



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

- (21) Patentansøgning nr.: 5100/82
(22) Indleveringsdag: 16 nov 1982
(41) Alm. tilgængelig: 20 maj 1983
(44) Fremlagt: 07 jan 1991
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 19 nov 1981 IT 25175/81

(51) Int.Cl.⁵ C 11 B 1/10
A 23 J 1/14

- (71) Ansøger: *E.N.I. ENTE NAZIONALE IDROCARBURI; P.le E.Mattei 1; Rom, IT
(72) Opfinder: Rocco *Costantino; IT, Amalia *Assogna; IT, Giancarlo *Sodini; IT

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til fastfase-væskeekstraktion af lipider og polyphenoler fra flagede, afskallede sol-sikkefrø og middel til udøvelse af fremgangsmåden

(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 2355892
US pat. nr. 4265925

(57) Sammendrag:

5100-82

Solventblanding, bestående af et carbonhydridopløsningsmiddel, ethanol og vand, hvorunder carbonhydridopløsningsmidlet fortrinsvis udgør fra 40 til 70 rumfangst af blandingens totale rumfang og fortrinsvis er f.eks. nør.hexan, og kombinationen ethanol og vand, fortrinsvis udgør fra 60 til 30 rumfangst med et gensidigt variabelt rumfangsforhold mellem ethanol og vand på fra 95:5 til 50:50, samt en fremgangsmåde til faststof-væskeekstraktion ved en enkelttrinsproces af lipider og polyphenoler fra sol-sikkefrø til opnåelse af proteinkoncentrater, ved anvendelse af solventblandingen som ekstraktionsmiddel. Anvendelsen af en biphasisk 3-komponentblanding gør det muligt at opnå stort udbytte.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fastfase-
væskeekstraktion af lipider og polyphenoler fra flagede,
afskallede solsikkefrø, til opnåelse af proteinholdige
koncentrater samt et middel til udøvelse af fremgangsmå-
5 den.

Tysk offentliggørelsesskrift nr. 23 55 892 be-
skriver en fremgangsmåde til ekstraktion af plantepro-
tein fra især sojaflager, hvorved man i to trin først
fjerner olie og lechitin med et organisk upolært opløs-
10 ningsmiddel, såsom hexan, og derefter ekstraherer plante-
proteinet med en tofaseblanding af et organisk upolært og
et organisk polært opløsningsmiddel samt vand.

US patentskrift nr. 4 265 925 beskriver, at man
først ekstraherer affedtede vegetabiliske proteinflager
15 med en alkohol og derefter fjerner denne alkohol under
anvendelse af et flygtigt væskeformigt carbonhydrid, så-
som hexan.

En faststof-væskeekstraktion kan udføres
ved en vilkårlig af de procedurer, der er angivet i den
20 tekniske litteratur. Anvendelsen af den procedure, der
er beskrevet i dansk patentansøgning nr. 1980/79, indle-
veret den 14. maj 1979, har vist sig at være særligt for-
delagtig. Den deri beskrevne faststof-væskeekstraktions-
proces består i, at frisk opløsningsmiddel eller solvent-
25 blanding tilføres et blandt et antal i serie anbragte
ekstraktionskar, hvilke kar hver indeholder det faste ma-
teriale og er forsynet med en opløsningsmiddelindgang,
en opløsningsmiddeludgang, et kørende røreorgan og et
filterelement til at forhindre, at fast materiale med en
30 størrelse, der er større end en given størrelse, undslip-
per gennem opløsningsmiddeludgangen, idet filterelementet
strækker sig ind i karret i nærhed af røreorganet såle-
des, at bevægelsen af opløsningsmiddel eller solvent-

blandingen med røreorganet reducerer det faste materiales tendens til at tilstoppe filterelementet, at opløsningsmiddel med medførte ekstraherede stoffer fra det ene ekstraktionskar føres gennem de efterfølgende ekstraktionskar i serie, og derefter, efter ekstraktion af de ekstraherbare stoffer fra det faste materiale i det nævnte ene ekstraktionskar, at tilføringen af frisk opløsningsmiddel eller solventblanding skiftes til det i strømmens retning næste ekstraktionskar, fast materiale fjernes fra det nævnte ene ekstraktionskar, og dette ekstraktionskar genfyldes med frisk materiale, idet dette ekstraktionskar tilsluttes i serie i strømmens retning efter det tidligere sidste ekstraktionskar.

Denne fremgangsmåde gør det muligt at ekstrahere nogle få komponenter med et opløsningsmiddel eller en blanding af to eller flere opløsningsmidler gennem et antal n , serielt anbragte beholdere, idet beholderne under hele ekstraktionsforløbet holdes med deres indhold konstant omrørt.

Opløsningsmidlet (eller opløsningsmidlerne) føres til (og fjernes fra) de adskillige kar med en værdi for strømningshastigheden (unitær), der vælges inden for et veldefineret område, i almindelighed fra 2 m^3 pr. time pr. m^2 til 15 m^3 pr. time pr. m^2 , idet strømningen gennem de serielt anbragte kar er kontinuerlig.

I praksis fyldes hvert kar, efter at være tilført det passende finkelte faste materiale, med opløsningsmiddel og omrøring påbegyndes.

Frisk opløsningsmiddel tilføres derefter den første beholder således, at det opløsningsmiddel, der allerede er i det, fortyndes og ekstraktionen bliver meget effektiv.

Det opløsningsmiddel, der udtages fra det første kar, føres til det næste ekstraktionskar, og den samme operation gentages, og denne operation gentages efterfølgende serielt for alle de n ekstraktionskar.

Når det faste materiale, der findes i det første ekstraktionskar, er blevet udtømt (i den betydning, at det ekstraherbare stof er blevet ekstraheret) tømmes det,

og frisk opløsningsmiddel tilføres ved at tilslutte karret som det sidste i rækken. Tilføring af frisk opløsningsmiddel skiftes fra det første ekstraktionskar til det næste o.s.v.

- 5 Eftersom ca. 10% af det faste materiale (de fine-
ste dele) for hvert kar går over i opløsningsmiddelstrøm-
men, er det ud over de serieforbundne ekstraktionskar
nødvendigt med et filter, der adskiller det af opløs-
ningsmiddelstrømmen medførte faste stof fra væskefasen,
10 og ekstraktionen færdiggøres.

Fremgangsmådens gennemførlighed og effektiviteten er nært forbundet med et antal variable, og disse skal være tilpasset hinanden.

- Det er allerede blevet angivet, at en grundpara-
15 meter er den specifikke (unitære) strømningshastighed af
det opløsningsmiddel, der tilføres og udtages fra hvert
ekstraktionskar. Denne skal i almindelighed ligge fra 2
til $15 \text{ m}^3/\text{time}/\text{m}^2$.

- Andre parametre må vælges korrekt, såsom højde:
20 diameter-forholdet for karret, filterelementets geometri-
ske egenskaber, filterelementets åbningers størrelse, det
materiale, der udgør filterelementet, dets tykkelse, opslam-
ningens kinematiske viskositet og intensiteten af den i
karret opretholdte omrøring.

- 25 I beskrivelsen til den ovennævnte tidligere an-
søgning er det anført, at enhver fagmand ville være i
stand til at vælge de korrekte værdier for de ovenfor an-
førte parametre for at kunne optimisere fremgangsmåden
og effektiviteten af ekstraktionen i overensstemmelse med
30 det faste materiale, der håndteres, dets størrelse, op-
løsningsmidlet og alle de andre involverede karakteristi-
ka.

- Den nævnte tidligere danske patentansøgning nr.
1980/79 indeholder imidlertid ikke nogen hentydning til
35 den mulige anvendelse af en ternær blanding med forskel-
lige faser, og det synes tværtimod, som om den beskrevne
fremgangsmåde i dansk patentansøgning nr. 1980/79 finder
sin vante anvendelse netop ved brug af et enkelt opløs-
ningsmiddel eller af en blanding af gensidigt blandbare

og gensidigt forenelige opløsningsmidler.

Det har nu overraskende vist sig, hvilket udgør grundlaget for den omhandlede opfindelse, at det er muligt til det formål samtidigt fra solsikkefrø at ekstrahere mere end én uønsket komponent, at anvende en blanding bestående af tre opløsningsmidler, der er fordelt over forskellige faser.

I overensstemmelse hermed er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at man i ét trin ekstraherer solsikkefrøene med en tofaseblanding bestående af

40-70 vol% carbonhydridopløsningsmiddel,

20-55% vol% ethanol, og

5-10 vol% vand,

og midlet til udøvelse af denne fremgangsmåde er ejendommeligt ved, at midlet består af en tofaseblanding af:

40-70 vol% carbonhydridopløsningsmiddel,

20- 55 vol% ethanol, og

5-10 vol% vand.

Ved den omhandlede fremgangsmåde og i midlet til udøvelse af denne er carbonhydridopløsningsmidlet fortrinsvis n-hexan.

Anvendelsen af en sådan blanding muliggør, at der kan opnås et stort ekstraktionsudbytte, og såfremt den anvendes ved den ovenfor beskrevne ekstraktionsprocedure, er et sådant resultat kombineret med den nævnte fremgangsmådes lethed og anerkendelse.

Faststof-væskeekstraktionsprocessen udføres fortrinsvis indenfor en temperatur på fra 20 til 50°C, i et tidsrum på fra 30 minutter til 6 timer og med et vægt (kg): rumfang (liter)-forhold mellem de flagede frø og solventblandingen liggende fra 1:1 til 1:10 (d.v.s. fra 1 kg til 1 liter, til 1 kg til 10 liter).

Analytiske metoder til kemisk karakterisering af solsikkefrøene og de deraf opnåede produkter.

Vandindhold, aske og råfibre er blevet bestemt efter standardmetoderne fra A.O.A.C. (Association of Official Analytical Chemists, 12. udgave, 1975).

Proteinindholdet blev udtrykt som macroKieldahl-nitrogen multipliceret med koefficienten 5,70. Totallipid bestemtes efter petroleumsethermetoden, som angivet i A.A.C.C. nr. 30-26. Polyphenolforbindelserne målt ved
5 den kolorimetrisk metode af Bittoni et al (Riv. Ital. Sost. Grasse, 54, 421, 1977). Totalsukkerindhold bestemtes ved metoden af M. Dubois et al (Analytical Chemistry, 28, 350-356, 1968), modificeret ved, at isolation af de individuelle sukkerarter blev udeladt, og at kun det to-
10 tale sukkerindhold betragtedes som værende til stede i produktet.

P. D. I. (Proteindispersibilitetsindekset), der anvendtes til at bestemme den mængde nitrogen, der var i stand til at blive dispergeret i vand, under naturlige
15 pH-betingelser, var i overensstemmelse med den fremgangsmåde, der er anført i A.O.C.S. (Metode Ba 10-65, revideret 1969).

Alle driftsdetaller vil fremgå af de følgende eksempler, der har til formål at belyse den omhandlede
20 opfindelse, uden at begrænse dens område.

Eksempel 1

Solsikkefrø med den i tabel 1 anførte sammensætning, afskalledes fuldstændigt i et "Hydromecanique &
25 Frottement"-afskalningsapparat, og de afskallede frø maledes til en tykkelse på 0,25 mm i en Diefenbach L2/30/30 mølle. Det således opnåede produkt behandledes med en blanding med følgende sammensætning:

n-hexan	60 rumfang %
30 ethanol	35 rumfang %
vand	5 rumfang %.

Driftsbetingelserne ved faststof-væskeekstraktionen var som følger:

6

fyldningskoefficient for ekstraktionskarrene

(vægt (kg): rumfang(liter)) 1:4

ekstraktionstid 6 timer

ekstraktionstemperatur 45°C

5 ekstraktionsforhold (vægt:
rumfang) 1:7,5.

Tabel 1

Kemisk sammensætning af en solsikkefrøprøve.

10	Vandindhold	6%
	I tørstof:	
	Lipider	60,0%
	Proteiner	22,0%
	Aske	2,9%
	Råfibre	3,5%
15	Sukker	4,4%
	Phenoler	2,4%
	Andre nitrogenfrie estere	4,8%
	Slutproduktet havde den følgende kemiske sammensætning:	
20	Vandindhold	6,5%
	I tørstof:	
	Lipider	0,5%
	Phenoler	0,8%
	Proteiner (Nx5,7)	65,1%
25	Sukker	1,9%
	P.D.I. (Proteindispersibilitets-index)	8,9%.

Eksempel 2

30 Solsikkefrø med en sammensætning svarende til sammensætningen af frøene i eksempel 1, og som underkastedes en behandling som den i eksempel 1, ekstraheredes med en solventblanding, bestående af:

	n-hexan	60 rumfang %
35	ethanol	30 rumfang. %
	vand	10 rumfang %

under følgende faststof-væskeekstraktionsbetingelser:

	fyldningskoefficient for ekstraktionskarrene	
	(vægt : rumfang)	1:4
	ekstraktionstid	6 timer
5	ekstraktionstemperatur	45°C
	ekstraktionsforhold (vægt:rumfang)	1:7,5.
	Det ekstraherede produkt havde følgende kemiske sammensætning:	
	Vandindhold	7,3%
10	I tørstof:	
	Lipider	2,1%
	Phenoler	0,17%
	Proteiner (Nx5,7)	59,6%
	Sukker	0,6%
15	P.D.I.	5,3%.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fastfase-væskeekstraktion af lipider og polyphenoler fra flagede, afskallede solsikkefrø, k e n d e t e g n e t ved, at man i ét trin ekstraherer solsikkefrøene med en tofaseblanding bestående af:
 - 40-70 vol% carbonhydridopløsningsmiddel,
 - 20-55 vol% ethanol, og
 - 5-10 vol% vand.
- 25 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at carbonhydridopløsningsmidlet er n-hexan.
3. Middel til udøvelse af fremgangsmåden ifølge krav 1 til fastfase-væskeekstraktion af lipider og polyphenoler fra flagede, afskallede solsikkefrø i et enkelt trin, k e n d e t e g n e t ved, at midlet består af
 - 40-70 vol% carbonhydridopløsningsmiddel,
 - 20-55 vol% ethanol, og
 - 5-10 vol% vand.
- 35 4. Middel ifølge krav 3, k e n d e t e t e g n e t ved, at carbonhydridopløsningsmidlet er n-hexan.