1-3, за исключением того, что исходным субстратом служили семена хлопчатника (поставщик: университет Авиньона; страна происхождения: Турция; влагосодержание=7,99%); семена предварительно измельчали и просеивали таким образом, чтобы извлечь ядро без волокон.

Массовая концентрация полифенолов в нерафинированном масле представлена в табл. 1.

Сравнительный пример 2. Растворителем является гексан или безводный 2-метилоксолан

Сравнительный пример 2-1. Гексан.

Рабочий протокол и биологические субстраты такие же, как в примерах 1-1 и 1-4, за исключением того, что растворителем является гексан.

Массовая концентрация полифенолов представлена в табл. 1.

Сравнительный пример 2-2. Безводный 2-метилоксолан.

Рабочий протокол и биологические субстраты такие же, как в примерах 1-1 и 1-4, за исключением того, что растворителем является безводный 2-метилоксолан.

Массовая концентрация полифенолов представлена в табл. 1.

Результаты в табл. 1 показывают, что способ по изобретению с использованием растворителя, содержащего 2-метилоксолан и воду, делает возможным получение более богатого полифенолами масла, чем масло, полученное с использованием гексана (контрольный растворитель) или с использованием безводного 2-метилоксолана.

Таблица 1

Биологический субстрат	Общее содержание полифенолов (мкг галловой кислоты/г нерафинированного масла)		
	2-метилоксолан + вода	Безводный 2-метилоксолан	Гексан
Соевые бобы	1138	309	25
Рапс	386	128	13
Кукуруза	516	303	10
Хлопчатник	394	195	52

Пример 3. Влияние массовой доли воды в растворителе.

В настоящем примере нерафинированное масло получали экстракцией в системе твердое вещество-жидкость, начиная с трех разных биологических субстратов, с использованием различных растворителей, содержащих 2-метилоксолан (стабилизированный бутилгидрокситолуолом [BHT], Sigma Aldrich) и дистиллированную воду, причем процентная массовая доля воды в каждом растворителе составляла 1, 4,5, 10 или 20 мас.%.

Тремя биологическими субстратами являлись:

соевые бобы (поставщик: OLEAD, сорт: ES PALLADOR, урожай: Франция, 2017; влагосодержание: $8,5\% \pm 0,3$);

семена рапса (поставщик: OLEAD; страна происхождения: Жиронда (Франция); урожай: 2016; влагосодержание: $5,2\% \pm 0,15$); и

семена подсолнечника (страна происхождения: Испания; поставщик: L'île aux épices (Остров специй и пряностей); партия LPR22-1017; влагосодержание: $2,54\% \pm 0,12$).

Пищевые масла, экстрагированные из этих трех видов масличных семян, являются самыми производимыми в мире, не считая пальмового масла.

В этом примере 3 экстракцию в системе твердое вещество-жидкость проводили методом экстракции, называемым мацерацией, с обратным холодильником, поскольку этот метод более подходит для двухфазного растворителя, чем метод экстракции по Сокслету.

Пример 3-1 согласно изобретению. Субстрат - соевые бобы.

В указанном примере 3-1 биологическим субстратом являются соевые бобы.

Около 50 г очищенных соевых бобов измельчали в ножевой мельнице с получением частиц размером менее 1 мм. Отвешивали 30 г полученного порошка и засыпали в стеклянную колбу на 250 мл с насадкой-конденсатором, что позволило применить метод экстракции с обратным холодильником. Затем в колбу вводили 170 мл каждого растворителя, после чего содержимое колбы нагревали с обратным холодильником с помощью нагревателя для колб. Время экстракции устанавливали на 2 ч, начиная с первого признака обратного стока. По истечении 2 часов нагреватель отключали и смесь оставляли для охлаждения при комнатной температуре на 20 минут.

Затем содержимое колбы фильтровали через слой хлопковой ваты так, чтобы на одной стороне остался отделившийся твердый остаток растворителя, содержащего масло, которое собирали в новую колбу на 250 мл. Растворитель выпаривали в ротаторном испарителе при пониженном давлении (150 об./мин; 50°C ; 180 мбар, к концу процесса - 1 мбар).

Полученное таким способом нерафинированное масло взвешивали, а затем удаляли из него следы остаточного растворителя в поверхностном потоке азота в течение 10 минут. Масло переносили в герметичную трубу и хранили в морозильной камере при -20°C до проведения анализа.

Для каждого используемого в примерах растворителя массовая концентрация полифенолов представлена в табл. 2.

Пример 3-2 согласно изобретению. Субстрат - семена рапса.

Процедура в примере 3-2 согласно изобретению идентична процедуре в примере 3-1 согласно изобретению, за исключением субстрата, которым служили семена рапса.

Для каждого используемого в примерах растворителя массовая концентрация полифенолов представлена в таблице 3.

Пример 3-3 согласно изобретению. Субстрат - семена подсолнечника.

Процедура в примере 3-3 согласно изобретению идентична процедуре в примере 3-1 согласно изобретению, за исключением субстрата, которым служили обрубленные семена подсолнечника.

Растворитель, массовая концентрация полифенолов в каждом примере представлены в табл. 4.

Сравнительный пример 3-4. Гексан.

Рабочий протокол и биологические субстраты те же, что и в примерах с 3-1 по 3-3, за исключением того, что растворителем является гексан.

Массовые концентрации полифенолов для каждого биологического субстрата представлены в таблицах 2, 3 и 4.

Сравнительный пример 3-5. Безводный 2-метилоксолан.

Рабочий протокол и биологические субстраты те же, что и в примерах с 3-1 по 3-3, за исключением того, что растворителем является безводный 2-метилоксолан.

Массовая концентрация полифенолов в каждом биологическом субстрате показана в таблицах 2, 3 и 4.

Таблица 2. Субстрат - соевые бобы (MeTHF=2-метилоксолан)

Растворитель	Массовая концентрация полифенолов (ppm)
Гексан (сравнительный пример)	58
Безводный MeTHF (сравнительный пример)	266
MeTHF + 1% H ₂ O (по изобретению)	396
MeTHF + 4,5% H ₂ O (по изобретению)	699
MeTHF + 10% H ₂ O (по изобретению)	813
MeTHF + 20% H ₂ O (по изобретению)	787

Таблица 3. Субстрат - семена рапса (MeTHF=2-метилоксолан)

Растворитель	Массовая концентрация полифенолов (ppm)
Гексан (сравнительный пример)	6
Безводный MeTHF (сравнительный пример)	58
MeTHF + 1% H ₂ O (по изобретению)	124
MeTHF + 4,5% H ₂ O (по изобретению)	177
MeTHF + 10% H ₂ O (по изобретению)	240
MeTHF + 20% H ₂ O (по изобретению)	270

Таблица 4. Субстрат - семена подсолнечника (MeTHF=2-метилоксолан)

Растворитель	Массовая концентрация полифенолов (ppm)
Гексан (сравнительный пример)	49
Безводный MeTHF (сравнительный пример)	52
MeTHF + 1% H ₂ O (согласно изобретению)	140
MeTHF + 4,5% H ₂ O (согласно изобретению)	181
MeTHF + 10% H ₂ O (согласно изобретению)	171
MeTHF + 20% H ₂ O (согласно изобретению)	84

Результаты в таблицах 2-4 показывают, что способ получения нерафинированного масла по изобретению с использованием растворителя, содержащего 2-метилоксолан и от 1 до 20% воды делает возможным получение масла, более богатого полифенолами, чем масло, полученное с гексаном (контрольный растворитель) и с безводным 2-метилоксоланом.

Общие массовые концентрации полифенолов, полученные методом экстракции, называемым мацерацией с рефлюксом (примеры 3 и 4), являются логически более низкими, чем полученные методом экстракции по Сокслету (примеры 1 и 2). В действительности, в отличие от метода экстракции по Сокслету растворитель, используемый в методе экстракции, называемом мацерацией с рефлюксом, постепенно становится концентрированным в экстракте, лимитируя, тем самым, экстракцию масла и полифенолов, в соответствии с законами массопереноса, известными специалисту в данной области техники.

Пример 4. Получение обезжиренного жмыха.

Пример 4-1. Субстрат - соевые хлопья, растворитель содержит 2-метилоксолан и 4,5% воды.

Экстракцию твердого вещества жидкостью проводили с использованием автоматической экстракционной системы (Extraction System B-811, Büchi), начиная с соевых хлопьев (поставщик: OLEAD, урожай: 2017 г., Франция; влажностное содержание: 9,96±0,20%, содержание масла=19,19±0,20%, толщина ≈1 мм). Используемый растворитель представлял собой смесь 2-метилоксолана (стабилизированного бутилгидрокситолуолом (BHT), Sigma Aldrich), содержащую 4,5 г дистиллированной воды/100 г растворителя.

Примерно 15 г соевых хлопьев взвешивали и помещали в экстракционную гильзу, изготовленную из целлюлозы, подходящей для аппарата (Büchi). Гильзу помещали в экстракционную камеру в соответствии с инструкциями, приведенными в Руководстве для пользователя по эксплуатации аппарата. Высоту детектора уровня устанавливали таким образом, чтобы максимальный объем растворителя в экстракционной камере равнялся примерно 220 мл.

Затем 170 мл растворителя наливали в приемный стакан на 250 мл, предусмотренный для этой цели. Аппарат параметризовали таким образом, чтобы он работал в режиме "стандартного Сокслета", без ополаскивания или высушивания, с фиксированным временем 1 час и мощностью нагрева, равной 12, чтобы гарантировать количество циклов заполнения-опорожнения экстракционной камеры, равное 7±1/час. Конденсаторы снабжались водопроводной водой со скоростью потока, достаточной для гарантированной конденсации генерируемых паров растворителя.

Затем растворитель доводили до кипения с помощью встроенной нагревательной пластины. По истечении 60 минут экстракции весь растворитель, содержащий экстрагированное масло, собирали в приемный стакан, в то время как обезжиренный жмых оставался внутри гильзы. Содержимое приемного стакана переносили затем в подходящую колбу и проводили десольватацию смеси в условиях, установленных в предыдущих примерах. Гильзу, содержащую обезжиренный жмых, извлекали и помещали в вентилируемый эксикатор типа Biosec (модель=TauRo), работающий при температуре около 45°C, по

меньшей мере на 10 часов и в любом случае до тех пор, пока запах растворителя не перестанет ощущаться. После десольватации массовую концентрацию остаточного масла в обезжиренном жмыхе определяли согласно стандарту NF EN ISO 734: февраль 2016, применяемому к использованию автоматической экстракционной системы (Extraction System B-811, Büchi) в режиме "Непрерывной экстракции", соответствующей методу, называемому "экстракцией по Твиссельману", с некоторой модификацией, заключающейся в том, что анализируемый материал подвергается тонкому измельчению с помощью ножевой мельницы вместо микрошаровой мельницы.

Массовая концентрация остаточного масла, полученного после экстракции 2-метилоксолоном+вода представлена в табл. 5.

Пример 4-2. Субстрат - хлопья из семян рапса; растворитель содержит 2-метилоксолол и 4,5% воды.

Экстракцию твердого вещества жидкостью проводили в соответствии с таким же протоколом, что и в примере 4-1, за исключением того, что субстратом служили хлопья из семян рапса (поставщик: OLEAD; урожай: 2017 г., Франция; влажесодержание: $8,21 \pm 0,13\%$, содержание масла $= 23,03 \pm 0,07\%$; размер частиц: ≤ 3 мм и время экстракции - 90 минут.

Массовая концентрация остаточного масла, полученного после экстракции 2-метилоксолоном + вода, представлена в табл. 5.

Пример 4-3. Субстрат - хлопья из семян подсолнечника; растворитель содержит 2-метилоксолол и 4,5% воды.

Экстракцию твердого вещества жидкостью проводили в соответствии с таким же протоколом, что и в примере 4-1, за исключением того, что субстратом служили хлопья из семян подсолнечника (поставщик: OLEAD; урожай: 2017 г., Франция; влажесодержание: $5,38 \pm 0,24\%$, содержание масла $= 30,81 \pm 2,59\%$; размер частиц: ≤ 10 мм и время экстракции - 90 минут.

Массовая концентрация остаточного масла, полученного после экстракции 2-метилоксолоном+вода представлена в табл. 5.

Сравнительный пример 4-5. Гексан.

Рабочий протокол и биологические субстраты были такими же, как в примерах с 4-1 по 4-3, за исключением того, что растворителем был гексан и мощность нагрева была установлена на 9, с тем чтобы гарантировать количество циклов наполнения-опорожнения экстракционной камеры, равное 7 ± 1 / час.

Для каждого биологического субстрата массовые концентрации остаточного масла после экстракции гексаном представлены в табл. 5.

Сравнительный пример 4-5. Безводный 2-метилоксолол.

Рабочий протокол и биологические субстраты были такими же, как в примерах с 4-1 по 4-3, за исключением того, что растворителем был безводный 2-метилоксолол и мощность нагрева была установлена на 12, с тем чтобы гарантировать количество циклов наполнения-опорожнения экстракционной камеры, равное 7 ± 1 / час.

Для каждого биологического субстрата массовые концентрации остаточного масла после экстракции безводным 2-метилоксолоном представлены в табл. 5.

Таблица 5

Биологический субстрат	Массовая концентрация остаточного масла (г /100 г сухого вещества)		
	2-метилоксолол + вода (по изобретению)	Безводный 2-метилоксолол (сравнительный пример)	Гексан (сравнительный пример)
Соевые хлопья	0,44	0,92	1,49
Хлопья из семян рапса	0,67	1,08	2,22
Хлопья из семян подсолнечника	1,73	1,82	2,90

Результаты в табл. 5 показывают, что способ получения твердого остатка по изобретению с использованием растворителя, содержащего 2-метилоксолол и 4,5% воды, делает возможным получение твердого остатка, содержащего меньше остаточного масла, чем твердый остаток, полученный с использованием гексана (контрольный растворитель) и с использованием безводного 2-метилоксолола.

Это особенно предпочтительно, поскольку позволяет ограничить потери масла, облегчить удаление остаточного растворителя из твердого остатка, увеличить концентрацию белков в твердом остатке, улучшить его стабильность при хранении и облегчить его переваривание животными, в частности, крупным рогатым скотом.

Пример 5. Пилотный тест с соевыми бобами.

Пример 5-1 согласно изобретению. Субстрат - соевые бобы, растворитель - смесь 2-метилоксолола и воды.

Экстракцию нерафинированного соевого масла проводили в пилотном масштабе в фильтр-сушилке

типа "Guedu" на 480 л. Подготовку соевых бобов (поставщик: OLEAD, урожай 2017: Франция, влагосодержание: 12,2%) для экстракции проводили традиционными способами шелушения и плющения на вальцах с тем, чтобы уменьшить размер частиц и увеличить доступность растворителя для экстракции. Затем около 60 кг соевых хлопьев загружали в фильтр-сушилку и экстрагировали путем последовательного пропускания трижды 2-метилоксолана (поставщик=Pennakem LLC; нестабилизированный). Влагосодержание при каждом пропускании было разным: соответственно 1,44, 2,85 и затем 4,76%. Температура экстракции в среднем составляла $57\pm 6^\circ\text{C}$; массовое соотношение растворитель/твердое вещество было фиксированным и составляло 1,8 кг/кг; время экстракции - 15 мин/пропускание 2-метилоксолана или в целом 3×15 мин. Растворитель, содержащий экстрагированное масло (смесь называется мисцеллой), собирали фильтрацией после каждого пропускания, затем концентрировали с помощью перегонной колонны ($80-85^\circ\text{C}$, при пониженном давлении) и в заключение десольватировали в роторном испарителе (Hei-VAP ADVANTAGE, Heidolph, Германия) под вакуумом при 60°C до полного отсутствия конденсации растворителя, а затем в течение 1 часа при 90°C . Десольватированный экстракт затем центрифугировали (4000 об./мин / 4 мин) с целью удаления твердой фракции (экстрагированной смесью 2-метилоксолана и воды), которая стала нерастворимой в масляной среде. Полученное нерафинированное масло хранилось при температуре -20°C до рафинации или анализа.

Сразу по окончании экстракции твердый остаток (обезжиренные и отфильтрованные хлопьевидные частицы) десольватировали в той же емкости (фильтр-сушилка "Guedu"). Емкость соединяли с вакуумным генератором и затем нагревали при 55°C в течение 140 мин с введением потока азота (14-18 л/мин) для упрощения десольватации. В заключение, твердый остаток выгружали, распределяли по тарелке и в течение 1 суток подвергали воздействию атмосферного воздуха для удаления следов остаточного растворителя.

Полученное нерафинированное масло подвергали затем традиционной стадии химической очистки, включающей стадию рафинирования масла гидратацией сначала при нейтральном pH, затем при кислотном pH, с последующей стадией нейтрализации, стадией отбеливания и затем стадией дезодорирования, для получения рафинированного масла.

Массовые концентрации полифенолов и токоферолов в нерафинированном масле и массовые концентрации токоферолов и 2-метилоксолана в рафинированном масле представлены в табл. 6.

Сравнительный пример 5-2. Субстрат - соевые бобы, растворитель - безводный 2-метилоксолан.

Протокол проведения экстракции идентичен примеру 5-1 по изобретению, за исключением следующего: растворителем является безводный 2-метилоксолан (нестабиллизированный); соотношение растворитель/твердое вещество составляло 2,9 кг/кг и температура экстракции составляла $53\pm 5^\circ\text{C}$.

Массовые концентрации полифенолов и токоферолов в нерафинированном масле и массовые концентрации токоферолов и 2-метилоксолана в рафинированном масле представлены в табл. 6.

Сравнительный пример 5-3. Субстрат - соевые бобы, растворитель - гексан.

Протокол проведения экстракции идентичен примеру 5-1 по изобретению, за исключением следующего: растворителем является гексан (степень экстракции); соотношение растворитель/твердое вещество составляло 2,2 кг/кг и температура экстракции составляла $52\pm 3^\circ\text{C}$.

Массовые концентрации полифенолов и токоферолов в нерафинированном масле и массовая концентрация токоферолов в рафинированном масле представлены в табл. 6.

Таблица 6

	2-метилоксолан + вода (по изобретению)	Гексан (сравнительный пример)	Безводный 2-метилоксолан (сравнительный пример)
Массовая концентрация полифенолов в нерафинированном масле (ppm)	106	Не обнаружено	71
Массовая концентрация токоферолов в нерафинированном масле (ppm)	2432	422	1010
Массовая концентрация			

токоферолов в рафинированном масле (ppm)	2335	344	908
Массовая концентрация 2-метилоксолана в рафинированном масле (ppm)	<1	Не обнаружено	<1

Результаты в табл. 6 показывают, что способ получения нерафинированного масла по изобретению с использованием растворителя, содержащего 2-метилоксолан и от 1,44 до 4,76% воды, делает возможным получение нерафинированного масла, более богатого полифенолами, чем нерафинированное масло, полученное с использованием гексана (контрольный растворитель) и с использованием безводного 2-метилоксолана.

Результаты в табл. 6 также показывают, что способ получения нерафинированного масла по изобретению с использованием растворителя, содержащего 2-метилоксолан и от 1,44 до 4,76% воды, делает возможным получение рафинированного масла, более богатого токоферолами, чем рафинированное масло, полученное с использованием гексана (контрольный растворитель) и с использованием безводного 2-метилоксолана.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения богатого полифенолами нерафинированного масла из биологического субстрата, включающий стадию (а) экстракции в системе твердое вещество - жидкость биологического субстрата растворителем с получением, с одной стороны, жидкой фракции, содержащей нерафинированное масло и растворитель, и, с другой стороны, твердого остатка, отличающийся тем, что растворителем является смесь 2-метилоксолана и воды, а массовая процентная доля 2-метилоксолана в растворителе на стадии экстракции (а) составляет более чем 80%, и массовая процентная доля воды в растворителе на стадии экстракции (а) составляет от 0,3 до 20%.

2. Способ по п.1, в котором биологический субстрат выбирают из растения, водоросли, микроорганизма и их смесей.

3. Способ по п.2, в котором биологический субстрат является растением, выбранным из миндаля, амаранта, земляного ореха (арахиса), аргании, облепихи, кешью, авокадо, овса, бурачника, сафлора, масличного растения рыжик посевной, моркови, какао, конопли, кользы (рапса), копры (ядра кокосового ореха), тыквы, хлопчатника, кротона, шиповника, инжира, опунции, граната, хмеля, иллипе (или магуа), жожоба, карите, льна, люпина, кукурузы, лещины, орехоплодных, кокосовой пальмы, мака, маслины европейской, энотеры, капустной пальмы, паприки, фисташки, перца, клещевины, риса, розы мускусной, кунжута, сои, календулы, подсолнечника, александрийского лавра (*Calophyllum inophyllum*), мадуки, криптокарии Пальмерстона, малины, черной смородины, дыни, винограда, томата, баобаба, бабассу, клюквы, чиа (испанский шалфей), тыквы обыкновенной, горчицы, нима (азадирахты индийской), черного тмина (*Nigella sativa*), масличного нуга, пекана, периллы (масличное растение семейства Яснотковые), плукенетии вьющейся (*Plukenetia volubilis*) или сача инчи (орех инков), аннато (бикса аннатовая), тарамира (масличная культура, Индия), абрикоса, сливы, персика, пшеницы.

4. Способ по п.3, в котором биологический субстрат является соевыми бобами.

5. Способ по п.3, в котором биологический субстрат является кользой (рапс).

6. Способ по п.3, в котором биологический субстрат является подсолнечником.

7. Способ по п.3, в котором биологический субстрат является рисом.

8. Способ по п.7, в котором биологический субстрат является рисовыми отрубями.

9. Способ по любому из предшествующих пп.1-8, в котором стадию экстракции (а) проводят при температуре от 20 до 100°C.

10. Способ по любому из предшествующих пп.1-9, включающий в дополнение к стадии экстракции (а) следующие стадии: (b) извлечение жидкой фракции, содержащей нерафинированное масло и растворитель, и (с) сепарация нерафинированного масла и растворителя из жидкой фракции для извлечения, с одной стороны, нерафинированного масла и, с другой стороны, растворителя.

11. Способ получения рафинированного масла, включающий стадию рафинации нерафинированного масла, извлеченного на стадии (с) способа получения нерафинированного масла, как определено в п.10.

12. Способ получения твердого остатка, включающий стадию (е) извлечения твердого остатка, полученного на стадии (а) экстракции в системе твердое вещество-жидкость способа, как определено в любом из пп.1-10.

13. Способ получения десольватированного твердого остатка, дополнительно включающий стадию (f) десольватации твердого остатка, извлеченного на стадии (е) способа, как определено в п.12, для выделения, с одной стороны, растворителя и, с другой стороны, десольватированного твердого остатка.

14. Способ получения побочного продукта, включающий стадию (g) преобразования десольватиро-

ванного твердого остатка, извлеченного на стадии (f) способа, как определено в п.13, для получения побочного продукта.

15. Способ по п.14, в котором побочный продукт выбирают из муки, белкового концентрата, белкового изолята, текстурированного белка и смесей перечисленного.

