

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 496 686**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 27217**

(54) Procédé de traitement de matières premières végétales contenant des thioglucosides.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 11 B 1/10; A 23 K 1/14; A 23 L 1/20.

(22) Date de dépôt ..... 22 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 25-6-1982.

(71) Déposant : Société dite : VEB KOMBINAT OL-UND MARGARINE, résidant en RDA.

(72) Invention de : Wolfgang Paul, Peter Transfeld et Gerhard Mieth.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bonnet-Thirion, G. Foldés, 95, bd Beaumarchais, 75003 Paris.

L'invention concerne un procédé de traitement de matières premières végétales contenant des thioglucosides avec dégraissage et détoxication simultanées, en particulier de graines de *Brassica* et de *Crambe* et de leurs produits 5 de transformation, en vue de tirer parti de l'huile et du tourteau dans l'alimentation humaine ou animale.

Comme on le sait, les graines de *Brassica* et de *Crambe* ainsi que leurs produits de transformation contiennent d'une 10 part, selon l'espèce et la variété, une plus ou moins grande proportion de composés antinutritifs, principalement des thioglucosides qui, par décomposition anzymatique-hydrolytique *in vitro* ou *in vivo* et éventuellement par réaction secondaire sur d'autres constituants des graines, forment des artefacts goitrigène ou toxiques tels que des isothiocyanates (ITC), de 15 la vinylthiooxalidone (VTO), des nitriles et des thiourées, ce qui fait que l'utilité des tourteaux provenant de l'extra-  
ction de l'huile est très restreinte dans l'alimentation ani-  
male et contestable dans l'alimentation humaine. En outre, les huiles de colza obtenus selon des procédés traditionnels 20 d'expression et d'extraction contiennent généralement, outre de l'acide érétique, des proportions relativement grandes de produits soufrés de décomposition des thioglucosides et cer-  
tains constituants lipidiques (phosphatides, acides gras li-  
bres), ce qui fait que leur application est également limitée 25 ou que l'élimination des constituants indésirables nécessite des moyens de raffinage importants.

D'autre part, la demande croissante d'aliments pour bœ-  
tail de haute qualité, riches en protéines et l'intérêt crois-  
sant suscité par la découverte de sources potentielles de 30 protéines pour des aliments nouveaux obligent continuellement à tirer parti de ressources disponibles qui, comme les pro-  
duits susdits, se distinguent par de bonnes propriétés fon-  
ctionnelles, nutritives et d'application, c'est-à-dire par une grande valeur d'utilisation. Toutefois, cela suppose à nouveau 35 l'élimination des impuretés antinutritives mentionnées, soit par des mesures de sélection soit par des manipulations tech-  
niques.

Toutefois, la tendance croissante à accroître, à l'échelle internationale, la surface cultivée affectée aux graines

de Brassica doit aussi être attribuée au rendement élevé et aux conditions de croissance favorables dans les zones climatiques qui ne permettent pas, ou seulement dans une mesure réduite, la culture d'autres graines oléagineuses comme le 5 soja, le coton et le tournesol.

C'est pourquoi, dans les brevets, surtout depuis une dizaine d'années, on trouve de plus en plus de propositions de procédés visant à éliminer, par extraction, par voie thermique, enzymatique ou chimique, les thioglucosides ou les 10 produits qui en dérivent.

La technique connue en ce qui concerne le problème abordé comporte certains procédés basés sur l'extraction. Ils comprennent d'une part des procédés qui, afin d'éliminer des thioglucosides intacts, s'orientent vers un prétraitement des 15 graines par extraction ou un posttraitement correspondants des résidus de transformation dégraissés, au moyen de systèmes solvants binaires aqueux-éthanoliques. D'autre part, il s'agit aussi de procédés basés sur l'extraction par le méthanol de thioglucosides hydrolysés. Les premiers procédés mentionnés exigent à nouveau, pour obtenir un effet d'extraction maximal, une inactivation préalable des enzymes, les derniers mentionnés, par contre, exigent une décomposition enzymatique ou chimique dirigés pour exercer une influence sur la solubilité.

25 Toutefois, en général, les procédés mentionnés ont l'inconvénient d'une grande perte de constituants utiles comme les hydrates de carbone et les protéines solubles ou bien leur récupération exige des moyens économiques supplémentaires. Il s'y ajoute des dépenses supplémentaires notables pour 30 le traitement nécessaire des eaux usées et la rectification du solvant. En outre, ces procédés -comme on l'a déjà dit- nécessitent deux étapes de traitement séparées pour l'extraction de l'huile et la détoxication du tourteau et pour la séparation solide-liquide des matières premières extraites, il 35 faut une conduite spéciale du processus comportant des chaînes de séparation coûteuses.

Il est également connu, dans l'obtention d'huile à partir de matières premières végétales et animales, principalement du soja et du poisson, d'utiliser des alcools purs et

aussi des systèmes solvants alcooliques, non aqueux ou aqueux. L'utilisation de solvants de ce genre est apparemment liée à l'amélioration visée de la qualité des produits finaux qui sont l'huile et le tourteau et à la tendance à une évolution dans 5 le sens de l'extraction, par déplacement ou directe, de graines oléagineuses riches en matière grasse.

Toutefois, l'inconvénient principal de ces procédés réside dans le fait qu'on ne maîtrise pas encore suffisamment les étapes critiques de la désagrégation des cellules (c'est-10 à-dire celles qui influencent fortement le rendement et la qualité de l'huile), cette désagrégation étant assurée principalement, dans l'extraction directe, par un traitement thermique mais dans l'extraction par déplacement, uniquement par un traitement mécanolytique des graines. De telles opérations 15 comportent de préférence un conditionnement à la vapeur, éventuellement sous pression accrue, ou une division poussée, éventuellement associée à une floculation ou à une granulation.

Toutefois, comme on le sait, l'efficacité d'un processus d'extraction ne dépend pas seulement de la vitesse de diffusion 20 du solvant dans les graines à extraire, qui est déterminée entre autres par la nature morphologique des graines et leur degré de division, mais encore de la solubilité des composés à extraire dans l'agent d'extraction. Par suite, on vise à améliorer l'effet d'extraction d'une part en intensifiant 25 le processus de diffusion, par exemple en soumettant les graines aux ultrasons ou à la pression alternée, éventuellement en combinaison avec une préparation thermique (conditionnement) et aussi en modifiant la polarité du solvant, par exemple en ajoutant des alcools.

30 Dans le cas où l'on utilise de façon connue des alcools à bas poids moléculaire, de préférence l'éthanol et l'iso-propanol, il faut partir de ce principe que ceux-ci ont un faible pouvoir solvant pour l'huile en comparaison de l'hexane ou de l'essence, principalement utilisés. Un facteur moléculaire 35 qui joue un rôle est la composition des constituants de la graine dont il s'agit dans le cas d'espèce. En outre, la teneur en eau de l'alcool ou du produit à extraire a une influence et en ce qui concerne le rapport solides/solvant approprié à adopter et le réglage de la température, il faut

respecter certaines lois. Ainsi, la solubilité des triglycérides augmente à mesure que la chaîne est plus longue, que le degré d'isomérisation est plus élevé et que la teneur en eau de l'alcool est plus faible ; la solubilité des triglycérides 5 est en outre inversement proportionnel à la longueur des chaînes et au degré de saturation des acides gras constituants. Par contre, comme l'ont montré les expériences des inventeurs, les thioglucosides et leurs produits de décomposition ont un comportement de solubilité complètement différent. En effet, 10 la solubilité de ces composés diminue à mesure que la chaîne est plus longue, que le degré d'isomérisation est plus élevé et que la teneur en eau de l'alcool est plus faible. Ainsi, la solubilité différente des triglycérides, par exemple des huiles et des thioglucosides dans les alcools ainsi que la 15 proportion relativement grande de ces composés dans les graines de Brassica sont les raisons principales pour lesquelles, antérieurement, on n'a pas utilisé d'alcools pour l'extraction directe de ces graines. On considère jusqu'ici comme un autre inconvénient grave de l'extraction par les alcools le fait 20 que pour obtenir un grand effet d'extraction même dans le cas d'un soja relativement pauvre en matière grasse, il faut une grande quantité de solvant, à moins qu'on ne conduise l'extraction dans un intervalle de température très supérieur au point d'ébullition de l'alcool utilisé, donc sous pression.

25 L'invention a pour but d'éliminer aussi complètement que possible en une seule opération les lipides et les thioglucosides des graines de Brassica et de Crambe et de leurs produits de transformation et d'obtenir une huile de haute qualité c'est-à-dire pauvre en impuretés ainsi qu'un tourteau 30 largement exempt de constituants antinutritifs, pouvant être utilisé, en tant que produit semi-raffiné ou constituant d'aliments composés ou en tant que substrat de départ pour l'obtention d'isolats et concentrés de protéines dans l'industrie alimentaire à usage humain ou animal.

35 L'invention vise donc à indiquer autant que possible, pour la désagrégation des cellules des graines et l'extraction des constituants intéressants, les conditions spécifiques nécessaires pour éviter de conduire séparément le dégraissage et la détoxication.

Selon l'invention, pour obtenir de l'huile et diminuer la teneur en substances nocives, on commence par diviser mécanolytiquement les matières premières végétales contenant des thioglucosides, spécialement les graines de *Brassica* et 5 de *Crambe* ainsi que leurs produits de transformation, éventuellement on les conditionne, on les flocule et on les soumet à une extraction à plusieurs reprises par l'éthanol sous pression, à une température d'ébullition correspondant à la surpression existante et après chaque traitement par le méthanol, avec application alternée d'une pression et d'une détente, on sépare sous la surpression le miscella oléagineux et ensuite, on détend brusquement les résidus d'extraction qui sont encore sous pression. A ce propos, on a trouvé que l'efficacité de l'extraction simultanée des lipides et des thioglucosides est déterminée dans une mesure décisive par une détente brusque des graines débarrassées de la phase éthanol, la chute de pression par unité de temps constituant un facteur notable et devant s'effectuer en un temps limite de 1 à 10 secondes, de préférence de 1 à 3 secondes. Il s'ensuit une 20 expansion des graines encore mouillées d'alcool, ce qui n' entraîne pas seulement l'éclatement des membranes cellulaires et donc une excellente désagrégation des cellules mais en même temps, grâce à l'utilisation de l'éthanol jointe à une élévation de température, il se produit une dénaturation chimique et donc une agrégation des protéines de réserve qui conduit à des modifications mécaniques désirables de la matière des graines (formation de canaux, porosité), ce qui fait que le processus de diffusion du solvant dans la matière des graines, qui, avec la solubilité détermine la vitesse, est fortement accru. 25 30

En outre, par le traitement selon l'invention, les enzymes andogènes et exogènes des graines sont inactivées, ce qui a son importance en particulier dans le cas de la myrosinase, responsable de la décomposition des thioglucosides. Dans les 35 procédés traditionnels d'extraction de l'huile, il se produit en effet, d'une part, sous la dépendance du régime technologique adopté, en particulier de la température et de l'humidité lors de la conduite du procédé, une inactivation plus ou moins incomplète de la myrosinase de sorte qu'au cours de

l'extraction de l'huile, il se produit également une décomposition plus ou moins complète des thioglucosides. Mais d'autre part, ces produits de décomposition, par une interaction irréversible avec les protéines, principalement dans des conditions de température extrêmes, se transforment en artefacts toxiques qui ne se prêtent pas à l'extraction ou seulement après hydrolyse chimique. Etant donné la solubilité modifiée des composés dérivés des thioglucosides, il en résulte soit une teneur relativement élevée de l'huile en composés soufrés, soit une proportion relativement grande de substances nocives, irréversiblement liées aux protéines, dans le tourteau. Dans le premier cas, cela exige des moyens de raffinage relativement importants car les composés mentionnés jouent un rôle de poison de catalyseur lors de l'hydrogénéation de l'huile de colza ; dans le second cas, la valeur d'utilisation du tourteau est fortement diminuée ou bien il faut envisager des étapes spéciales de procédé pour l'élimination des substances nocives.

Ainsi, la solution selon l'invention réalise les conditions permettant d'empêcher le passage indésirable de composés soufrés des graines dans l'huile et la formation d'artefacts antinutritifs ou toxiques et il est indiqué d'établir une teneur en eau déterminé de l'ensemble du système graines/alcool.

On a trouvé en outre qu'en vue de l'extraction simultanée de lipides et de thioglucosides intacts, cette teneur en eau ne doit pas être notablement supérieure à une limite de 15% ni notablement inférieure à une limite de 1%, car autrement, les lipides ou les thioglucosides ne sont extraits que dans une mesure insuffisante. En ce qui concerne le mode opératoire, pour régler la teneur en eau de l'ensemble du système, on peut agir sur la teneur en eau de l'alcool ou sur celle des graines. Par conséquent, il est avantageux d'utiliser un éthanol d'une pureté de 85 à 100% si la teneur en eau de la graine est celle qu'il faut pour respecter les limites indiquées.

Cependant, dans un mode d'exécution préférentiel de l'invention, on utilise un éthanol à 96% et des graines préalablement séchées jusqu'à une teneur en eau inférieure à 3% ;

dans ces conditions, la teneur en eau de l'alcool reste à peu près constante de sorte que la rectification est superflue. En outre, selon une variante avantageuse du procédé, on établit pendant l'extraction une surpression de 40 à 250 kPa, de 5 préférence de 150 kPa avec un temps de séjour de 10 à 60 minutes et de préférence de 15 à 30 minutes par cycle d'extraction.

Le miscella saturé obtenu peut être facilement séparé en deux ou trois phases par refroidissement direct ou successif à 10 environ 20 ou 10°C, la phase inférieure contenant la majeure partie de l'huile. La phase moyenne est principalement formée des constituants des graines, dissous ou dispersés dans l'eau et la phase supérieure se compose principalement d'éthanol.

De préférence, on recycle cette dernière phase, ou un miscella 15 insaturé, aux premières étapes d'extraction. Par contre, dans les dernières étapes d'extraction, on utilise de l'éthanol frais.

Le procédé peut s'exécuter avec des équipements formés de groupe connus ou modifiés de l'industrie des huiles (ex- 20 tracteurs avec dispositifs de séparation et de détente). On peut brancher ceux-ci en une chaîne de fabrication et ils permettent une production continue.

Dans le cadre de l'invention, on peut posttraiter le résidu d'extraction par des solvants usuels non aqueux ou aqueux 25 pour obtenir des lipides et protéines spéciaux comme les céphalines ou les globulines. On peut aussi traiter par distillation la phase éthanolique pour récupérer des composés dissous tels que des hydrates de carbone.

En outre, l'utilisation d'éthanol comme agent d'extraction 30 n'est pas limitée aux graines mais peut s'appliquer aussi aux tourteaux, dans la mesure où, pour éviter une décomposition des thioglucosides, on soumet préalablement la matière des graines à une inactivation complète de la myrosinase, par exemple en plongeant la matière dans de l'eau bouillante.

Relativement aux procédés classiques, le procédé selon l'invention présente une série d'avantages. Ainsi, pour la première fois, il est possible, en établissant des paramètres réalisables industriellement (pression, température, humidité),

d'effectuer en une seule étape le dégraissage et la diminution de la teneur en substances nocives des graines de Brassica et de Crambe ou de leurs produits de transformation, par exemple sous pression dans un extracteur à carrousel spécial 5 à deux étages, la détente s'effectuant pendant le passage de la matière première du premier au deuxième étage.

On arrive ainsi à diminuer les dépenses de transformation et d'investissement. L'huile brute obtenue en vertu d'une inactivation des enzymes de décomposition des lipides 10 (lipoxydase, lipase et phospholipase) et d'un fractionnement sélectif des lipides polaires et apolaires (phosphatides, acides gras libres, triglycérides) correspond par sa qualité à un produit semi-raffiné et permet de s'attendre à une diminution notable de la dépense de raffinage et à un meilleur 15 comportement d'hydrogénéation. Le tourteau obtenu comme sous-produit est pauvre en thioglucosides et produits de décomposition de ceux-ci et ne contient pas d'artefacts toxiques ; grâce à son utilisation illimitée comme constituant d'aliment chez les animaux monogastrides, on peut par exemple remplacer 20 parfaitement le tourteau de soja, ce qui aurait des répercussions économiques importantes dans les pays qui importent le soja. Il faut ajouter d'une part que les pertes de constituants précieux des graines sont réduites par suite de la teneur en eau limitée de l'éthanol. D'autre part, il s'effectue 25 une dénaturation de protéines qui a pour effet d'adapter certaines propriétés fonctionnelles comme le comportement de solubilité et de précipitation d'albumines à bas poids moléculaires à celles de la fraction globuline de sorte que du tourteau, on peut tirer des isolats ou concentrés de protéines 30 avec des rendements élevés et de grandes propriétés nutritives.

On explique plus précisément l'invention ci-après à propos d'exemples d'exécution.

#### EXEMPLE 1

On règle par séchage 250 g de graines de colza (teneur 35 en ITC 0,45% dans la substance sèche exempte de matière grasse, teneur en VTO 1,58% dans la substance sèche exempte de matière grasse, teneur en eau 7,3%) à une teneur en eau de 1,5%, on les divise préalablement à des grosseurs de particules de 2 à 4 mm, on y ajoute dans un autoclave 375 g d'éthanol à 96% en

volume et on chauffe à 115°C. On maintient pendant 15 minutes la surpression d'environ 250 kPa qui s'établit ; ensuite, on sépare le miscella sous une surpression à peu près constante et on détend le résidu d'extraction saturé d'alcool en ouvrant brusquement l'autoclave. A la suite de ce processus viennent trois autres cycles d'extraction avec un procédé analogue, après quoi on chasse le solvant du résidu.

On refroidit le miscella réuni à une température de 10°C et il se forme trois phases. La phase inférieure contient 64% d'éthanol et par ailleurs, principalement, des lipides neutres, la phase moyenne, des constituants des graines, dissous ou dispersés dans l'eau et la phase éthanolique supérieure a une teneur en huile de 3,4%. On recycle chaque fois la phase supérieure aux deux premières étapes d'extraction ; par contre, dans la troisième étape, on introduit de l'éthanol frais.

Eventuellement, on traite séparément la phase moyenne (par évaporation) et on sépare la phase inférieure par distillation. Les produits finaux présentent les paramètres de qualité suivants :

20	Tourteau :	teneur en ITC	0,00%
		teneur en VTO	0,06%
	huile extraite :	indice d'acide	0,64
		phéophytine	15,0 ppm
		phosphatides	10,4 ppm
25		insaponifiable	0,57%
		composés soufrés	36,9 ppm

#### EXEMPLE 2

A 250 g de tourteau de colza provenant de graines inactivées thermiquement (conditionnées) ayant une teneur en ITC de 0,38% dans la substance sèche exempte de matière grasse, une teneur en VTO de 1,31% dans la substance sèche exempte de matière grasse et une teneur en eau de 3,0%, on ajoute dans un autoclave 375 g d'éthanol absolu et on chauffe à 110°C. On maintient pendant 20 minutes la surpression d'environ 200 kPa qui s'établit, puis on procède de façon analogue à l'exemple 1.

Les produits finaux présentent les paramètres de qualité suivants.

10

tourteau	teneur en ITC	0,02%
	teneur en VTO	0,07%
huile extraite :	indice d'acide	0,44
	phéophytine	8,3 ppm
5	phosphatides	2,8 ppm
	insaponifiable	0,49%
	composés soufrés	51,9 ppm

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de matières premières végétales contenant des thioglucosides avec dégraissage et détoxication simultanées, en particulier de graines de Brassica et de 5 Crambe et de leurs produits de transformation, par extraction après une division mécanolytique ou une préparation thermique préalables, caractérisé par le fait que l'on soumet à une extraction à plusieurs reprises par l'éthanol sous pression, à une température d'ébullition correspondant à la surpression 10 existante, et d'après chaque traitement par le méthanol, on sépare sous la surpression existante le miscella oléagineux qui se forme et qu'ensuite, on détend brusquement le résidu d'extraction qui est encore sous une surpression.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le 15 fait que lors de la détente du résidu d'extraction débarrassé du miscella oléagineux, on effectue en l'espace de 1 à 10 secondes, de préférence de 1 à 3 secondes, la diminution de pression, de la surpression chaque fois établie à la détente complète.
- 20 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la teneur en eau de l'ensemble du système formé de la matière première et de l'alcool introduits n'est pas supérieure à une limite de 15 % ni inférieure à une limite de 1 %.
- 25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on conduit l'extraction avec de l'éthanol à 96 % et que la teneur en eau de la matière de graines séchée est inférieure à 3,0 %.
- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on conduit l'extraction à une surpression de 40 à 250 kPa, de préférence de 150 kPa, avec un temps de séjour de 10 à 60 minutes, de préférence de 15 à 30 minutes par cycle d'extraction.