



(21) 申请号 201980022699.2	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2019.12.17	B01D 11/02 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 111936607 A	C11B 1/10 (2006.01)
(43) 申请公布日 2020.11.13	A23D 9/00 (2006.01)
(30) 优先权数据 1873103 2018.12.17 FR	A23D 9/007 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2020.09.27	C11B 3/12 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/FR2019/053125 2019.12.17	C11B 3/14 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02020/128307 FR 2020.06.25	(56) 对比文件
(73) 专利权人 彭纳克欧洲 地址 法国敦刻尔克	US 2004185157 A1, 2004.09.23
(72) 发明人 V·雷皮内 N·帕托伊劳德 F·切玛特 A-S·法比亚诺·蒂克西耶 K·鲁伊斯 L·雅克	WO 2011092334 A2, 2011.08.04
(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256 专利代理师 孟凡宏 谢燕军	WO 2012171982 A1, 2012.12.20
	US 2008286254 A1, 2008.11.20
	FR 2516537 A1, 1983.05.20
	CN 105647640 A, 2016.06.08
	Anne-Gaëlle Sicaire等. 2- Methyltetrahydrofuran Main Properties, Production Processes, and Application in Extraction of Natural Product. 《Alternative Solvents for Natural Products Extraction》. 2014, 第12.4.2节和表 12.3、12.5和图12.5.
	审查员 刘以娟
	权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

用于通过固/液萃取生产油和脱脂饼的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于通过固/液萃取生产油和脱脂饼的方法。所述方法包括使用包含2-甲基四氢呋喃和水的溶剂进行固/液萃取的步骤。

1. 用于从生物底物生产富含多酚的粗制油的方法,包括以下步骤:
  - a) 用溶剂固/液萃取生物底物,以一方面获得包含所述粗制油和所述溶剂的液体级分,另一方面获得固体残余物,其特征在于,所述溶剂为2-甲基四氢呋喃和水的混合物,并且在所述萃取步骤a)中的所述溶剂中的2-甲基四氢呋喃的重量百分比为80%-99%,并且  
且在所述萃取步骤a)中的所述溶剂中水的重量百分比为1%-20%。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述生物底物选自植物、微生物及其混合物。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述生物底物为藻类。
4. 根据权利要求2所述的方法,其中所述生物底物是选自以下的植物:杏仁、苋菜、花生、摩洛哥坚果、沙棘、鳄梨、燕麦、琉璃苣、山茶、胡萝卜、可可、腰果、油菜、干椰子肉、葫芦、玫瑰果、无花果、石榴、蛇麻草(hop)、荷荷巴油、牛油果、亚麻、羽扇豆、玉米、榛子、核桃、橄榄、红辣椒、开心果、胡椒、蓖麻油植物、大米、麝香玫瑰丛、芝麻、大豆、向日葵、海棠(Calophyllum inophyllum)、昆士兰核桃、树莓、黑加仑、甜瓜、葡萄、番茄、蔓越莓、鼠尾草、南瓜、芥菜、黑种草、油菊(niger)、山核桃、紫苏、星油藤、南瓜、芝麻菜(Taramira)、杏、李、桃、小麦。
5. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其中所述萃取步骤a)在20°C-100°C的温度下进行。
6. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,除了所述萃取步骤a)之外,所述方法包括以下步骤:
  - b) 回收包含所述粗制油和所述溶剂的所述液体级分,和
  - c) 将所述粗制油和所述溶剂与所述液体级分分离,以一方面回收粗制油并且另一方面回收溶剂。
7. 根据权利要求5所述的方法,除了所述萃取步骤a)之外,所述方法包括以下步骤:
  - b) 回收包含所述粗制油和所述溶剂的所述液体级分,和
  - c) 将所述粗制油和所述溶剂与所述液体级分分离,以一方面回收粗制油并且另一方面回收溶剂。
8. 用于生产精制油的方法,包括精制如权利要求6所定义的用于生产粗制油的方法的步骤c)中回收的粗制油的步骤。
9. 用于生产固体残余物的方法,包括回收如权利要求1-4任一项所定义的方法的固/液萃取的步骤a)中获得的固体残余物的步骤e)。
10. 用于生产去溶剂化的固体残余物的方法,还包括将如权利要求9所定义的方法的步骤e)中回收的固体残余物去溶剂化的步骤f),以一方面回收所述溶剂并且另一方面回收所述去溶剂化的固体残余物。
11. 用于生产副产物的方法,包括转化如权利要求10所定义的方法的步骤f)中回收的去溶剂化的固体残余物以生产所述副产物的步骤。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述副产物选自面粉、蛋白质浓缩物、蛋白质分离物、组织化蛋白质及其混合物。

13. 根据权利要求1-6任一项所述的方法获得的衍生自生物底物的粗制油,所述粗制油包含多酚和2-甲基四氢呋喃,并且其特征在于多酚的重量浓度大于或等于320ppm。

14. 根据权利要求13所述的粗制油,其中所述2-甲基四氢呋喃的重量浓度为0.5ppm-500ppm。

15. 根据权利要求8所述的方法获得的衍生自生物底物的精制油,所述精制油包含生育酚,并且其特征在于生育酚的重量浓度大于或等于1500ppm。

16. 根据权利要求15所述的精制油,还包含2-甲基四氢呋喃。

17. 根据权利要求9所述的方法获得的衍生自生物底物并包含多酚和残余油的固体残余物,其特征在于多酚的重量浓度小于或等于3000ppm,并且残余油的重量浓度小于或等于5%。

18. 根据权利要求17所述的固体残余物,还包含2-甲基四氢呋喃。

19. 根据权利要求10所述的方法获得的衍生自包含2-甲基四氢呋喃的生物底物的去溶剂化的固体残余物,其特征在于2-甲基四氢呋喃的重量浓度低于1000ppm。

20. 根据权利要求11或12所述的方法获得的衍生自包含2-甲基四氢呋喃的生物底物的副产物,其特征在于2-甲基四氢呋喃的重量浓度低于1000ppm。

21. 根据权利要求20所述的副产物,其选自面粉、蛋白质浓缩物、蛋白质分离物、组织化蛋白质及其混合物。

## 用于通过固/液萃取生产油和脱脂饼的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及通过固/液萃取方法从生物底物生产油和脱脂饼的领域。

### 背景技术

[0002] 油在食品、制药、营养品和化妆品行业中具有重要地位。最近,注意力聚焦于生产富含多酚的油上。实际上,根据最近的研究,富含多酚的油对健康(特别是对皮肤以及对抗心血管疾病和癌症)具有有益作用。因此,最近的工业发展涉及生产富含多酚的油。

[0003] 已知两大类生产油的方法:使得可以获得原生油的机械方法;以及允许从固体底物开始生产油的通过固/液萃取的方法。通常,通过固/液萃取的方法包括采用溶剂的固/液萃取步骤以获得包含油和溶剂的液体级分。

[0004] 可以将机械和通过固/液萃取这两种方法结合,即首先使用机械方法,然后通过固/液萃取,所述固体由机械方法产生的固体残余物组成。

[0005] 固体残余物(也称为饼)主要用作动物饲料,并且越来越多地用于人类营养品,主要作为蛋白质补充剂,但也作为可代谢的能源。

[0006] 对这些饼进行脱脂很重要,因为这促进其长期储存(限制酸败的风险),并有助于分离用于动物营养品的蛋白质。此外,脂肪扰乱动物(特别是牛)的消化。

[0007] 目前,己烷是最常用于固/液萃取方法的溶剂,因为它具有一些有利的特性。实际上,己烷允许高产率萃取油(>97%),并使得可以在固体底物中残余小于3%的残余油,其防止后者酸败。己烷易于与萃取油分离,其具有合适的沸点(即高到足以限制萃取期间的损失,但低到足以限制与萃取油分离期间和再循环期间的能量消耗),其稳定且具有良好的脂质选择性。

[0008] 但是,己烷有重要的缺点。它是石油来源的,具有神经毒性且被归类为2类生殖毒性。它对水生环境也有2类毒性。

[0009] 此外,对通过使用己烷的固/液萃取获得的油的分析表明,使用己烷的方法不允许获得富含多酚的油。

[0010] 已测试了己烷的替代溶剂。例如, **Anne-Gaëlle Sicaire** 等人的论文“2-Methyltetrahydrofuran: Main Properties, Production Processes, and Application in Extraction of Natural Products”在第253-268页的“Alternative Solvents for Natural Products Extraction”描述了用无水2-甲基四氢呋喃固/液萃取黑加仑芽以得到染料和调味料。

[0011] 因此,本发明的目的是提供一种固/液萃取的工业方法,其使得可以生产富含多酚的粗制油和/或脱脂饼。

[0012] 出乎意料的是,申请人已经开发出了满足该需要的方法。

### 发明内容

[0013] 根据第一方面,本发明涉及用于从生物底物生产富含多酚的粗制油的方法,包括

以下步骤:

[0014] a) 用溶剂固/液萃取生物底物,以一方面获得包含所述粗制油和所述溶剂的液体级分,另一方面获得固体残余物,

[0015] 其特征在于,

[0016] 所述溶剂包含2-甲基四氢呋喃和水,并且

[0017] 在所述萃取步骤a)中的所述溶剂中水的重量百分比为0.3%-20%。

[0018] 在本发明的意义上,“固/液萃取”是指使用液体溶剂作为萃取溶剂从固体生物底物中获得液体级分和固体残余物。典型地,可以通过煎煮、浸泡、消化、渗滤、浸滤或浸软进行固/液萃取。在本发明的意义上,液/液萃取步骤不是固/液萃取步骤,因为它不使用固体生物底物。此外,固/液萃取步骤和液/液萃取步骤中所涉及的物理化学特性是不同的。

[0019] 在本发明的意义上,“粗制油”是指未精制的油,即在通过固/液方法萃取后未经化学精制或机械精制(也称为物理精制)的步骤。

[0020] 有利地,根据本发明的方法使得可以生产比通过使用己烷或无水2-甲基四氢呋喃的方法生产的粗制油更富含多酚的粗制油。

[0021] 在本发明的意义上,“富含多酚的粗制油”是指包含一种或多种多酚并且其多酚的重量浓度大于或等于100ppm,特别是320ppm-2000ppm,更特别是350ppm-1500ppm,甚至更特别是400ppm-1200ppm的粗制油。

[0022] 在本发明的意义上,“多酚”是指以复杂结构中排列的多个酚基团的存在为特征的一类分子。

[0023] 粗制油还可以包含生育酚。

[0024] 生育酚具有抗氧化特性,使得可以有利地保护粗制油免于氧化,从而防止酸败。此外,生育酚具有有益的健康作用,特别是预防心血管疾病。因此,包含生育酚的粗制油可以具有有益的健康作用,特别是预防心血管疾病。

[0025] 粗制油中生育酚的重量浓度可以大于或等于350ppm,特别是825ppm-10000ppm,更特别是1500ppm-5000ppm,甚至更特别是2000ppm-3000ppm。对于一种相同的生物底物,生育酚的该重量浓度大于在使用己烷或无水2-甲基四氢呋喃的方法生产的粗制油中生育酚的重量浓度。

[0026] 根据一个非常具体的实施方案,粗制油中生育酚的重量浓度可以大于或等于350ppm,特别是825ppm-10000ppm,更特别是1500ppm-5000ppm,甚至更特别是2000ppm-3000ppm,例外是从生物底物生产的粗制油是菜籽油,其生育酚的重量浓度可能为825ppm-10000ppm,更特别是1500ppm-5000ppm,甚至更特别是2000ppm-3000ppm。

[0027] 粗制油还可以包含2-甲基四氢呋喃。

[0028] 典型地,粗制油中2-甲基四氢呋喃的重量浓度可以为0.5ppm-500ppm,特别是50ppm-300ppm。

[0029] 根据本发明的方法采用包含2-甲基四氢呋喃(CAS No.96-47-9)和水的溶剂。有利地,2-甲基四氢呋喃未被分类为对环境有毒,并且是生物来源的,因为其原料典型地来自甘蔗渣或玉米芯。此外,对于摄入的预期量而言,2-甲基四氢呋喃是无毒的。实际上,大鼠摄入3个月的已公布测试显示,未见不良反应极限(NOEL)剂量为250mg/kg体重/天,而已烷为23mg/kg体重/天(Parris et al.Regulatory Toxicology and Pharmacology 87(2017))

54-63and Notice of the European Scientific Committee for Food published on 17 June 1994)。

[0030] 根据具体实施方案,在萃取步骤a)中,溶剂中水的重量百分比为1%-15%,更特别为4%-6%。

[0031] 在本发明的意义上,“溶剂中水的重量百分比”对应于溶剂中水的重量除以在其中进行萃取步骤a)的萃取器入口处溶剂的总重量。典型,可以通过Karl Fischer法测定溶剂中水的重量百分比。

[0032] 在某些条件下,特别是在上文指定的溶剂中水的重量百分比范围内,2-甲基四氢呋喃和水可以形成均匀的液体混合物。

[0033] 事实上,在71°C形成包含89.4重量%的2-甲基四氢呋喃和10.6重量%的水的共沸物。此外,水在2-甲基四氢呋喃中部分可溶,水在2-甲基四氢呋喃中的溶解度在20°C下为4.1重量%以及在60°C下为4.6重量%。

[0034] 有利地,当溶剂是均质液体混合物时比当溶剂是两相液体混合物时,本发明的方法更容易进行。典型地,对于根据本发明方法的萃取步骤a)而言,是这种情况。

[0035] 在本发明的意义上,“生物底物”是指选自植物、藻类、微生物及其混合物,特别是植物的固体材料。

[0036] 当生物底物是植物时,通过根据本发明的方法获得的粗制油称为粗制植物油。

[0037] 例如,植物可以是油籽、蛋白质作物或其混合物。

[0038] 作为油籽,我们可以提及油菜、向日葵、大豆、花生、芝麻、核桃、杏仁、亚麻或其混合物,特别是油菜、向日葵、大豆或其混合物。

[0039] 蛋白质作物的实例是豌豆、黄豆 (beans)、羽扇豆及其混合物。

[0040] 典型地,生物底物可以是选自以下的植物:杏仁、苋菜、花生、摩洛哥坚果、沙棘、鳄梨、燕麦、琉璃苣、山茶、胡萝卜、可可、腰果、油菜、干椰子肉、葫芦、玫瑰果、无花果、石榴、蛇麻草 (hop)、荷荷巴油、牛油果、亚麻、羽扇豆、玉米、榛子、核桃、橄榄、红辣椒、山核桃、开心果、胡椒、蓖麻油植物、大米、麝香玫瑰丛、芝麻、大豆、向日葵、海棠 (Calophyllum)、昆士兰核桃、树莓、黑加仑、甜瓜、葡萄、番茄、蔓越莓、鼠尾草、南瓜、芥菜、黑种草、油菊 (niger)、紫苏、星油藤、南瓜、芝麻菜 (Taramira)、杏、李、桃、小麦、特别是大豆、油菜、向日葵、玉米、花生,更特别是大豆、油菜、向日葵及其混合物。

[0041] 在生物底物是植物的情况下,可以从完整植物或植物的一个或多个部分,特别是从选自根、茎、树皮、花、种子、胚芽、叶、麸皮、果实、坚果、果核、核 (stone) 的一部分开始进行萃取步骤a)。

[0042] 取决于植物,本领域技术人员将知道选择哪个部分。

[0043] 典型地,生物底物可以选自燕麦麸、树莓籽、黑加仑籽、石榴籽、甜瓜籽、葡萄籽、番茄籽、猴面包树种子、巴巴苏种子、蔓越莓种子、鼠尾草籽、玉米籽、棉籽、花生种子、油菜籽、葫芦种子、紫荆木种子、芥菜籽、楝树种子、黑种草种子、油菊 (niger) 种子、紫苏种子、蔓越莓籽、南瓜籽、胭脂树种子、米麸、大豆、芝麻菜 (Taramira) 种子、向日葵籽、杏核、李核、桃核、海棠果、核桃、腰果、澳洲坚果、椰子、山核桃,特别是大豆、油菜籽、葵花籽、猴面包树种子及其混合物。

[0044] 根据一个非常具体的实施方案,生物底物选自大豆、油菜籽、葵花籽及其混合物。

[0045] 当生物底物是藻类时,它可以选自节旋藻属、红球藻属、杜氏藻属、小球藻属、微拟球藻属、裂壶藻属、隐甲藻属、细柱藻属、等鞭金藻属、微球藻属、菱形藻属、三角褐指藻属、角毛藻属及其混合物。

[0046] 当生物底物是微生物时,它可以选自酵母、霉菌、细菌、真菌或其混合物。典型地,酵母可以选自隐球菌属、念珠菌属、油脂酵母属、红酵母属、酿酒酵母属、毛孢子菌属、耶氏酵母属及其混合物。

[0047] 典型地,在萃取步骤a)之前,生物底物可经历制备的预备步骤。例如,该制备步骤可以是压扁(也称为薄片化)以获得薄片,研磨、机械萃取以获得剥落物(scale),压制、离心、蒸煮、冻干、酶裂解、机械裂解、浸渍、研磨以获得饼,超声处理、微波处理、干燥或其混合物或所述制备的任何组合。

[0048] 典型地,萃取步骤a)可以分批方式进行或连续进行。

[0049] 当以分批方式进行萃取步骤a)时,有利地在萃取器(诸如固定床萃取器或分散电荷萃取器)中混合生物底物和溶剂。当以分批方式进行萃取步骤a)时,生物底物与溶剂的重量比可以为1:1-1:50,特别是1:2-1:20,更特别是1:5-1:10。

[0050] 当连续进行萃取步骤a)时,将生物底物连续进料到移动床萃取器中,例如具有移动室、带有移动篮、带有传送链或传送带的萃取器中。通过循环或渗滤使溶剂与生物底物接触,典型地以与生物底物逆流接触的方式。当连续进行萃取步骤a)时,生物底物与溶剂的重量比可以有利地为1:0.5-1:5,特别是1:0.75-1:3,更特别是1:1-1:1.3。

[0051] 典型地,萃取步骤a)有利地在20°C-100°C,特别是40°C-80°C,更特别是55°C-75°C的温度下进行。有利地,这些温度范围促进萃取步骤a),因为它们与2-甲基四氢呋喃/水共沸物的沸点(为71°C)相容。

[0052] 根据一个实施方案,根据本发明的方法还可以包括回收包含粗制油和溶剂的液体级分的步骤b)。

[0053] 典型地,除了萃取步骤a)之外,根据本发明的方法可以包括以下步骤:

[0054] b) 回收包含粗制油和溶剂的液体级分,和

[0055] c) 将粗制油和溶剂与液体级分分离,以一方面回收粗制油并且另一方面回收溶剂。

[0056] 液体级分的回收步骤b)使得可以将液体级分与固体残余物分离。典型地,该步骤b)可以通过过滤进行。

[0057] 分离步骤c)可以通过液/液萃取、通过蒸汽蒸馏、通过加热、通过蒸馏或其组合,特别是通过蒸汽蒸馏、通过蒸馏或其组合,特别是通过蒸馏来进行。

[0058] 典型地,分离步骤c)可以分批方式进行或连续进行。

[0059] 步骤b)和c)是用于通过固/液萃取生产油的方法的常规步骤。本领域技术人员将能够调整这些步骤的操作条件以实施它们。

[0060] 典型地,根据本发明的方法可以在步骤c)之后包括将在步骤c)结束时回收的全部或部分溶剂再循环至萃取步骤a)的步骤d)。

[0061] 有利地,将在步骤c)结束时回收的溶剂再循环使得可以降低根据本发明的方法的原材料的经济成本,并因此改进其工业可行性。

[0062] 根据第一变型,在步骤c)结束时回收的全部或部分溶剂在再循环步骤d)之前进行

降低水的重量百分比的步骤d')。当在步骤c)结束时回收的溶剂中水的重量百分比大于20%，特别是大于15%，非常特别是大于6%时，该第一变型是特别有利的。

[0063] 根据第二变型，在再循环步骤d)中将在步骤c)结束时回收的全部或部分溶剂直接再循环至萃取步骤a)中。因此，在该第二变型中，所述方法在步骤c)和步骤d)之间不包括降低水的重量百分比的步骤d')。当在步骤c)结束时回收的溶剂中水的重量百分比为0.3%-20%，特别是1%-15%，更特别是4%-6%时，该第二变型是特别有利的。

[0064] 根据一个实施方案，降低水的重量百分比的步骤d')可以通过缩合、通过倾析、通过蒸馏或其组合，特别是通过缩合、通过倾析或其组合，更特别是通过倾析然后蒸馏来进行。

[0065] 为了促进溶剂再循环，可能有利的是在缩合期间在71°C下形成包含89.4重量%的2-甲基四氢呋喃和10.6重量%的水的共沸物。在这种情况下，缩合后溶剂中水的重量百分比可以为1%-25%，特别是5%-20%，并且更特别是10%-12%。还可能有利的是在缩合或任选倾析期间将水直接溶于2-甲基四氢呋喃中，水在2-甲基四氢呋喃中的溶解度在20°C为4.1%并且在60°C为4.6%。在这种情况下，在缩合或任选倾析之后，溶剂中水的重量百分比可以为0.3%-20%，特别是1%-15%，更特别是4%-6%。

[0066] 本领域技术人员将能够调整缩合的操作条件以形成共沸物和/或将水溶于2-甲基四氢呋喃中。

[0067] 本领域技术人员也将能够调整任选倾析的操作条件，以将水溶于2-甲基四氢呋喃中。

[0068] 根据一个特定实施方案，降低水的重量百分比的步骤d')可以通过冷凝随后倾析进行，并且：

[0069] -缩合后溶剂中水的重量百分比为1%-25%，特别是5%-20%，更特别是10%-12%，和

[0070] -倾析后溶剂中水的重量百分比为0.3%-20%，特别是1%-15%，更特别是4%-6%。

[0071] 粗制油可包含杂质，例如树胶、蜡、游离脂肪酸、颜料、痕量金属、挥发性有气味化合物及其混合物。因此，粗制油可进行精制步骤以从粗制油中去除这些杂质中的至少一种并回收精制油。有利地，这种精制油可以适合例如用于食品、化妆品、制药用途和/或工业用途。

[0072] 本发明的一个实施方案是用于生产精制油的方法，包括精制根据本发明的用于生产粗制油的方法的步骤c)中回收的粗制油的步骤。

[0073] 通过根据本发明的用于生产精制油的方法生产的精制油可以包含生育酚。有利地，包含生育酚的精制油可具有有益的健康作用。

[0074] 精制油中生育酚的重量浓度可以大于或等于350ppm，特别是825ppm-10000ppm，更特别是1500ppm-5000ppm，甚至更特别是2000ppm-3000ppm。对于一种相同的生物底物，该重量浓度大于通过使用己烷或无水2-甲基四氢呋喃的方法生产的精制油中生育酚的重量浓度。

[0075] 根据一个非常具体的实施方案，精制油中生育酚的重量浓度可以大于或等于350ppm，特别是825ppm-10000ppm，更特别是1500ppm-5000ppm，甚至更特别是2000ppm-

3000ppm,例外是从生物底物中生产的精制油是菜籽油,其生育酚的重量浓度可能为825ppm-10000ppm,更特别是1500ppm-5000ppm,甚至更特别是2000ppm-3000ppm。

[0076] 通过根据本发明的用于生产精制油的方法生产的精制油可以包含2-甲基四氢呋喃。

[0077] 在精制步骤期间,粗制油中2-甲基四氢呋喃的重量浓度降低。因此,精制油中2-甲基四氢呋喃的重量浓度非常低。典型地,精制油中2-甲基四氢呋喃的重量浓度可以小于或等于5ppm,特别是0.01ppm-3ppm,更特别是0.1ppm-1ppm。

[0078] 有利地,通过根据本发明的用于生产精制油的方法生产的精制油不包含己烷。因此,该精制油比通过使用己烷的常规方法获得的精制油更安全,与2-甲基四氢呋喃相反,己烷具有神经毒性,并且由于生殖毒性而被分类为2类。

[0079] 2-甲基四氢呋喃的重量浓度高于5ppm的精制油具有降低的感官特性。因此,通过根据本发明的用于生产精制油的方法生产的精制油有利地具有令人满意的感官特性。

[0080] 根据一个实施方案,所述精制步骤可以是化学精制步骤和/或物理精制步骤。

[0081] 化学精制步骤可包括至少一个以下子步骤:

[0082] -脱胶以去除和回收树胶,也称为卵磷脂,

[0083] -碱性化学中和(特别是用苏打水),以去除游离脂肪酸,

[0084] -漂白以去除色素并回收脱色油,和

[0085] -除臭以去除挥发性有气味化合物并回收馏出物。

[0086] 物理精制步骤可包括至少一个以下子步骤中:

[0087] -脱胶以去除和回收树胶,也称为卵磷脂,

[0088] -漂白以去除色素并回收脱色油,和

[0089] -蒸馏,特别是通过蒸汽注入的真空蒸馏,以去除以馏出物形式回收的挥发性有气味化合物和游离脂肪酸。

[0090] 化学精制和物理精制的这些子步骤是用于通过固/液萃取生产精制油的方法的常规子步骤。本领域技术人员将能够调整这些子步骤的操作条件以实施它们。

[0091] 有利地,在脱胶子步骤中回收的卵磷脂和在蒸馏步骤中回收的馏出物包含多酚。因此,它们对健康有益。

[0092] 在脱胶子步骤中回收的卵磷脂尤其可以用作乳化剂。

[0093] 在蒸馏步骤中回收的馏出物可以例如用于药物、营养品或化妆品组合物中。它也可以用作食品补充剂。

[0094] 根据本发明的方法还可以产生固体残余物。

[0095] 根据第二方面,本发明涉及一种用于生产固体残余物的方法,包括回收根据本发明的生产富含多酚的粗制油的方法的固/液萃取的步骤a)中获得的固体残余物的步骤e)。

[0096] 在本发明的意义上,“固体残余物”是指通过从生物底物开始的根据本发明的用于生产固体残余物的方法产生的脱脂固体。固体残余物也称为饼。

[0097] 根据本发明的方法使得可以从生物底物开始生产富含多酚的粗制油;因此,固体残余物耗尽了多酚。

[0098] 通过根据本发明的用于生产固体残余物的方法生产的固体残余物中的多酚的重量浓度低于通过使用己烷的常规方法生产的固体残余物中的多酚的浓度。

[0099] 通过根据本发明的用于生产固体残余物的方法生产的固体残余物包含多酚和残余油,所述固体残余物中多酚的重量浓度小于或等于3000ppm,特别是10ppm-1500ppm,更特别是50ppm-500ppm,并且所述固体残余物中残余油的重量浓度小于或等于5%,特别为0.1%-3%,更特别为0.3%-2%。

[0100] 有利地,通过使多酚的重量浓度在这些值的范围内,可以减少甚至避免衍生自这些固体残余物的面粉、蛋白质分离物和蛋白质浓缩物中的感官问题(如出现深色和/或苦味)。

[0101] 此外,对于一种相同的生物底物,通过本发明的用于生产固体残余物的方法产生的固体残余物有利地具有比通过使用己烷的常规方法或使用无水2-甲基四氢呋喃的方法产生的固体残余物更低的残余油的重量浓度。

[0102] 就本发明而言,包含在固体残余物中的“残余油”是通过标准NF EN ISO 734:2016年2月中所述的方法萃取的油。

[0103] 回收固体残余物的步骤e)使得可以将液体级分与固体残余物分离。典型地,该步骤e)可以通过过滤进行。

[0104] 固体残余物可包含根据本发明方法的溶剂,特别是2-甲基四氢呋喃。因此,固体残余物可以在步骤e)之后经历去溶剂化的步骤f),以一方面回收溶剂并且另一方面回收去溶剂化的固体残余物。

[0105] 因此,本发明的另一个实施方案是用于生产去溶剂化的固体残余物的方法,包括将在根据本发明的用于生产固体残余物的方法的步骤e)中回收的固体残余物去溶剂化的步骤f),以一方面回收溶剂并且另一方面回收去溶剂化的固体残余物。

[0106] 根据一个实施方案,去溶剂化步骤f)可以通过加热固体残余物然后将蒸气注入经加热的固体残余物中,任选伴随真空处理来进行。

[0107] 例如,蒸气可以是根据本发明的溶剂的蒸气、根据本发明的溶剂的过热蒸气、无水2-甲基四氢呋喃的蒸气、无水2-甲基四氢呋喃的过热蒸气、蒸汽、过热蒸汽及其混合物,特别是根据本发明的溶剂的过热蒸气或无水2-甲基四氢呋喃的过热蒸气,更特别是根据本发明的溶剂的过热蒸气。

[0108] 通常,去溶剂化步骤降低了固体残余物中存在的2-甲基四氢呋喃的重量浓度。因此,去溶剂化的固体残余物包含2-甲基四氢呋喃并且2-甲基四氢呋喃的重量浓度通常可以低于1000ppm,特别是10ppm-500ppm,非常特别是100ppm-300ppm。

[0109] 典型地,去溶剂化的固体残余物中残余油的重量浓度小于或等于5%,特别是0.1%-3%,更特别是0.3%-2%。

[0110] 根据一个实施方案,固体残余物可以在去溶剂化步骤f)之前进行预处理步骤,例如额外的润湿以调节固体残余物的水含量。有利地,该额外的润湿步骤可以促进固体残余物的去溶剂化。本领域技术人员将能够根据固体残余物的所需水含量来调整额外的润湿步骤。

[0111] 然后,可以将去溶剂化的固体残余物转化为旨在例如用作动物饲料或用于人类营养品的副产物。

[0112] 因此,本发明的另一个实施方案是用于生产副产物的方法,包括转化在本发明的用于生产去溶剂化的固体残余物的方法的步骤f)中回收的去溶剂化的固体残余物以生产

副产物的步骤。

[0113] 有利地,通过根据本发明的用于生产副产物的方法生产的副产物特别适合于饲喂动物,特别是牛。实际上,它是脱脂的,因为它从固体残余物中获得,并且不会破坏动物(特别是牛)的消化。此外,该副产物比通过使用己烷的常规方法获得的副产物更安全,因为与2-甲基四氢呋喃相反,己烷具有神经毒性,并且由于生殖毒性而被分类为2类。

[0114] 根据一个实施方案,副产物可以选自面粉、蛋白质浓缩物、蛋白质分离物、组织化蛋白质(textured protein)及其混合物。

[0115] 在本发明的意义上,“面粉”是指由研磨、碾磨或粉碎固体残余物以由其获得粉末而得到的副产物。

[0116] 在本发明的意义上,“蛋白质浓缩物”是指通过固-液萃取处理固体残余物以去除糖和抗营养因子,从而获得含有约60%-70%蛋白质的固体级分而得到的副产物。

[0117] 在本发明的意义上,“蛋白质分离物”是指经由一系列步骤处理水性介质中的固体残余物以获得包含约90%蛋白质的固体级分而得到的副产物。

[0118] 在本发明的意义上,“组织化蛋白质”是指通过挤压处理面粉或蛋白质浓缩物而衍生得到的副产物。

[0119] 根据一个实施方案,转化步骤g)可以选自研磨步骤、固液萃取步骤、溶解蛋白质的步骤、沉淀蛋白质的步骤、离心步骤、挤出步骤、蛋白质修饰步骤、蛋白质功能化步骤或其混合物。

[0120] 本领域技术人员将能够根据他希望获得的副产物来选择和调整转化步骤g)。

[0121] 例如,为了生产面粉,转化步骤g)可以是研磨步骤。

[0122] 例如,为了生产蛋白质浓缩物,转化步骤g)可以是使用水-醇混合物的固液萃取步骤。

[0123] 例如,为了产生蛋白质分离物,转化步骤g)可以是在特定pH值下溶解和沉淀蛋白质的连续步骤,以选择性地去除初始存在于固体残余物中的糖和纤维。

[0124] 例如,为了产生组织化蛋白质,转化步骤g)可以是从面粉或蛋白质浓缩物开始的挤出步骤。

[0125] 转化步骤g)可以降低2-甲基四氢呋喃的重量浓度。因此,副产物包含2-甲基四氢呋喃并且2-甲基四氢呋喃的重量浓度低于1000ppm,特别是低于500ppm,非常特别是0.5ppm-50ppm。

[0126] 副产物中2-甲基四氢呋喃的重量浓度可取决于副产物。

[0127] 例如,面粉中2-甲基四氢呋喃的重量浓度可以低于1000ppm,特别是低于500ppm,非常特别是5ppm-50ppm。

[0128] 蛋白质浓缩物、蛋白质分离物或组织化蛋白质中2-甲基四氢呋喃的重量浓度典型地可以低于30ppm,特别是0.5ppm-20ppm,非常特别是8ppm-12ppm。

[0129] 典型地,副产物中残余油的重量浓度小于或等于5%,特别是0.1%-3%,更特别是0.3%-2%。

[0130] 根据一个实施方案,根据本发明的方法还可以包括将在去溶剂化步骤f)中回收的全部或部分溶剂再循环至萃取步骤a)的步骤h)。

[0131] 有利地,再循环在去溶剂化步骤f)中回收的溶剂使得可以降低根据本发明的方法

的原料的经济成本,并因此改进其工业可行性。

[0132] 根据第一变型,在去溶剂化步骤f)结束时回收的全部或部分溶剂在再循环步骤h)之前进行降低水的重量百分比的步骤h')。当在去溶剂化步骤f)结束时回收的溶剂中水的重量百分比大于20%,特别是大于15%,非常特别是大于6%时,该第一变型是特别有利的。

[0133] 根据第二变型,在去溶剂化步骤f)结束时回收的全部或部分溶剂在再循环步骤h)中直接再循环至萃取步骤a)。因此,在该第二变型中,所述方法在去溶剂化步骤f)和再循环步骤h)之间不包括降低水的重量百分比的步骤h')。当在去溶剂化步骤f)结束时回收的溶剂中水的重量百分比为0.3%-20%,特别是1%-15%,更特别是4%-6%时,该第二变型是特别有利的。

[0134] 降低水的重量百分比的步骤h')在与降低水的重量百分比的步骤d')相同的条件下进行。

[0135] 根据一个具体实施方案,可以混合步骤c)和f)中回收的全部或部分溶剂,并且可以在再循环步骤i)中将一些或全部混合物再循环到萃取步骤a)。

[0136] 根据第一变型,可以混合在步骤c)和f)中回收的全部或部分溶剂,并且一些或全部混合物可以经历降低水的重量百分比的步骤i'),然后在再循环步骤i)中被再循环至萃取步骤a)。

[0137] 根据第二变型,可以混合在步骤c)和f)中回收的全部或部分溶剂,并且可以将一些或全部混合物在再循环步骤i)中直接再循环至萃取步骤a)。因此,在该第二变型中,所述方法在步骤c)和f)与步骤i)之间不包括降低水的重量百分比的步骤i')。

[0138] 以与降低水的重量百分比的步骤d')相同的条件进行降低水的重量百分比的步骤i')。

[0139] 根据一个非常具体的实施方案,根据本发明的用于生产粗制油的方法包括以下步骤:

[0140] a) 用溶剂固/液萃取生物底物以一方面获得包含粗制油和溶剂的液体级分并且另一方面获得固体残余物,

[0141] b) 回收包含粗制油和溶剂的液体级分,

[0142] c) 通过蒸汽蒸馏将粗制油和溶剂与液体级分分离,以一方面回收粗制油并且另一方面回收溶剂,和

[0143] d) 在通过冷凝然后通过倾析降低步骤c)结束时回收的全部或部分溶剂中水的重量百分比的步骤d')之后将步骤c)中回收的全部或部分溶剂再循环至步骤a),并且:

[0144] - 缩合后溶剂中水的重量百分比为1%-25%,特别是5%-20%,更特别是10%-12%,和

[0145] - 倾析后溶剂中水的重量百分比为0.3%-20%,特别是1%-15%,更特别是4%-6%。

[0146] 根据一个非常具体的实施方案,根据本发明的用于生产去溶剂化的固体残余物的方法包括以下步骤:

[0147] a) 用溶剂固/液萃取生物底物以一方面获得包含粗制油和溶剂的液体级分并且另一方面获得固体残余物,

[0148] b) 分离液体级分和固体残余物,

[0149] e) 回收固体残余物,

[0150] f) 将步骤e) 中回收的固体残余物去溶剂化以一方面获得溶剂并且另一方面获得去溶剂化残余物,

[0151] h) 将在步骤f) 中回收的全部或部分溶剂再循环至步骤a)。

[0152] 根据一个非常具体的实施方案,根据本发明的用于生产副产物的方法包括以下步骤:

[0153] a) 用溶剂固/液萃取生物底物以一方面获得包含粗制油和溶剂的液体级分并且另一方面获得固体残余物,

[0154] b) 分离液体级分和固体残余物,

[0155] e) 回收固体残余物,

[0156] f) 将步骤e) 中回收的固体残余物去溶剂化以一方面获得溶剂并且另一方面获得去溶剂化的固体残余物,

[0157] g) 转化步骤f) 中回收的去溶剂化的固体残余物以生产副产物,和

[0158] h) 将在步骤f) 中回收的全部或部分溶剂再循环至步骤a)。

[0159] 如上所述,根据本发明的用于生产粗制油的方法使得可以生产有利地富含多酚的粗制油并且其可以包含2-甲基四氢呋喃。

[0160] 因此,本发明还涉及衍生自生物底物的富含多酚的粗制油,所述粗制油包含一种或多种多酚,2-甲基四氢呋喃,并且其特征在于多酚的重量浓度大于或等于100ppm,特别地,所述粗制油可通过根据本发明的用于生产粗制油的方法获得。

[0161] 在本发明的意义上,“富含多酚的粗制油”是指包含一种或多种多酚的粗制油,并且其多酚的重量浓度大于或等于100ppm,特别是320ppm-2000ppm,更特别是350ppm-1500ppm,甚至更特别是400ppm-1200ppm。

[0162] 典型地,粗制油中2-甲基四氢呋喃的重量浓度可以为0.5ppm-500ppm,特别是50ppm-300ppm。

[0163] 粗制油还可以包含生育酚。

[0164] 粗制油中生育酚的重量浓度可以大于或等于350ppm,特别是825ppm-10000ppm,更特别是1500ppm-5000ppm,甚至更特别是2000ppm-3000ppm。对于一种相同的生物底物,生育酚的该重量浓度大于在使用己烷或无水2-甲基四氢呋喃的方法生产的粗制油中生育酚的重量浓度。

[0165] 根据一个非常具体的实施方案,粗制油中生育酚的重量浓度可以大于或等于350ppm,特别是825ppm-10000ppm,更特别是1500ppm-5000ppm,甚至更特别是2000ppm-3000ppm,例外是从生物底物生产的粗制油是菜籽油,其生育酚的重量浓度可能为825ppm-10000ppm,更特别是1500ppm-5000ppm,甚至更特别是2000ppm-3000ppm。

[0166] 如上所述,生物底物与根据本发明的用于生产粗制油的方法有关。

[0167] 由于粗制油富含多酚并且可以包含生育酚,因此其可以有利地有益于健康。有利地,粗制油可以例如适合用于食品、化妆品用途、制药用途和/或工业用途。

[0168] 因此,本发明涉及该粗制油在制备组合物(如食品组合物、化妆品组合物和药物组合物)中的用途。

[0169] 如上所解释,根据本发明的一个实施方案的用于生产精制油的方法有利地使得可

以使得该精制油可以具有有益的健康作用的方式生产包含生育酚的精制油。

[0170] 因此,本发明涉及衍生自包含生育酚的生物底物的精制油,该精制油中生育酚的重量浓度大于或等于500ppm,特别是所述精制油可通过用于生产根据本发明的一个实施方案的精制油的方法获得。

[0171] 典型地,在精制油中生育酚的重量浓度可以大于或等于350ppm,特别是825ppm-10000ppm,更特别是1500ppm-5000ppm,甚至更特别是2000ppm-3000ppm。对于一种相同的生物底物,生育酚的该重量浓度大于在使用己烷或无水2-甲基四氢呋喃的方法生产的精制油中生育酚的重量浓度。

[0172] 根据一个非常具体的实施方案,精制油中生育酚的重量浓度可以大于或等于350ppm,特别是825ppm-10000ppm,更特别是1500ppm-5000ppm,甚至更特别是2000ppm-3000ppm,例外是从生物底物中生产的精制油是菜籽油,其生育酚的重量浓度可能为825ppm-10000ppm,更特别是1500ppm-5000ppm,甚至更特别是2000ppm-3000ppm。

[0173] 本发明的精制油还可包含2-甲基四氢呋喃。该精制油比通过使用己烷的常规方法生产的精制油更安全,因为与2-甲基四氢呋喃相反,己烷具有神经毒性并且由于生殖毒性而分类为2类。

[0174] 根据一个实施方案,精制油中2-甲基四氢呋喃的重量浓度可以小于或等于5ppm,特别是0.01ppm-3ppm,更特别是0.1ppm-1ppm。

[0175] 2-甲基四氢呋喃的重量浓度高于5ppm的精制油具有降低的感官特性。因此,根据本发明的精制油有利地具有令人满意的感官特性。

[0176] 如上所述,生物底物与根据本发明的用于生产粗制油的方法有关。

[0177] 包含生育酚的精制油可以有利地有益于健康。有利地,精制油可以适合例如用于食品、化妆品用途或制药用途。

[0178] 因此,本发明涉及该精制油在制备组合物(例如食品组合物、化妆品组合物和药物组合物)中的用途。

[0179] 根据本发明的一个实施方案的用于生产精制油的方法还使得可以生产包含多酚的卵磷脂和/或馏出物。

[0180] 因此,本发明涉及衍生自包含多酚的生物底物的卵磷脂,特别地,所述卵磷脂可通过根据本发明一个实施方案的用于生产精制油的方法获得。

[0181] 如上所述,生物底物与根据本发明的生产粗制油的方法有关。

[0182] 有利地,卵磷脂包含多酚。因此,它们对健康有益。

[0183] 这些卵磷脂可以特别地用作乳化剂。

[0184] 因此,本发明涉及这些卵磷脂作为乳化剂的用途。

[0185] 本发明涉及衍生自包含多酚的生物底物的馏出物,特别地,所述馏出物可通过根据本发明的一个实施方案的用于生产精制油的方法获得。

[0186] 如上所述,生物底物与根据本发明的生产粗制油的方法有关。

[0187] 例如,馏出物可以用于药物、营养品或化妆品组合物中。它也可以用作食品补充剂。

[0188] 因此,本发明涉及该馏出物在制备组合物(如药物组合物、营养品组合物或化妆品组合物)中的用途。本发明涉及该馏出物作为食品补充剂的用途。

[0189] 如上所解释,根据本发明的一个实施方案的用于生产固体残余物的方法有利地使得可以生产耗尽了多酚并且包含低重量浓度残余油的固体残余物。

[0190] 因此,本发明的一个实施方案是衍生自包含多酚和残余油的生物底物的固体残余物,其多酚的重量浓度小于或等于3000ppm,特别是10-1500ppm,更特别是50-500ppm,并且其残余油的重量浓度小于或等于5%,特别是0.1-3%,更特别是0.3%-2%,特别是所述固体残余物可以通过根据本发明的一个实施方案的用于生产固体残余物的方法获得。

[0191] 有利地,通过使多酚的重量浓度在这些值的范围内,可以减少甚至避免衍生自这些固体残余物的面粉、蛋白质分离物和蛋白质浓缩物中的感官问题(如出现深色和/或苦味)。

[0192] 如上所述,生物底物与根据本发明的用于生产粗制油的方法有关。

[0193] 如上所定义,包含在固体残余物中的残余油与用于生产固体残余物的方法有关。

[0194] 根据一个实施方案,固体残余物还可包含2-甲基四氢呋喃。

[0195] 根据一个实施方案,固体残余物不包含己烷。

[0196] 然后,可以将固体残余物转化为旨在例如用作动物饲料或用于人类营养品的副产物。

[0197] 本发明还涉及该固体残余物在制备用于动物或人的食物组合物中的用途。

[0198] 有利地,可以通过上述用于生产去溶剂化的固体残余物的方法生产去溶剂化的固体残余物。

[0199] 因此,本发明的一个实施方案是衍生自包含2-甲基四氢呋喃的生物底物的去溶剂化的固体残余物,其2-甲基四氢呋喃的重量浓度低于1000ppm,特别是10ppm-500ppm,非常特别地是100ppm-300ppm,特别是所述去溶剂化的固体残余物可通过根据本发明一个实施方案的用于生产去溶剂化的固体残余物的方法获得。

[0200] 典型地,去溶剂化的固体残余物中残余油的重量浓度小于或等于5%,特别是0.1%-3%,更特别是0.3%-2%。

[0201] 根据一个实施方案,去溶剂化的固体残余物不包含己烷。

[0202] 如上所述,生物底物与根据本发明的用于生产粗制油的方法有关。

[0203] 然后,可以将去溶剂化的固体残余物转化为旨在例如用作动物饲料或用于人类营养品的副产物。

[0204] 本发明还涉及该去溶剂化的固体残余物在制备用于动物或人的食物组合物中的用途。

[0205] 有利地,也可以通过上述用于生产副产物的方法生产特别适合于营养品,特别是动物营养品的副产物。

[0206] 因此,本发明还涉及衍生自包含2-甲基四氢呋喃的生物底物的副产物,其2-甲基四氢呋喃的重量浓度低于1000ppm,特别是低于500ppm,非常特别地是0.5ppm-50ppm,特别是所述副产物可通过根据本发明一个实施方案的用于生产副产物的方法获得。

[0207] 根据一个实施方案,副产物可以选自面粉、蛋白质浓缩物、蛋白质分离物、组织化蛋白质及其混合物。

[0208] 副产物中2-甲基四氢呋喃的重量浓度可取决于副产物。

[0209] 例如,面粉中2-甲基四氢呋喃的重量浓度可以低于1000ppm,特别是低于500ppm,

非常特别地为5ppm-50ppm。

[0210] 典型地,在蛋白质浓缩物、蛋白质分离物、或组织化蛋白质中2-甲基四氢呋喃的重量浓度可以低于30ppm,特别是5ppm-20ppm,非常特别是8ppm-12ppm。

[0211] 典型地,副产物中残余油的重量浓度小于或等于5%,特别是0.15-3%,更特别是0.3%-2%。

[0212] 根据一个实施方案,副产物不包含己烷。

[0213] 如上所述,生物底物与根据本发明的用于生产粗制油的方法有关。

[0214] 由于副产物特别适合营养品,特别是动物营养品,因此本发明还涉及该副产物在制备食品组合物、特别是用于动物的食品组合物中的用途。

[0215] 典型地,由Slinkard和Singleton在工作“Total Phenol Analysis:Automation and Comparison with Manual Methods”中描述的所谓的“Folin Ciocalteu”方法测定粗制油、固体残余物、卵磷脂和馏出物中多酚的重量浓度,所述工作出现于综述“American Journal of Enology and Viticulture 28, No.1(1 January 1977):49-55”中。本领域技术人员了解如何使该方法适应待分析样品并将其应用于96孔酶标仪(FLUOstar Omega, BMG LABTECH, France)。

[0216] 典型地,根据标准NF EN ISO 9936:2016年6月测定粗制油和精制油中生育酚的重量浓度。

[0217] 使用称为“GC顶空”的技术(从顶空进样的气相色谱法)的常规分析化学方法测量粗制油、精制油、固体残余物、去溶剂化的固体残余物、面粉,组织化蛋白质、蛋白质浓缩物和蛋白质分离物中的2-甲基四氢呋喃的重量浓度。本领域技术人员已知该分析技术适用于分析油性基质和固体基质中所含的挥发性化合物。操作条件取决于样品,并且本领域技术人员将能够使它们适应该样品。

[0218] 例如,对于蛋白质分离物,操作条件如下:在专门为“顶空”技术设计的20mL瓶(23x 77mm)中称量 $0.50 \pm 0.01$ g待分析样品,然后将7.0mL超纯水和1.0mL DMF(N,N-二甲基甲酰胺)添加到瓶中。然后,用配备有合适隔膜的塞子密封瓶子。然后,在分析之前将瓶剧烈振荡30秒。取样并注入顶空步骤的操作条件如下:仪器=顶空模块7697A;解吸=100°C下20分钟;传输线温度=160°C;注射回路温度=130°C;注射量=1 $\mu$ L;氦气压力=12PSI。色谱分离步骤的操作条件如下:仪器=GC 7890A(Agilent);色谱柱=DB624-60 m-320 $\mu$ m-1.8 $\mu$ m;衬管=Agilent 5190-6168(UltraInert,无缝,笔直,2mm id);注射器温度=250°C;载气的性质和流速=He,1.3mL/min;炉温度曲线=60°C(3分钟)-以5°C/min的速度升至70°C-以10°C/min的速度升至220°C-220°C(2分钟)。检测步骤的操作条件如下:检测器类型=质谱仪(MS);电离=EI、SIM模式(离子56、71和86Da)用于鉴定并且总离子流用于定量;源温度=230°C;四极杆的温度=150°C。所有使用的试剂、溶剂和材料均为适当的分析级。

[0219] 使用在2-甲基四氢呋喃的合适的重量浓度范围内构建的校准曲线测定分析的蛋白质分离物样品中2-甲基四氢呋喃的重量浓度。

[0220] 对于固体残余物,操作条件如下:首先将固体残余物在配备有0.2mm筛的ZM 200离心研磨机(Retsch GmbH)中研磨。然后,在专门为“顶空”技术设计的20mL瓶(23x 77毫米)中称量 $0.5 \pm 0.01$ g待分析的磨碎样品。然后,在用配备有隔膜的塞子密封之前,将精确的2.0mL水添加到瓶中。在分析之前,将瓶静置至少5分钟。取样并注入顶空步骤的操作条件如

下:仪器=“Turbomatrix HS40”(Perkin Elmer);解吸=80℃下60分钟;传输线温度=120℃;针温度=110℃;注射量=0.2mL;氢气压力=20PSI。色谱分离步骤的操作条件如下:仪器=Clarus 500(Perkin Elmer)。色谱柱=DB1-30 m-0.32mm-3.0μm;注射器温度=110℃;炉温=40℃(7分钟,等温)。检测步骤的操作条件如下:检测器类型=火焰电离检测器(FID);检测器温度=250℃;氢气压力=20PSI。所有使用的试剂、溶剂和材料均为适当的分析级。

[0221] 预先绘制的校准直线使得可以根据下式确定所分析的固体残余物样品中2-甲基四氢呋喃的重量浓度: $C_i = k_i * A_i$ ,其中 $C_i$ 是2-甲基四氢呋喃的重量浓度, $A_i$ 是对应于2-甲基四氢呋喃的峰面积,以及 $k_i$ 是2-甲基四氢呋喃的校准直线的斜率。

[0222] 根据标准NF EN ISO 734:2016年2月测定固体残渣中残余油的重量浓度。

### 具体实施方式

[0223] 在以下给出的实施例中,用于测定粗制油中多酚的重量浓度的方法是由Slinkard和Singleton在工作“Total Phenol Analysis:Automation and Comparison with Manual Methods”中描述的所谓的“Folin Ciocalteu”方法,所述工作出现于综述“American Journal of Enology and Viticulture 28, No.1(1January 1977):49-55”中,其中进行了以下描述的修改以在96孔酶标仪(FLUOstar Omega, BMG LABTECH, France)上使用。

[0224] 所有使用的试剂和溶剂均为适当的分析级。

[0225] 预先通过以下方法萃取粗制油中包含的多酚:将1g油稀释在1mL己烷中,然后用3mL甲醇/水混合物(60体积%/40体积%)3次连续萃取来萃取溶液。每次萃取后,搅拌2个相,然后通过离心分离(10 000rev.min<sup>-1</sup>/10min/20℃),并收集液体水-醇相(不收集任何可能形成的沉积物、沉淀物或固体颗粒)。收集3个水-醇相,然后用1mL己烷洗涤。通过离心分离各相,然后将水-醇相转移至10mL量瓶中,并用甲醇/水混合物(60体积%/40体积%)将体积补足至定位刻线。

[0226] 用微量移液管将20μL该溶液置于微孔板的孔中,向其中加入80μL 75g/L的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(无水,Acros Organics)水性溶液。在其他7个孔中重复相同的混合,即对于1份所分析的粗制油样品,总共8个孔。然后,通过酶标仪的自动注射器将100μL预先在蒸馏水中稀释为1/10(v/v)的Folin-Ciocalteu试剂(Panreac AppliChem, ref.251567.1609)添加到每个孔中。在黑暗中于设备中搅拌1h后,在25℃下,通过酶标仪的紫外可见检测器在750nm下读取每个孔的吸光度。同时,根据为样品定义的相同分析规程,使用浓度为0-100mg/L的8种没食子酸(Sigma-Aldrich)水溶液绘制校准曲线,除了将包含相和甲醇/水混合物的溶液替换为8种没食子酸水溶液之一。

[0227] 其次,为了去除油中存在的可能与Folin-Ciocalteu试剂反应的非多酚化合物(还原糖、蛋白质等),用0.1N HCl溶液将5mL之前从粗制油获得的多酚溶液酸化至pH=3.5。然后,将5mL蒸馏水和1g聚乙烯基聚吡咯烷酮(PVPP,粒径≈110μm, Sigma-Aldrich)添加到该混合物中以捕获多酚。在25℃下将混合物机械搅拌10分钟,然后在20℃下以10 000rev.min<sup>-1</sup>离心10分钟。然后取上清液,然后使用过滤针(0.25μm)过滤,然后根据与未用PVPP处理的溶液相同的方案进行分析。

[0228] 用PVPP处理的溶液的吸光度值将用作“空白值”;它将从之前获得的值中减去。

[0229] 从其中减去了非多酚化合物的贡献的如此获得的吸光度值(其是8个孔的吸光度测量的平均值),用于根据校准直线方程式计算样品中多酚的重量浓度。考虑到初始用于分析的油的重量,样品中多酚的重量浓度以 $\mu\text{g}$ 没食子酸(缩写为EAG)/g粗制油表示,或以等效方式以ppm表示。

[0230] 在以下给出的实施例中,用于测定粗制油和精制油中生育酚的重量浓度的方法是标准NF EN ISO 9936:2016年6月。

[0231] 在以下给出的实施例中,根据下述条件使用称为“GC-顶空”的常规分析化学技术(从顶空进样的气相色谱法)应用测定精制油中2-甲基四氢呋喃的重量浓度的方法。本领域技术人员已知该分析技术适用于分析油性基质中包含的挥发性化合物。

[0232] 所有使用的试剂、溶剂和材料均为适当的分析级。首先,在专门为“顶空”技术设计的20mL瓶(23x 77毫米)中称量 $5 \pm 0.01\text{g}$ 待分析的精制油。然后,将精确的 $15\mu\text{L}$ 标准溶液(辛烷中40%v/v的庚烷)加入20mL瓶中,然后用配备有隔膜的内塞子密封。分析前,将20mL瓶剧烈搅拌(涡旋)5分钟。取样并注入顶空步骤的操作条件如下:仪器=“Turbomatrix HS40”(Perkin Elmer);解吸= $80^\circ\text{C}$ 下60分钟;传输线温度= $120^\circ\text{C}$ ;针温度= $110^\circ\text{C}$ ;注射量= $0.2\text{mL}$ ;氢气压力= $20\text{PSI}$ 。色谱分离步骤的操作条件如下:仪器=Clarus500(Perkin Elmer)。色谱柱=DB1-30 m- $0.32\text{mm}$ - $3.0\mu\text{m}$ ;注射器温度= $150^\circ\text{C}$ ;炉温= $40^\circ\text{C}$ (3分钟),然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度上升到 $110^\circ\text{C}$ (0分钟)。检测步骤的操作条件如下:检测器类型=火焰电离检测器(FID);检测器温度= $250^\circ\text{C}$ ;氢气压力= $11\text{PSI}$ 。

[0233] 根据下式测定所分析的精制油样品中2-甲基四氢呋喃的重量浓度: $C_{\text{MeOx}} = a * (A_{\text{MeOx}}/A_{\text{庚烷}})$ ,其中 $C_{\text{MeOx}}$ 是2-甲基四氢呋喃的重量浓度, $A_{\text{MeOx}}$ 是对应于2-甲基四氢呋喃的峰面积, $A_{\text{庚烷}}$ 是对应于庚烷的峰面积(内标)，“a”是之前建立的2-甲基四氢呋喃的校准直线的斜率。

[0234] 根据分析化学的经典原理,通过将已知量的含有2-甲基四氢呋喃和庚烷的溶液添加到不含2-甲基四氢呋喃的精制油中,从而获得按重量计 $0.51$ 、 $1.02$ 、 $2.05$ 、 $5.12$ 和 $10.25\mu\text{g}/\text{g}$ 的重量浓度来绘制校准曲线。

[0235] 实施例1:根据本发明:溶剂包含2-甲基四氢呋喃和水

[0236] 实施例1-1:底物是大豆

[0237] 使用Soxhlet型自动萃取系统(Extraction System B-811,Büchi)从去皮大豆萃取粗制大豆油(供应商:OLEAD,品种:ES PALLADOR,收获:法国,2017年,水含量: $8.5\% \pm 0.3$ )。所用的溶剂是每100g溶剂含4.5g蒸馏水的2-甲基四氢呋喃(用BHT稳定,Sigma Aldrich)的混合物。

[0238] 使用切割研磨机将约50g大豆磨碎,以获得小于1毫米的颗粒。

[0239] 称取约30g获得的粉末并置于适合该设备(Büchi)的玻璃萃取筒中。然后,根据仪器用户手册中给出的说明将筒放入Soxhlet腔中并固定。

[0240] 然后,将170mL溶剂放入为此目的提供的250mL接收烧杯中。然后,将设备设置为根据“标准Soxhlet”模式操作,无需冲洗或脱水,其循环次数固定为20并且加热功率固定为10。

[0241] 最后,将水平检测器置于蔬菜底物“高”水平上方约1厘米处,并向冷凝器供应冷水( $8^\circ\text{C}$ )。

[0242] 然后,通过集成的加热板将溶剂煮沸。在20个循环结束时,将所有包含萃取油的溶剂都收集在接收烧杯中,而固体残余物留在萃取筒内。

[0243] 将包含萃取油的溶剂在室温下冷却约20分钟,然后转移到250mL烧瓶中。然后,使用旋转蒸发仪在减压下蒸发溶剂(150rev/min;50℃;180mbar,然后1mbar完成)。

[0244] 称重由此获得的粗制油,然后在轻氮气流下冷却10分钟,然后转移到密封管中,然后在-20℃下保存在冰箱中直至分析。

[0245] 表1列出了粗制油中多酚的重量浓度。

[0246] 实施例1-2:底物是油菜籽

[0247] 操作方案与实施例1-1相同,除了初始底物是完整油菜籽(供应商:OLEAD;出处:吉伦特省(法国);收获:2016;水含量:5.2%±0.15)并且所用的Soxhlet萃取筒由纤维素而不是玻璃制成。

[0248] 表1列出了粗制油中多酚的重量浓度。

[0249] 实施例1-3:底物是玉米籽

[0250] 操作方案与实施例1-1相同,除了初始底物是玉米籽(供应商:Avignon University;出处:法国;水含量:7.25%),所用的Soxhlet萃取筒由纤维素而不是玻璃制成,固定传感器的水平,以使萃取室的体积为约175mL,将萃取时间固定为1h,而无需设置循环次数,并且将加热功率固定为12。

[0251] 表1列出了粗制油中多酚的重量浓度。

[0252] 实施例1-4:底物是棉籽

[0253] 操作方案与实施例1-3相同,除了初始底物是棉籽(供应商:Avignon University;出处:法国;水含量:7.99%),并且将棉籽预先磨碎并过筛,以便仅回收籽粒而不是棉纤维。

[0254] 表1列出了粗制油中多酚的重量浓度。

[0255] 对比例2:溶剂为己烷或无水2-甲基四氢呋喃

[0256] 对比例2-1:己烷

[0257] 操作方案和生物底物与实施例1-1和1-4相同,除了溶剂是己烷。

[0258] 表1列出了多酚的重量浓度。

[0259] 对比例2-2:无水2-甲基四氢呋喃

[0260] 操作方案和生物底物与实施例1-1和1-4相同,除了溶剂是无水2-甲基四氢呋喃。

[0261] 表1列出了多酚的重量浓度。

[0262] 表1中的结果表明,使用包含2-甲基四氢呋喃和水的溶剂的根据本发明的方法可以生产比用己烷(参考溶剂)和用无水2-甲基四氢呋喃获得的油更富含多酚的油。

[0263] 表1

生物底物	总多酚 ( $\mu\text{g}$ 没食子酸/g 粗制油)		
	2-甲基四氢呋喃+ 水	无水 2-甲基四氢 呋喃	己烷
[0264] 大豆	1138	309	25
油菜	386	128	13
玉米	516	303	10
棉籽	394	195	52

[0265] 实施例3:溶剂中水的重量浓度的影响

[0266] 在该实施例中,从三种不同的生物底物开始用包含2-甲基四氢呋喃(用BHT稳定, Sigma Aldrich)和蒸馏水的不同溶剂通过固/液萃取获得粗制油,各溶剂中水的重量百分比为1%、4.5%、10%或20%。

[0267] 三种生物底物是:

[0268] -大豆(供应商:OLEAD,品种:ES PALLADOR,收获:法国,2017;水含量:8.5% $\pm$ 0.3),

[0269] -油菜籽(供应商:OLEAD;出处:吉伦特省(法国);收获:2016;水含量:5.2% $\pm$ 0.15),和

[0270] -向日葵籽(出处:西班牙;供应商:L'île auxépices;批次LPR22-1017;水含量:2.54% $\pm$ 0.12)。

[0271] 从这三种油质种子中萃取的食用油,除棕榈油外,是世界上产量最高的。

[0272] 在该实施例3中,通过称为回流浸软的萃取方法进行固/液萃取,因为该方法比“ Soxhlet”萃取法更适合于两相溶剂。

[0273] 实施例3-1:根据本发明:底物是大豆

[0274] 在该实施例3-1中,生物底物是大豆。

[0275] 使用切割研磨机将约50g去皮大豆磨碎以获得小于1mm的颗粒。称取30g获得的粉末并置于装有冷凝器的250mL玻璃烧瓶中,以便能够在回流下进行萃取。

[0276] 然后,将170mL各溶剂引入烧瓶中,然后使用烧瓶加热器回流烧瓶中的内容物。

[0277] 从回流的第一迹象开始将萃取时间固定为2h。2h结束时,关闭加热并将混合物在室温下冷却20分钟。

[0278] 接着,将烧瓶中的内容物在棉床上过滤,以便从一侧分离含油的溶剂的固体残余物,并收集到新的250mL烧瓶中。然后,使用旋转蒸发仪在减压下蒸发溶剂(150rev/min;50 $^{\circ}$ C;180mbar,然后1mbar完成)。称重由此获得的粗制油,然后通过轻氮气流10分钟去除痕量残余溶剂。将油转移到密封管中,然后在-20 $^{\circ}$ C下保存在冰箱中直至分析。

[0279] 对于每种实施例溶剂,表2列出了多酚的重量浓度。

[0280] 实施例3-2:根据本发明:底物是油菜籽

[0281] 根据本发明的该实施例3-2的过程与根据本发明的实施例3-1相同,除了底物是油

菜籽。

[0282] 对于每种实施例溶剂,表3列出了多酚的重量浓度。

[0283] 实施例3-3:根据本发明:底物是向日葵籽

[0284] 据本发明的该实施例3-3的过程与根据本发明的实施例3-1相同,除了底物是向日葵籽。

[0285] 对于每种实施例溶剂,表4列出了多酚的重量浓度。

[0286] 对比例3-4:己烷

[0287] 操作方案和生物底物与实施例3-1至3-3相同,除了溶剂是己烷。

[0288] 对于每种生物底物,表2、表3和表4列出了多酚的重量浓度。

[0289] 对比例3-5:无水2-甲基四氢呋喃

[0290] 操作方案和生物底物与实施例3-1至3-3相同,除了溶剂是无水2-甲基四氢呋喃。

[0291] 对于每种生物底物,表2、表3和表4列出了多酚的重量浓度。

[0292] 表2

[0293] 底物是大豆

[0294] MeTHF表示2-甲基四氢呋喃

溶剂	多酚的重量浓度 (ppm)
己烷 (对比)	58
无水 MeTHF (对比)	266
MeTHF + 1% H <sub>2</sub> O (根据本发明)	396
[0295] MeTHF + 4.5% H <sub>2</sub> O (根据本发明)	699
MeTHF + 10% H <sub>2</sub> O (根据本发明)	813
MeTHF + 20% H <sub>2</sub> O (根据本发明)	787

[0296] 表3

[0297] 底物是油菜籽

[0298] MeTHF表示2-甲基四氢呋喃

	溶剂	多酚的重量浓度 (ppm)
	己烷 (对比)	6
	无水 MeTHF (对比)	58
	MeTHF + 1% H <sub>2</sub> O (根据本发明)	124
[0299]	MeTHF + 4.5% H <sub>2</sub> O (根据本发明)	177
	MeTHF + 10% H <sub>2</sub> O (根据本发明)	240
	MeTHF + 20% H <sub>2</sub> O (根据本发明)	270

[0300] 表4

[0301] 底物是向日葵籽

[0302] MeTHF表示2-甲基四氢呋喃

	溶剂	多酚的重量浓度 (ppm)
	己烷 (对比)	49
	无水 MeTHF (对比)	52
	MeTHF + 1% H <sub>2</sub> O (根据本发明)	140
[0303]	MeTHF + 4.5% H <sub>2</sub> O (根据本发明)	181
	MeTHF + 10% H <sub>2</sub> O (根据本发明)	171
	MeTHF + 20% H <sub>2</sub> O (根据本发明)	84

[0304] 表2-4中的结果表明,使用包含2-甲基四氢呋喃和1%-20%的水的溶剂的根据本发明生产粗制油的方法使得可以生产比用己烷(参考溶剂)和无水2-甲基四氢呋喃获得的油更富含多酚的油。

[0305] 通过称为回流浸软法的萃取法(实施例3和4)获得的多酚的总重量浓度在逻辑上低于通过“ Soxhlet ”萃取法(实施例1和2)获得的那些。实际上,与“ Soxhlet ”萃取法相反,在称为回流浸软法的萃取法中使用的溶剂逐渐浓缩于萃取物中,从而限制了油和多酚的萃

取,与本领域技术人员已知的传质定律一致。

[0306] 实施例4:生产脱脂饼

[0307] 实施例4-1:底物是大豆片并且溶剂包含2-甲基四氢呋喃和4.5%的水。

[0308] 使用自动萃取系统(萃取系统B-811, Büchi)从大豆片(供应商:OLEAD,收获:法国,2017年,水含量:9.96%±0.20%,油含量=19.19%±0.20%,厚度≈1mm)开始进行固/液萃取。所用的溶剂是每100g溶剂含4.5g蒸馏水的2-甲基四氢呋喃(用BHT稳定, Sigma Aldrich)的混合物。

[0309] 称量约15g的大豆片并将其置于适用于该设备(Büchi)的由纤维素制成的萃取筒中。然后,根据设备用户手册中给出的说明,将筒置于萃取室中。设置水平检测器的高度,以使萃取室中的最大溶剂体积等于约220mL。

[0310] 然后,将170mL溶剂置于为此目的提供的250mL接收烧杯中。然后,对设备进行参数设置,以使其在不冲洗或干燥的情况下根据“标准Soxhlet”模式进行操作,其中时间固定为1小时并且加热功率等于12,以确保萃取室的填充-排空循环次数等于每小时7±1。将冷凝器供应自来水,其流率足以确保将要产生的溶剂蒸汽的冷凝。

[0311] 然后,通过集成的加热板使溶剂沸腾。萃取60分钟结束时,将所有包含萃取油的溶剂收集在接收烧杯中,而将脱脂饼保留在筒内。然后,将接收烧杯的内容物转移到合适的烧瓶中,然后根据前述实施例所述的条件将混合物去溶剂化。回收包含脱脂饼的筒,然后将其置于通风干燥器(Biosec型,型号=TauRo)中,在约45°C的温度下运行至少10个小时,无论如何直到不再可察觉溶剂的气味。一旦脱脂,根据标准NF EN ISO 734:2016年2月测定脱脂饼中残余油的重量浓度,并根据对应于称为“Twisselmann”方法的“连续萃取”模式使用自动萃取系统(萃取系统B-811, Büchi)来测定,其中略有修改,因为要使用切割研磨机而不是微型球磨机将待分析的材料精细研磨。

[0312] 用2-甲基四氢呋喃+水萃取后获得的残余油的重量浓度示于表5。

[0313] 实施例4-2:底物是油菜片并且溶剂包含2-甲基四氢呋喃和4.5%的水。

[0314] 根据与实施例4-1相同的方案进行固/液萃取,除了底物是油菜片(供应商:OLEAD,收获:法国,2017,水含量:8.21%±0.13%,油含量=23.03%±0.07%,粒径≤3mm)并且萃取时间为90分钟。

[0315] 用2-甲基四氢呋喃+水萃取后获得的残余油的重量浓度示于表5。

[0316] 实施例4-3:底物是向日葵片并且溶剂包含2-甲基四氢呋喃和4.5%的水。

[0317] 根据与实施例4-1相同的方案进行固/液萃取,除了底物是向日葵片(供应商:OLEAD,收获:法国,2017,水含量:5.38%±0.24%,油含量=30.81%±2.59%,粒径≤10mm)并且萃取时间为90分钟。

[0318] 用2-甲基四氢呋喃+水萃取后获得的残余油的重量浓度示于表5。

[0319] 对比例4-4:己烷

[0320] 操作方案和生物底物与实施例4-1至4-3相同,除了溶剂为己烷并且加热功率固定为9,从而确保萃取室的填充-排空循环次数等于每小时7±1。

[0321] 对于每种生物底物,用己烷萃取后获得的残余油的重量浓度示于表5。

[0322] 对比例4-5:无水2-甲基四氢呋喃

[0323] 操作方案和生物底物与实施例4-1至4-3相同,除了溶剂为无水2-甲基四氢呋喃并

且加热功率固定为12,从而确保萃取室的填充-排空循环次数等于每小时 $7 \pm 1$ 。

[0324] 对于每种生物底物,用无水2-甲基四氢呋喃萃取后获得的残余油的重量浓度示于表5。

[0325] 表5

生物底物	残余油的重量浓度 (g/100 g 干物质)		
	2-甲基四氢呋喃+ 水(根据本发明)	无水 2-甲基四氢呋喃(对比)	己烷(对比)
大豆片	0.44	0.92	1.49
油菜片	0.67	1.08	2.22
向日葵片	1.73	1.82	2.90

[0327] 表5中的结果表明使用包含2-甲基四氢呋喃和4.5%水的溶剂制备根据本发明的固体残余物的方法使得可以生产包含的残余油少于用己烷(参考溶剂)和无水2-甲基四氢呋喃所获得的固体残余物的固体残余物。

[0328] 这是特别有利的,因为它可以限制油的损失,有利于从固体残余物去除残余溶剂,增加固体残余物中蛋白质的浓度,提高其储存稳定性并促进其被动物,特别是牛消化。

[0329] 实施例5:大豆中试

[0330] 实施例5-1:根据本发明:底物是大豆并且溶剂是2-甲基四氢呋喃和水的混合物。

[0331] 粗大豆油的萃取在480L的过滤干燥器(“Guedu”型)中以中试进行。通过常规的脱壳和压片步骤制备大豆(供应商:OLEAD,收获:法国,2017年,水含量:12.2%)以进行萃取,从而降低粒径并增加萃取溶剂的可及性。然后,将约60kg的大豆片放入过滤干燥机中,然后连续3次通过2-甲基四氢呋喃(供应商=Pennakem LLC;未被稳定化)萃取。每次通过时的含水量不同,分别为1.44%、2.85%和然后4.76%。

[0332] 萃取温度平均为 $57 \pm 6^\circ\text{C}$ ,溶剂/固体重量比固定为1.8kg/kg,萃取时间为每次通过15分钟,或总计3x 15分钟。

[0333] 每次通过后,通过过滤收集包含萃取油(称为杂油的混合物)的溶剂,然后通过蒸馏塔(80-85 $^\circ\text{C}$ ,减压下)浓缩,最后在60 $^\circ\text{C}$ 的真空下使用旋转蒸发器(Hei-VAP ADVANTAGE, Heidolph, Germany)去溶剂,直到不存在溶剂的冷凝,然后在90 $^\circ\text{C}$ 保持1小时。然后,将去溶剂化的萃取物离心(4000rpm/4分钟)以去除由2-甲基四氢呋喃和水的混合物萃取的固体级分,但是该固体级分不溶于油性介质。然后,在精制或分析之前将获得的粗制油储存在20 $^\circ\text{C}$ 。

[0334] 一旦提取结束,将固体残余物(脱脂并过滤的薄片)在同一容器(“Guedu”过滤干燥器)中去溶剂。将该容器连接至真空发生器,然后在55 $^\circ\text{C}$ 加热140分钟,其中注入氮气流(14-18L/min)以帮助去溶剂。最后,将固体残余物排出,涂布在板上并暴露于环境空气中1天以去除痕量残余溶剂。

[0335] 然后,使获得的粗制油经历常规的化学精制步骤,该步骤包括在中性pH然后在酸性pH下脱胶的步骤,随后是中和步骤、漂白步骤,然后是脱臭步骤以获得精制油。

[0336] 粗制油中多酚和生育酚的重量浓度,以及精制油中生育酚和2-甲基四氢呋喃的重量浓度示于表6。

[0337] 对比例5-2:底物是大豆并且溶剂是无水2-甲基四氢呋喃。

[0338] 萃取的操作方案与根据本发明的实施例5-1相同,除了以下各点:溶剂为无水2-甲基四氢呋喃(未被稳定化),溶剂/固体比为2.9kg/kg,并且萃取温度为 $53 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

[0339] 粗制油中多酚和生育酚的重量浓度,以及精制油中生育酚和2-甲基四氢呋喃的重量浓度示于表6。

[0340] 对比例5-3:底物是大豆并且溶剂是己烷。

[0341] 萃取的操作方案与根据本发明的实施例5-1相同,除了以下各点:溶剂为己烷(萃取级),溶剂/固体比为2.2kg/kg,并且萃取温度为 $52 \pm 3^\circ\text{C}$ 。

[0342] 粗制油中多酚和生育酚的重量浓度,以及精制油中生育酚和2-甲基四氢呋喃的重量浓度示于表6。

[0343] 表6

	2-甲基四氢呋喃 + 水 (根据本发明)	己烷 (对比)	无水 2-甲基四氢呋喃 (对比)
[0344] 粗制油中多酚的重量 浓度(ppm)	106	未检测到	71
粗制油中生育酚的重 量浓度(ppm)	2432	422	1010
精制油中生育酚的重 量浓度(ppm)	2335	344	908
精制油中 2-甲基四氢 呋喃的重量浓度 (ppm)	< 1	不可检测	< 1

[0345] 表6中的结果表明,使用包含2-甲基四氢呋喃和1.44%-4.76%的水的溶剂来生产根据本发明的粗制油的方法使得可以生产比用己烷(参考溶剂)和无水2-甲基四氢呋喃获得的粗制油更富含多酚的粗制油。

[0346] 表6中的结果还表明,使用包含2-甲基四氢呋喃和1.44%-4.76%的水的溶剂来生产根据本发明的粗制油的方法使得可以生产比用己烷(参考溶剂)和无水2-甲基四氢呋喃获得的精制油更富含生育酚的精制油。