

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7285921号
(P7285921)

(45)発行日 令和5年6月2日(2023.6.2)

(24)登録日 令和5年5月25日(2023.5.25)

(51)国際特許分類 F I
C 1 1 B 1/10 (2006.01) C 1 1 B 1/10

請求項の数 10 (全31頁)

(21)出願番号	特願2021-518189(P2021-518189)	(73)特許権者	521131753 ベンアケム・エウロパ フランス・59640・ダンケルク・ゾ ー・ダントルプリズ・デュ・ノール・ グラヒト・アヴニユ・ドゥ・ラ・ドルド ーニユ・224
(86)(22)出願日	令和1年12月17日(2019.12.17)	(74)代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(65)公表番号	特表2022-512273(P2022-512273 A)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43)公表日	令和4年2月3日(2022.2.3)	(74)代理人	100133400 弁理士 阿部 達彦
(86)国際出願番号	PCT/FR2019/053125	(72)発明者	ヴァンサン・ラビネル フランス・84140・モンファヴェ・ ルート・ドゥ・レドローム・1171 最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2020/128307		
(87)国際公開日	令和2年6月25日(2020.6.25)		
審査請求日	令和3年5月26日(2021.5.26)		
(31)優先権主張番号	1873103		
(32)優先日	平成30年12月17日(2018.12.17)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		

(54)【発明の名称】 固体/液体抽出法によるオイル及び脱脂粉末の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 溶媒で生体基質を固体/液体抽出し、一方は粗製オイル及び溶媒を含む液体画分、並びにもう一方は固体残留物を得る工程を含む、生体基質由来のポリフェノール豊富な粗製オイルを製造する方法であって、

前記溶媒が2-メチルオキソラン及び水を含み、かつ

抽出工程a)における溶媒中の水の質量パーセントは、0.3%~20%であることを特徴とする、方法。

【請求項2】

前記生体基質が、植物、藻、微生物及びそれらの混合物から選択される、請求項1に記載の方法。 10

【請求項3】

前記生体基質が、アーモンド、アマランス、ピーナッツ、アルガン、シーバックソーン、カシューの木、アボカド、エン麦、ルリジサ、ベニバナ、カメリナ(camelina)、ニンジン、ココア、カシュー、麻、セイヨウアブラナ、コブラ、ウリ科植物、綿、クロトン、ローズヒップ、イチジク、ウチワサボテン、ザクロ、ホップ、イリペ(illipe)、ホホバ、カリテ、アマ、ルピナス、トウモロコシ、ハシバミ、クルミ、ココヤシ、ケシ、オリーブ、マツヨイグサ、キャベツヤシ、パプリカ、ピスタチオ、トウガラシ、トウゴマ、米、マスクローズブッシュ(musk rose bush)、ゴマ、大豆、マリーゴールド、ヒマワリ、テリハボク(Calophyllum inophyllum)、モワ、クイーンズランドクルミ、ラズベリー 20

、クロフサスグリ、メロン、グレープ、トマト、パオバブ、パパス、クランベリー、シア、カボチャ、マスタード、ニーム、ニオイクロタネソウ (Nigella sativa)、クロタネソウ (niger)、ケシ、ピーカン、エゴマ (Perilla)、サチャインチ (Plukenetia volubilis)、カボチャ、アナトー、タラミラ (Taramira)、アンズ、プラム、モモ、コムギから選択される植物である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記抽出工程 a) が 20 ~ 100 の温度で行われる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記抽出工程 a) に加えて：

b) 粗製オイル及び溶媒を含む液体画分を回収する工程、及び

c) 粗製オイル及び溶媒を液体画分から分離して、一方は粗製オイル、もう一方は溶媒を回収する工程を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

請求項 5 に規定した粗製オイルを製造する方法の工程 c) において回収された粗製オイルを精製する工程を含む精製オイルを製造する方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項において規定した方法の固体 / 液体抽出の工程 a) において得られる固体残留物を回収する工程 e) を含む固体残留物を製造する方法。

【請求項 8】

請求項 7 に規定した方法の工程 e) において回収された固体残留物を脱溶媒して、一方は溶媒及びもう一方は脱溶媒された固体残留物を回収する工程 f) を更に含む脱溶媒された固体残留物を製造する方法。

【請求項 9】

請求項 8 に規定した方法の工程 f) において回収された脱溶媒された固体残留物を変換して副生成物を得る工程 g) を含む副生成物を製造する方法。

【請求項 10】

前記副生成物が、粉末、タンパク質濃縮物、タンパク質分離物、組織状タンパク質及びそれらの混合物から選択される、請求項 9 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体 / 液体抽出法により生体基質からオイル及び脱脂ケーキを製造する分野に関する。

【背景技術】

【0002】

オイルは、食物、医薬、栄養補助食品及び化粧品の産業において重要な立場を有する。最近、ポリフェノールが豊富であるオイルの製造に注目が集中している。実際、最近の研究によると、ポリフェノールが豊富であるオイルは、健康、特に皮膚及び心臓血管の疾患及びがんに対して、有益な効果を有する。最近の産業発展は、したがってポリフェノールが豊富なオイルの製造に関係している。

【0003】

オイルの製造方法には二つの広いカテゴリーが知られている：バージンオイルを得ることを可能にする機械的方法及び、オイルが固体基質から出発して製造され得る、固体 / 液体抽出による方法である。慣例的に、固体 / 液体抽出による方法は、溶媒を使用してオイル及び溶媒を含む液体画分を得る、固体 / 液体抽出の工程を含む。

【0004】

機械的及び固体 / 液体抽出の二つの方法は、組み合わせられてもよく、すなわち、第一に機械方法、その後、固体 / 液体抽出を組み合わせられてもよく、固体は、機械方法に由来する固体残留物からなる。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

固体残留物、又はケーキと呼ばれるものは、主に動物試料として、次第に、人間栄養、主にタンパク質サプリメントとしてだけでなく代謝可能なエネルギー源として使用される。

【 0 0 0 6 】

これらの脱脂されたケーキは、長期の貯蔵（酸敗味のリスクの制限）を促進し、動物栄養のためのタンパク質の単離を促進するため重要である。更に、脂質は、動物、とくにウシ属において消化を悪くする。

【 0 0 0 7 】

近年、いくつかの有利な特性を有するため、ヘキサンは、固体 / 液体抽出方法において最も使用される溶媒である。実際、ヘキサンはオイルの高収率抽出（> 97%）を可能にし、固体基質中に3%未満の残留オイルを残すことを可能にし、後者が悪臭を放つことを抑制する。ヘキサンは抽出オイルからの分離が容易であり、適切な沸点（すなわち、抽出時の損失を抑えるのに十分な高さであるが、抽出されたオイルとの分離及びリサイクル時のエネルギー消費を抑えるのに十分な低さである）を有し、適切で良好な液体選択性を有する。

10

【 0 0 0 8 】

しかしながら、ヘキサンは重大な欠点を有する。それは石油由来であり、神経毒であり、生殖毒性でカテゴリー 2 に分類されている。また、水性環境の毒性についてもカテゴリー 2 である。

【 0 0 0 9 】

更に、ヘキサンでの固体 / 液体抽出によって得られたオイルの分析は、ヘキサンを使用した方法が、ポリフェノールが豊富なオイルを得ることを可能にしないことを示した。

20

【 0 0 1 0 】

ヘキサンに代替する溶媒が試験された。例えば、「Alternative Solvents for Natural Products Extraction」の 253 ~ 268 ページの Anne-Gaelle Sicaire らの「2-Methyltetrahydrofuran: Main Properties, Production Processes, and Application in Extraction of Natural Products」の論文には、染料及び香味料を得るために無水 2 - メチルオキソランでクロフサスグリの芽の固体 / 液体抽出が記載されている。

【 先行技術文献 】

【 非特許文献 】

30

【 0 0 1 1 】

【 文献 】 Alternative Solvents for Natural Products Extraction の 253 ~ 268 ページ

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

本発明は、従って、ポリフェノール豊富な粗製オイル及び / 又は脱脂ケーキを製造することを可能にする固体 / 液体抽出の産業的な方法を提供することを狙っている。

【 0 0 1 3 】

驚くことに、出願人は、このニーズを満たす方法を開発した。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

第一の態様によると、本発明は、生体基質由来のポリフェノール豊富な粗製オイルを製造する方法に関し、

a) 溶媒で生体基質を固体 / 液体抽出して、一方は粗製オイル及び溶媒を含む液体画分、もう一方は固体残留物を得る工程を含み、溶媒が 2 - メチルオキソラン及び水を含み、抽出工程 a) において溶媒中の水の質量パーセントは、0.3% ~ 20% であることを特徴とする。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

50

本発明の意味において、「固体/液体抽出」は、抽出溶媒として液体溶媒を使用して、固体の生体基質から液体画分及び固体残留物を得ることを意味する。典型的に、固体/液体抽出は、浸出 (decoction)、注入 (infusion)、温浸 (digestion)、浸透 (percolation)、浸出 (lixiviation)、又は冷浸 (maceration) によって行われてもよい。固体生体基質を使用せず；さらに、固体/液体抽出工程及び液体/液体抽出工程に関する物理化学特性は、異なるため、液体/液体抽出の工程は、本発明の意味において、固体/液体抽出の工程ではない。

【0016】

本発明の意味において、「粗製オイル」は未精製のオイルを意味し、すなわち固体/液体工程によって抽出された後に、化学精製又は機械精製、いわゆる物理精製の工程を経ていないことを意味する。

10

【0017】

有利には、本発明による方法は、ヘキサン又は無水2-メチルオキソランを使用した方法によって製造された粗製オイルよりポリフェノールが豊富である粗製オイルを製造することを可能にする。

【0018】

本発明の意味において、「ポリフェノール豊富な粗製オイル」は1種以上のポリフェノールを含み、そのポリフェノールの質量濃度が、100 ppm以上、特に320 ppm~2000 ppm、より具体的には350 ppm~1500 ppm、更に具体的には400 ppmから1200 ppmである粗製オイルを意味する。

20

【0019】

本発明の意味において、「ポリフェノール」は、複雑な構造中に配置されたいくつかのフェノール基の存在によって特徴づけられる分子の種類を意味する。

【0020】

粗製オイルは、トコフェロールを含んでもよい。

【0021】

トコフェロールは、有利には、粗製オイルを酸化に対して保護し、したがって、酸敗臭に対して保護することを可能にする酸化防止特性を有する。更に、トコフェロールは、健康影響、特に心臓血管の疾患に対する予防において有益な効果を有する。トコフェロールを含む粗製オイルは、それ故、健康影響、特に心臓血管の疾患に対する予防において有益な効果を有する。

30

【0022】

粗製オイル中のトコフェロールの質量濃度は、350 ppm以上、特に825 ppm~10000 ppm、より具体的には、1500 ppm~5000 ppm、更により具体的には2000 ppm~3000 ppmであってもよい。1つ及び同じ生体基質に対して、このトコフェロールの質量濃度は、ヘキサン又は無水2-メチルオキソランを使用した方法によって製造される粗製オイル中のトコフェロールの質量濃度より大きい。

【0023】

きわめて特定の実施態様によると、825 ppm~10000 ppm、より具体的には、1500 ppm~5000 ppm、更により具体的には2000 ppm~3000 ppmのトコフェロールの質量濃度で存在し得るセイヨウアブラナの生体基質から製造される粗製オイルを例外として、粗製オイル中のトコフェロールの質量濃度は、350 ppm以上、特に825 ppm~10000 ppm、より具体的には、1500 ppm~5000 ppm、更により具体的には2000 ppm~3000 ppmであってもよい。

40

【0024】

粗製オイルは2-メチルオキソランを含んでもよい。

【0025】

典型的には、粗製オイル中の2-メチルオキソランの質量濃度は、0.5 ppm~500 ppm、具体的には50 ppm~300 ppmであってもよい。

【0026】

50

本発明による方法は、2-メチルオキシラン（CAS No.96-47-9）及び水を含む溶媒を使用する。有利には、2-メチルオキシランは、環境に対して毒物と分類されておらず、その原料が典型的には、サトウキビの搾りかす又はトウモロコシの穂軸由来であるため、生体起源由来である。更に、2-メチルオキシランは、摂取において予想される量に対して非毒性である。実際、ラットに3ヵ月摂取させた実験では、ヘキサンが23 mg / kg 体重 / 日であるのに対し、NOAEL（無毒性量；Non Observed Adverse Effect Limit）の250 mg / kg 体重 / 日での服用であったと発表されています（Parrisら *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 87 (2017) 54-63および1994年6月17日に発行されたNotice of the European Scientific Committee for Food）。

【0027】

特定の実施態様によると、抽出工程a)における溶媒中の水の質量パーセントは、1%～15%、より具体的には4%～6%である。

【0028】

本発明の意味において、「溶媒中の水の質量パーセント」は、抽出工程a)が行われる抽出装置の注入口で、溶媒中の水の質量を溶媒の総質量で割ったものに相当する。典型的には、溶媒中の水の質量パーセントは、カールフィッシャー法によって決定されもよい。

【0029】

ある条件において、特に、上記溶媒中の水の質量パーセントの範囲において、2-メチルオキシラン及び水は均一な液体混合物を形成し得る。

【0030】

実際、89.4質量%の2-メチルオキシラン及び10.6質量%の水を含む共沸混合物は71 で形成する。更に、水は2-メチルオキシラン中に部分的に溶解し、その2-メチルオキシランへの水の溶解性は、20 で4.1質量%及び60 で4.6質量%である。

【0031】

有利には、本発明による方法は、溶媒が2相の液体混合物であるときよりは、溶媒が均一な液体混合物であるときに行われやすい。これは本発明による方法の抽出工程a)の典型的な例である。

【0032】

本発明の意味において、「生体基質」は植物、藻類、微生物及びそれらの混合物、特に植物から選択される固体材料を意味する。

【0033】

生体基質が植物である場合、本発明による方法によって得られる粗製オイルは粗製植物油と呼ばれる。

【0034】

例えば、植物は、油糧種子、タンパク質作物又はそれらの混合物であってもよい。

【0035】

油糧種子として、セイヨウアブラナ、ヒマワリ、大豆、ピーナッツ、ゴマ、クルミ、アーモンド、綿、アマ又はそれらの混合物、特にセイヨウアブラナ、ヒマワリ、大豆又はそれらの混合物が挙げられる。

【0036】

タンパク質作物の例は、えんどう豆、豆類、ルピナス（lupins）及びそれらの混合物である。

【0037】

典型的には、生体基質は、アーモンド、アマランス、ピーナッツ、アルガン、シーバックソーン、カシューの木、アボカド、エン麦、ルリジサ、ベニバナ、カメリナ（*camelina*）、ニンジン、ココア、カシュー、麻、セイヨウアブラナ、コブラ、ウリ科植物、綿、クロトン、ローズヒップ、イチジク、ウチワサボテン、ザクロ、ホップ、イリベ（*illipe*）、ホホバ、カリテ、アマ、ルピナス、トウモロコシ、ハシバミ、クルミ、ココヤシ、ケシ、オリーブ、マツヨイグサ、キャベツヤシ、パプリカ、ピーカン、ピスタチオ、トウガラ

10

20

30

40

50

シ、トウゴマ、米、マスキローズブッシュ (musk rose bush)、ゴマ、大豆、マリーゴールド、ヒマワリ、テリハボク (*Calophyllum inophyllum*)、モワ、クイーンズランドクルミ、ラズベリー、クロフサスグリ、メロン、グレープ、トマト、バオバブ、ババス、クランベリー、シア、カボチャ、マスタード、ニーム、ニオイクロタネソウ (*Nigella sativa*)、クロタネソウ (*niger*)、ケシ、エゴマ (*Perilla*)、サチャインチ (*Plukenetia volubilis*)、カボチャ、アナトー、タラミラ (*Taramira*)、アンズ、プラム、モモ、コムギ、特に、大豆、セイヨウアブラナ、ヒマワリ、バオバブ、トウモロコシ、ピーナッツ、ココヤシ、キャベツヤシ、綿、より具体的には、大豆、セイヨウアブラナ、ヒマワリ、バオバブ、並びにその混合物から選択される植物であってもよい。

【0038】

生体基質が植物である場合、抽出工程 a) は、植物全体又は植物の 1 以上の部分、特に、根、茎、樹皮、花、種子、芽、葉、ふすま、果実、木の実、小さな種、核から選択される部分から出発して行われてもよい。

【0039】

当業者は、選択される部分は、植物に依存することを知っているだろう。

【0040】

典型的には、生体基質は、エン麦のふすま、ラズベリーの小さな種、クロフサスグリの小さな種、ザクロの小さな種、メロンの小さな種、グレープの小さな種、トマトの小さな種、バオバブの種子、ババスの種子、クランベリーの種子、シアの種子、トウモロコシの種子、綿の種子、ピーナッツの種子、セイヨウアブラナの種子、ウリ科植物の種子、モワの種子、マスタードの種子、ニームの種子、ニオイクロタネソウの種子、クロタネソウの種子、ケシの種子、エゴマの種子、サチャインチの種子、カボチャの種子、アナトーの種子、米のふすま、大豆、タラミラの種子、ヒマワリの種子、アンズの核、プラムの核、モモの核、テリハボクの果実、クルミ、カシューナッツ、マカダミアナッツ、ココナッツ、ピーカンナッツ、特に大豆、トウモロコシの種子、ヒマワリの種子、バオバブの種子及びそれらの混合物から選択されてもよい。

【0041】

特に具体的な実施態様によると、生体基質は、大豆、トウモロコシの種子、ヒマワリの種子及びそれらの混合物から選択される。

【0042】

生体基質が藻類である場合、アルトロスピラ (*Arthrospira*)、ヘマトコッカス (*Hematococcus*)、ドナリエラ (*Dunaliella*)、クロレラ (*Chlorella*)、ナンノクロロプシス (*Nannochloropsis*)、シゾキトリウム (*Schizochytrium*)、クリプトコディニウム (*Cryptocodinium*)、シリンドロテカ (*Culindrotheca*)、イソクリシス (*Isochrysis*)、ナンノクロリス (*Nannochloris*)、ササノハケイソウ (*Nitzschia*)、フェオダクチラム (*Phaeodactylum*)、キートケロス (*Chaetoceros*) の属及びそれらの混合物から選択されてもよい。

【0043】

生体基質が微生物である場合、酵母、カビ、バクテリア、真菌又はそれらの混合物から選択されてもよい。酵母は、典型的には、クリプトコッカス (*Cryptococcus*)、カンジダ (*Candida*)、リボマイセス (*Lipomyces*)、ロドトルラ (*Rhodotorula*)、サッカロミケス (*Saccharomyces*)、トリコスポロン (*Trichosporon*)、ヤロウイア (*Yarrowia*) の属及びそれらの混合物から選択されてもよい。

【0044】

典型的には、生体基質は、抽出工程 a) の前に調製の準備の工程を経てもよい。この調製の工程は、例えば、フラットニング (flattening) いわゆるフレークを得るためのフレーク化、すりつぶし、薄片を得るための機械的抽出、圧縮、遠心分離、クッキング、凍結乾燥、酵素分解、機械的分解、冷浸、ケーキを得るための粉碎 (trituration)、超音波処理、マイクロ波処理、乾燥、またはこれらの混合、あるいは前記調製の任意の組み合わせであってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

抽出工程は、バッチ方式又は連続で典型的に行われてもよい。

【 0 0 4 6 】

抽出工程 a) がバッチ方式で行われる場合、生体基質は有利には、固定層抽出器又は分散充填抽出器などの抽出器において混合される。抽出工程 a) がバッチ方式において行われる場合、生体基質対溶媒の質量比は、1 : 1 ~ 1 : 50、特に1 : 2 ~ 1 : 20、より具体的には、1 : 5 ~ 1 : 10 であってもよい。

【 0 0 4 7 】

抽出工程 a) が連続で行われる場合、生体基質は、移動区画を備えた、移動かごを備えた、コンベヤー鎖又はコンベヤーベルトを備えた抽出器などの、移動層抽出器に連続的に供給される。溶媒は、循環またはパーコレーションによって、典型的には生体基質と逆流しながら、生体基質と接触する。抽出工程 a) が連続で行われる場合、生体基質対溶媒の質量比は、有利には1 : 0.5 ~ 1 : 5、特に1 : 0.75 ~ 1 : 3、より具体的には1 : 1 ~ 1 : 1.3 であってもよい。

10

【 0 0 4 8 】

典型的には、抽出工程 a) は、有利には、20 ~ 100、特に40 ~ 80、より具体的には55 ~ 75 の温度で行われる。71 である、2 - メチルオキシラン / 水の共沸混合物の沸点と両立するため、有利には、抽出工程 a) は、これらの温度範囲で促進される。

【 0 0 4 9 】

一実施態様によると、本発明の方法は、粗製オイル及び溶媒を含む液体画分の回収工程 b) を含む。

20

【 0 0 5 0 】

典型的には、本発明による方法は、抽出工程 a) に加えて、下記工程を含んでもよい：
b) 粗製オイル及び溶媒を含む液体画分を回収する工程、及び
c) 液体画分から粗製オイル及び溶媒を分離して、一方は粗製オイル及びもう一方は溶媒を回収する工程。

【 0 0 5 1 】

液体画分の回収工程 b) は、固体残留物から液体画分を分離することを可能にする。典型的には、この工程 b) は、ろ過によって行われてもよい。

30

【 0 0 5 2 】

分離工程 c) は、水蒸気蒸留、加熱、蒸留又はそれらの組み合わせによる、特に水蒸気蒸留、蒸留、又はそれらの組み合わせによる、特に具体的には、蒸留による、液体 / 液体抽出によって行われてもよい。

【 0 0 5 3 】

典型的には、分離工程 c) は、バッチ方式又は連続で行われてもよい。

【 0 0 5 4 】

工程 b) 及び c) は、固体 / 液体抽出によるオイルの製造方法の従来工程である。当業者は、これらを行うためにこれらの工程の条件を操作して適応させることができるだろう。

40

【 0 0 5 5 】

典型的には、本発明による方法は、工程 c) の後に、工程 c) の終了時に回収された溶媒の全て又は一部を抽出工程 a) にリサイクルする工程 d) を含んでもよい。

【 0 0 5 6 】

有利には、工程 c) の終了時に回収された溶媒のリサイクルは、本発明による方法の原材料において、経済的なコストを低減することを可能にし、従って、産業の実行可能性を向上させる。

【 0 0 5 7 】

第一の変更によると、工程 c) の終了時に回収された溶媒の全て又は一部は、リサイクル工程 d) の前に、水の質量パーセントを低減する工程 d ') を経る。この第一の変更は、

50

工程 c) の終了時に回収される溶媒中の水の質量パーセントが、20%超、特に15%超、特に具体的には6%超である場合に、特に有利である。

【0058】

第二の変更によると、工程 c) の終了時に回収される溶媒の全て又は一部は、リサイクル工程 d) において抽出工程 a) に直接リサイクルされる。したがって、この第二の変更は、工程 c) と工程 d) の間に、水の質量パーセントを減少させる工程 d ') を含まない。この第二の変更は、工程 c) の終了時に回収される水の質量パーセントが0.3~20%、特に1%~15%、より具体的には4%~6%である場合に、特に有利である。

【0059】

一実施態様によると、水の質量パーセントを減少させる工程 d ') は、濃縮、デカンテーション、蒸留又はそれらの組み合わせにより、特に濃縮、デカンテーション又はそれらの組み合わせにより、より具体的には、デカンテーションの後の蒸留によって行われてもよい。

10

【0060】

溶媒リサイクルを促進するため、濃縮の間に、71 で、89.4質量%の2-メチルオキシラン及び10.6質量%の水を含む共沸混合物を形成することが有利であってもよい。この場合、溶媒中の水の質量パーセントは、濃縮の後に、1%~25%、5%~20%及びより具体的には10%~12%であってもよい。濃縮の間又は任意でデカンテーションの間に、直接2-メチルオキシラン中に水を溶解させることも有利であり、2-メチルオキシラン中の水の溶解性は、20 で4.1%および60 で4.6%である。この場合、溶媒中の水の質量パーセントは、濃縮又は任意のデカンテーションの後に、0.3%~20%、特に1%~15%、より具体的には4%~6%であってもよい。

20

【0061】

当業者は、共沸混合物を形成する及び/又は2-メチルオキシラン中への水を溶解させる濃度条件を操作して適応させることができるだろう。

【0062】

当業者は、2-メチルオキシラン中に水を溶解させるため、任意のデカンテーションの条件を操作して適応させることができるだろう。

【0063】

特定の実施態様によると、水の質量パーセントを減少させる工程 d ") が、濃縮の後にデカンテーションによって行われてもよく：

30

- 濃縮後の溶媒中の水の質量パーセントは、1%~25%、特に、5%~20%、より具体的には10%~12%であり、

- デカンテーション後の溶媒中の水の質量パーセントは、0.3%~20%、特に1%~15%、より具体的には4%~6%である。

【0064】

粗製オイルは、ゴム、ワックス、遊離脂肪酸、顔料、微量の金属、揮発性臭気化合物及びそれらの混合物などの不純物を含んでもよい。粗製オイルは、それ故、粗製オイルからこれら不純物の少なくとも一つを取り除き、精製オイルを回収する精製工程を経る。有利には、この精製オイルは、例えば、食物への使用、化粧品への使用、医薬への使用及び/又は産業への使用に適していてもよい。

40

【0065】

本発明の一実施態様は、本発明による粗製オイルを製造するための方法の工程 c) で回収された粗製オイルを精製する工程を含む、精製オイルを製造する方法である。

【0066】

本発明による精製オイルを製造する方法によって製造された精製オイルは、トコフェロールを含んでもよい。有利には、トコフェロールを含む精製オイルは、健康影響に有益であってもよい。

【0067】

精製オイル中のトコフェロールの質量濃度は350ppm以上、特に825ppmから

50

10000 ppm、より具体的には1500 ppm～5000 ppm、さらにより具体的には2000 ppm～3000 ppmであってもよい。一つ及び同じ生体基質について、この質量濃度は、ヘキサン又は無水2-メチルオキソランを使用した方法によって製造された精製オイル中のトコフェロールの質量濃度より大きい。

【0068】

きわめて特定の実施態様によると、精製オイル中のトコフェロールの質量濃度は、825 ppm～10000 ppm、より具体的には1500 ppm～5000 ppm、更に具体的には2000 ppm～3000 ppmのトコフェロールの質量濃度で存在するセイヨウアブラナの生体基質から製造される精製オイルを除いて、350 ppm以上、特に825 ppm～10000 ppm、より具体的には1500 ppm～5000 ppm、更により具体的には2000 ppm～3000 ppmであってもよい。

10

【0069】

本発明による精製オイルを製造する方法によって製造された精製オイルは2-メチルオキソランを含んでもよい。

【0070】

粗製オイル中の2-メチルオキソランの質量濃度は、精製工程の間に減少する。したがって、精製オイル中の2-メチルオキソランの質量濃度は極めて低い。典型的には、精製オイル中の2-メチルオキソランの濃度は5 ppm以下、特に0.01 ppm～3 ppm、より具体的には0.1 ppm～1 ppmであってもよい。

【0071】

20

有利には、本発明による精製オイルを製造する方法によって製造された精製オイルは、ヘキサンを含まない。したがって、2-メチルオキソランと対照的に、ヘキサンは神経毒であり、生殖毒性でカテゴリー2に分類されるため、この精製オイルは、ヘキサンを使用した従来法によって得られた精製オイルより安全である。

【0072】

5 ppm超の2-メチルオキソランの質量濃度である精製オイルは、感覚刺激性の特性を低下させる。本発明による精製オイルを製造する方法によって製造された精製オイルは、それ故、有利に、感覚刺激性の特性を満足させる。

【0073】

一実施態様によると、精製工程は、化学精製及び/又は物理精製の工程であってもよい。

30

【0074】

化学精製の工程は以下のサブ工程の少なくとも一つを含んでもよい：

- ゴムを除去して、レシチンとも呼ばれるゴムを取り除き回収する工程、
- 特にソーダによって、塩基化学中和をして、遊離脂肪酸を取り除く工程、
- 漂白して、顔料を取り除き、脱色オイルを回収する工程、及び
- 脱臭して、揮発性臭気化合物を取り除き、蒸留物を回収する工程。

【0075】

物理精製の工程は、以下のサブ工程の少なくとも一つを含んでもよい：

- ゴムを除去して、レシチンとも呼ばれるゴムを取り除き回収する工程、
- 漂白して、顔料を取り除き、脱色オイルを回収する工程、及び
- 蒸留、特にスチーム注入して真空蒸留して、揮発性臭気化合物及び遊離脂肪酸を取り除き、蒸留物の形態で回収する工程。

40

【0076】

化学精製及び物理精製のこれらのサブ工程は、固体/液体抽出によって精製オイルを製造する方法の従来サブ工程である。当業者は、これらを行うためにこれらのサブ工程の条件を操作して適応させることができるだろう。

【0077】

有利には、ゴム除去のサブ工程中に回収されたレシチン及び蒸留工程で回収された蒸留物は、ポリフェノールを含む。これらは、それ故、健康に有益である。

【0078】

50

ゴム除去のサブ工程中に回収されたレシチンは、とりわけ、界面活性剤として使用されてもよい。

【0079】

蒸留工程で回収された蒸留物は、例えば、医薬、栄養補助食品、又は化粧品組成物に使用されてもよい。また、食品サプリメントとして使用されてもよい。

【0080】

本発明の方法は、固体残留物を製造することも可能にする。

【0081】

第二の態様によると、本発明は、本発明によるポリフェノール豊富な粗製オイルを製造する方法の固体/液体抽出工程の a) で得られた固体残留物の回収工程 e) を含む固体残留物の製造方法に関する。

10

【0082】

本発明の意味において、「固体残留物」は、生体基質から出発して本発明による固体残留物を製造する方法によって製造された脱脂固体を意味する。固体残留物はケーキとも呼ばれる。

【0083】

本発明による方法は、生体基質から出発してポリフェノール豊富な粗製オイルを製造することを可能にする；したがって、固体残留物はポリフェノールが枯渇している。

【0084】

本発明による固体残留物を製造する方法によって製造された固体残留物中のポリフェノールの質量濃度は、ヘキサンを使用した従来法によって製造された固体残留物中のポリフェノールの質量濃度より低い。

20

【0085】

本発明による固体残留物の製造方法によって製造された固体残留物は、ポリフェノール及び残留オイルを含み、固体残留物中のポリフェノールの質量濃度は、3000 ppm 以下、特に10 ppm ~ 1500 ppm、より具体的には50 ppm ~ 500 ppm であり、固体残留物中の残留オイルの質量濃度は、5% 以下、特に0.1% ~ 3%、より具体的に0.3% ~ 2% である。

【0086】

有利には、ポリフェノールの質量濃度をこれらの範囲の値内にすることによって、これらの固体残留物由来の粉末、タンパク質分離物及びタンパク質濃縮物中の感覚刺激性の問題、例えば、暗い色及び/又は苦みの出現の問題を、減少又はさらには避けることも可能にする。

30

【0087】

更に、一つ及び同一の生体基質に対して、本発明による固体残留物を製造する方法によって製造された固体残留物は、ヘキサン又は無水2-メチルオキシランを使用した従来法によって製造された固体残留物より、低い残留オイルの質量濃度を有する。

【0088】

本発明の意味において、固体残留物に含まれる「残留オイル」は、規格NF EN ISO 734 : 2016年2月に記載される方法によって抽出されるオイルである。

40

【0089】

固体残留物の回収工程 e) は、固体残留物から液体画分を分離することを可能にする。典型的には、本工程 e) は、ろ過によって行われてもよい。

【0090】

固体残留物は、本発明による方法の溶媒、特に2-メチルオキシランを含んでもよい。固体残留物は、それ故、工程 e) の後に、一方は溶媒、及びもう一方は脱溶媒された固体残留物を回収するために、脱溶媒する工程 f) を経てもよい。

【0091】

したがって、本発明の別の実施態様は、一方は溶媒及びもう一方は脱溶媒された固体残留物を回収するために、本発明による固体残留物の製造方法の工程 e) で回収された固体

50

残留物の脱溶媒の工程 f) を含む脱溶媒された固体残留物を製造する方法である。

【 0 0 9 2 】

一実施態様によると、脱溶媒工程 f) は、固体残留物を加熱して、その後加熱された固体残留物に蒸気を注入することによって、任意選択で真空にすることを伴って、行われてもよい。

【 0 0 9 3 】

例えば、蒸気は、本発明による溶媒の蒸気、本発明による溶媒の過熱蒸気、無水 2 - メチルオキシソランの蒸気、無水 2 - メチルオキシソランの過熱蒸気、スチーム、過熱スチーム及びそれらの混合物であってもよく、特に本発明による溶媒の過熱蒸気又は無水 2 - メチルオキシソランの過熱蒸気、より具体的には、本発明による溶媒の過熱蒸気であってもよい。

10

【 0 0 9 4 】

従来では、脱溶媒工程は、固体残留物に存在する 2 - メチルオキシソランの質量濃度を低減する。したがって、脱溶媒された固体残留物は、2 - メチルオキシソランを含み、2 - メチルオキシソランの質量濃度は、典型的には、1 0 0 0 p p m 未満、特に 1 0 p p m ~ 5 0 0 p p m、特に具体的には 1 0 0 p p m ~ 3 0 0 p p m であってもよい。

【 0 0 9 5 】

典型的には、脱溶媒された固体残留物中の残留オイルの質量濃度は、5 % 以下、特に 0 . 1 % ~ 3 %、より具体的には 0 . 3 % ~ 2 % である。

【 0 0 9 6 】

一実施態様によると、固体残留物は、脱溶媒工程 f) の前に、固体残留物の水含有量を調整するための追加の湿らせる工程などの前処理の工程を経てもよい。有利には、この追加の湿らせる工程は、固体残留物の脱溶媒を促進させてもよい。当業者は、固体残留物の所望の水含有量の機能として追加の湿らせる工程を適応させることができるであろう。

20

【 0 0 9 7 】

脱溶媒された固体残留物は、例えば、動物試料又は人間への栄養を対象とした副生成物に変換されてもよい。

【 0 0 9 8 】

本発明の別の実施態様は、したがって、本発明による脱溶媒された固体残留物の製造方法の工程 f) において回収された脱溶媒された固体残留物を変換して副生成物を製造する工程 g) を含む副生成物を製造する方法である。

30

【 0 0 9 9 】

有利には、本発明による副生成物の製造方法によって製造された副生成物は、特に動物試料、特に牛属の試料に適している。実際、固体残留物から得られるため、それは脱脂であり、動物、とくに牛属の消化を乱さない。更に、この副生成物は、2 - メチルオキシソランとは対照的に、ヘキサンは神経毒であり、生殖毒性のカテゴリー 2 に分類されるため、ヘキサンを使用した従来の方法によって得られた副生成物より安全である。

【 0 1 0 0 】

一実施態様によると、副生成物は、粉末、タンパク質濃縮物、タンパク質分離物、組織状タンパク質及びそれらの混合物から選択されもよい。

【 0 1 0 1 】

本発明の意味において、「粉末」は、固体残留物から粉末を得るために、それらをすりつぶし、ミル又は微粉碎して得られた副生成物を意味する。

40

【 0 1 0 2 】

本発明の意味において、「タンパク質濃縮物」は、糖及び非栄養因子を取り除き、6 0 ~ 7 0 % のタンパク質を含有する固体画分を得るために、固体液体抽出によって固体残留物の処理由来の副生成物を意味する。

【 0 1 0 3 】

本発明の意味において、「タンパク質分離物」は、約 9 0 % のタンパク質を含有する固体画分を得るために、連続の工程によって、水性媒体中の固体残留物の処理由来の副生成物を意味する。

50

【 0 1 0 4 】

本発明の意味において、「組織状タンパク質」は、押出によって、粉末又はタンパク質濃縮物の処理由来の副生成物である。

【 0 1 0 5 】

一実施態様によると、変換工程 g) は、すりつぶし工程、固体 - 液体抽出工程、タンパク質可溶化工程、タンパク質沈殿工程、遠心分離工程、押出工程、タンパク質変性工程、タンパク質機能化工程、またはそれらの混合から選択されてもよい。

【 0 1 0 6 】

当業者は、得たい副生成物の機能に応じて変換工程 g) を選択し、適応することができるだろう。

【 0 1 0 7 】

例えば、粉末を製造するために、変換工程 g) は、すりつぶし工程であってもよい。

【 0 1 0 8 】

例えば、タンパク質濃縮物を製造するために、変換工程 g) は水 - アルコール混合物を使用して固体 - 液体抽出の工程であってもよい。

【 0 1 0 9 】

例えば、タンパク質分離物を製造するために、変換工程 g) は固体残留物に最初に存在する糖及び繊維の選択的な除去のため、特定の pH 値でタンパク質を可溶化及び沈殿させる連続工程であってもよい。

【 0 1 1 0 】

例えば、組織状タンパク質製造のために、変換工程 g) は、粉末又はタンパク質濃縮物から出発した押出工程であってもよい。

【 0 1 1 1 】

変換工程 g) は、2 - メチルオキシソランの質量濃度を減少させてもよい。したがって、副生成物は、2 - メチルオキシソランを含み、その2メチルオキシソランの質量濃度は1000 ppm未満、特に500 ppm未満、特に具体的には0.5 ppm ~ 50 ppmである。

【 0 1 1 2 】

副生成物中の2 - メチルオキシソランの質量濃度は、副生成物に依存し得る。

【 0 1 1 3 】

例えば、粉末中の2 - メチルオキシソランの質量濃度は、1000 ppm未満、特に500 ppm未満、特に具体的には5 ppm ~ 50 ppmであってもよい。

【 0 1 1 4 】

タンパク質濃縮物中、タンパク質分離物中、又は組織状タンパク質中の2 - メチルオキシソランの質量濃度は、典型的には30 ppm未満、特に0.5 ppm ~ 20 ppm、特に具体的には8 ppm ~ 12 ppmであってもよい。

【 0 1 1 5 】

典型的には、副生成物中の残留オイルの質量濃度は5%以下、特に0.1% ~ 3%、より具体的には0.3% ~ 2%である。

【 0 1 1 6 】

一実施態様によると、本発明による方法は、脱溶媒の工程 f) で回収された溶媒の全て又は一部を抽出工程 a) にリサイクルする工程 h) を更に含んでもよい。

【 0 1 1 7 】

有利には、脱溶媒の工程 f) で回収された溶媒のリサイクルは、本発明による方法の原材料における経済的なコストを低減し、それ故、その産業実行可能性を向上させることを可能にする

【 0 1 1 8 】

第一の変更によると、脱溶媒された工程 f) の終了時に回収されたすべて又は一部の溶媒は、リサイクル工程 h) の前に、水の質量パーセントを減少させる工程 h') を経る。この第一の変更は、脱溶媒工程 f) の終了時に回収された溶媒中の水の質量パーセントが20%超、特に15%超、特に具体的には6%超である場合、特に有利である。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 9 】

第2の変更によると、脱溶媒工程 f) の終了時に回収された全て又は一部の溶媒は、リサイクル工程 h) において、抽出工程 a) に直接リサイクルされる。従って、第二の変更において、本方法は、脱溶媒工程 f) とリサイクル工程 h) の間に、水の質量パーセントを減少させる工程 h') を含まない。この第二の変更は、脱溶媒工程 f) の終了時に回収される溶媒中の水の質量パーセントが 0 . 3 % から 2 0 % 、特に 1 % ~ 1 5 % 、より具体的には 4 % ~ 6 % である場合に、特に有利である。

【 0 1 2 0 】

水の質量パーセントを減少させる工程 h') は、水の質量パーセントを減少させる工程 d') と同じ条件で行われる。

10

【 0 1 2 1 】

具体的な実施態様によると、工程 c) 及び f) において回収されるすべて又は一部の溶媒は、混合されてもよく、いくつか又はすべての混合物は、リサイクル工程 i) において、抽出工程 a) にリサイクルされてもよい。

【 0 1 2 2 】

第一の変更によると、工程 c) 及び f) において回収された全て又は一部の溶媒は、混合され、いくつか又はすべての混合物が、リサイクル工程 i) において抽出工程 a) にリサイクルされる前に、水の質量パーセントを減少させる工程 i') を経てもよい。

【 0 1 2 3 】

第二の変更によると、工程 c) 及び f) で回収された溶媒の全て又は一部は混合され、いくつか又はすべての混合物は、リサイクル工程 i) において、抽出工程 a) に直接リサイクルされてもよい。従って、この第二の変更において、本方法は、工程 c) 及び f) 並びに工程 i) の間に、水の質量パーセントを減少させる工程 i') を含まない。

20

【 0 1 2 4 】

水の質量パーセントを減少させる工程 i') は、水の質量パーセントを減少させる工程 d') と同じ条件で行われる。

【 0 1 2 5 】

特に具体的な実施態様によると、本発明による粗製オイルの製造方法は、以下の工程を含む：

a) 生体基質を溶媒で固体 / 液体抽出して、一方は粗製オイル及び溶媒を含む液体画分並びにもう一方は固体残留物を得る工程、

30

b) 粗製オイル及び溶媒を含む液体画分を回収する工程、

c) スチーム蒸留によって液体画分から粗製オイル及び溶媒を分離し、一方は粗製オイル、もう一方は溶媒を回収する工程、および

d) 濃縮の後にデカンテーションによって工程 c) の終了時に回収された全て又は一部の溶媒中の水の質量パーセントを減少させ、

- 濃縮の後の溶媒中の水の質量パーセントが、 1 % ~ 2 5 % 、特に 5 % ~ 2 0 % 、及びより具体的に 1 0 % ~ 1 2 % であり、且つ

- デカンテーションの後の溶媒中の水の質量パーセントが、 0 . 3 % ~ 2 0 % 、特に 1 % ~ 1 5 % 、より具体的には 4 % ~ 6 % である

40

工程 d') の後に、工程 a) に、工程 c) で回収された全て又は一部の溶媒をリサイクルする工程。

【 0 1 2 6 】

特に具体的な実施態様によると、本発明による脱溶媒された固体残留物の製造方法は以下の工程を含む：

a) 生体基質を溶媒で固体 / 液体抽出して、一方は粗製オイル及び溶媒を含む液体画分、並びにもう一方は固体残留物を得る工程、

b) 液体画分と固体残留物を分離する工程、

e) 固体残留物を回収する工程、

f) 工程 e) で回収された固体残留物を脱溶媒して、一方は溶媒、もう一方は脱溶媒され

50

た固体残留物を得る工程、

h) 工程 f) で回収された全て又は一部の溶媒を工程 a) をリサイクルする工程。

【0127】

特に具体的な実施態様によると、本発明による副生成物の製造方法は以下の工程を含む：

a) 生体基質を溶媒で固体/液体抽出して、一方は粗製オイル及び溶媒を含む液体画分、並びにもう一方は固体残留物を得る工程、

b) 液体画分と固体残留物を分離する工程、

e) 固体残留物を回収する工程、

f) 工程 e) で回収された固体残留物を脱溶媒して、一方は溶媒、もう一方は脱溶媒された固体残留物を得る工程、

g) 工程 f) において回収された脱溶媒された固体残留物を変換して、副生成物を製造する工程、並びに

h) 工程 f) で回収された全て又は一部の溶媒を工程 a) をリサイクルする工程。

【0128】

上記説明したように、本発明による粗製オイルの製造方法は、有利には、2-メチルオキソランを含んでもよく、ポリフェノールが豊富な粗製オイルを製造することを可能にする。

【0129】

したがって、本発明は、生体基質由来のポリフェノール豊富な粗製オイルにも関し、前記粗製オイルは、1種以上のポリフェノール、2-メチルオキソランを含み、ポリフェノールの質量濃度は、100 ppm以上であること、特に前記粗製オイルは、本発明による粗製オイルの製造方法によって得ることが可能であることを特徴とする。

【0130】

本発明の意味において、「ポリフェノール豊富な粗製オイル」は、1種以上のポリフェノールを含む組成オイルを意味し、そのポリフェノールの質量濃度は、100 ppm以上、特に320 ppm~2000 ppm、より具体的には350 ppm~1500 ppm、更により具体的には、400 ppm~1200 ppmである。

【0131】

典型的には、粗製オイル中の2-メチルオキソランの質量濃度は、0.5 ppm~500 ppm、特に50 ppm~300 ppmであってもよい。

【0132】

粗製オイルはトコフェロールを含んでもよい。

【0133】

粗製オイル中のトコフェロールの質量濃度は、350 ppm以上、特に825 ppm~10000 ppm、より具体的には1500 ppm~5000 ppm、更により具体的には2000 ppm~3000 ppmであってもよい。一つ及び同じ生体基質について、このトコフェロールの質量濃度は、ヘキサン又は無水2-メチルオキソランを使用した方法によって製造された粗製オイル中のトコフェロールの質量濃度より大きい。

【0134】

きわめて特定に実施態様によると、825 ppm~10000 ppm、より具体的には、1500 ppm~5000 ppm、更により具体的には2000 ppm~3000 ppmのトコフェロールの質量濃度で存在し得るセイヨウアブラナの生体基質から製造される粗製オイルを例外として、粗製オイル中のトコフェロールの質量濃度は、350 ppm以上、特に825 ppm~10000 ppm、より具体的には、1500 ppm~5000 ppm、更により具体的には2000 ppm~3000 ppmであってもよい。

【0135】

生体基質は、上記の様に、本発明による粗製オイルを製造するための方法に関連する。

【0136】

粗製オイルは、ポリフェノール豊富であり、トコフェロールを含んでもよいため、有利には、健康に有益であってもよい。有利には、粗製オイルは、例えば、食品への使用、化

10

20

30

40

50

粧品への使用、医薬品への使用及び／又は産業への使用に適していてもよい。

【0137】

したがって、本発明は、食品組成物、化粧品組成物、医薬品組成物等の組成物を調製するための粗製オイルの使用に関する。

【0138】

上記説明したように、本発明の一実施態様による精製オイルを製造する方法は、有利には、精製オイルが健康の影響に有益であってもよいように、トコフェロールを含む精製オイルを製造することを可能にする。

【0139】

したがって、本発明は、トコフェロールを含む生体基質由来の精製オイルに関し、精製オイル中のトコフェロールの質量濃度は、500 ppm以上であり、特に前記精製オイルは、本発明の一実施態様による精製オイルの製造方法によって得ることが可能である。

10

【0140】

典型的には、精製オイル中のトコフェロールの質量濃度は350 ppm以上、特に825 ppm～10000 ppm、より具体的には1500 ppm～5000 ppm、さらにより具体的には2000 ppm～3000 ppmであってもよい。一つ及び同じ生体基質について、このトコフェロールの質量濃度は、ヘキサシメチルオキソランを使用した方法によって製造される精製オイル中のトコフェロールの質量濃度より大きい。

【0141】

きわめて特定の実施態様によると、825 ppm～10000 ppm、より具体的には1500 ppm～5000 ppm、更に具体的には2000 ppm～3000 ppmのトコフェロールの質量濃度で存在し得るセイヨウアブラナの生体基質から製造される精製オイルを例外として、精製オイル中のトコフェロールの質量濃度は、350 ppm以上、特に850 ppm～10000 ppm、より具体的には1500 ppm～5000 ppm、さらにより具体的には2000 ppm～3000 ppmであってもよい。

20

【0142】

本発明の精製オイルは、2-メチルオキソランを含んでもよい。この精製オイルは、2-メチルオキソランとは対照的に、ヘキサシメチルオキソランは神経毒であり、生殖毒性のカテゴリー2に分類されるため、ヘキサシメチルオキソランを使用した従来方法によって製造される精製オイルより安全である。

30

【0143】

一実施態様によると、精製オイル中の2-メチルオキソランの質量濃度は、5 ppm以下、特に0.01 ppm～3 ppm、より具体的には0.1 ppm～1 ppmであってもよい。

【0144】

2-メチルオキソランの質量濃度が5 ppm超である精製オイルは、感覚刺激性の特性を悪化させる。本発明による精製オイルは、従って、有利には感覚刺激性の特性を満足する。

【0145】

生体基質は、上記の様に、本発明による粗製オイルの製造方法に関連する。

40

【0146】

トコフェロールを含む精製オイルは、有利には健康に有益であってもよい。有利には、精製オイルは、例えば、食品への使用、化粧品への使用、医薬への使用に適していてもよい。

【0147】

したがって、本発明は、食品組成物、化粧品組成物、及び医薬品組成物等の組成物の調製のためにこの精製オイルの使用に関する。

【0148】

本発明の一実施態様による精製オイルの製造方法は、レシチン及び／又はポリフェノールを含む蒸留物を製造することを可能にもする。

50

【0149】

したがって、本発明は、ポリフェノールを含む生体基質由来のレシチンに関し、特に前記レシチンは、本発明の一実施態様による精製オイルの製造方法によって得ることが可能である。

【0150】

生体基質は、上記の様に、本発明による粗製オイルの製造方法と関連する。

【0151】

有利には、レシチンはポリフェノールを含む。それらはしたがって健康に有益である。

【0152】

これらのレシチンは、特に界面活性剤として使用されもよい。

10

【0153】

したがって、本発明は界面活性剤としてのこれらのレシチンの使用に関する。

【0154】

本発明は、ポリフェノールを含む生体基質由来の蒸留物に関し、特に前記蒸留物は、本発明の一実施態様による精製オイルの製造方法によって得ることが可能である。

【0155】

生体基質は、上記の様に本発明による粗製オイルの製造方法と関連する。

【0156】

蒸留物は、例えば、医薬品、栄養補助食品、又は化粧品組成物に使用されてもよい。それは、食品サプリメントとして使用されてもよい。

20

【0157】

したがって、本発明は、医薬組成物、栄養補助食品組成物、又は化粧品組成物等の組成物の調製のためにこの蒸留物の使用に関する。本発明は、食品サプリメントとしてのこの蒸留物の使用に関する。

【0158】

上記説明したように、本発明の一実施態様による固体残留物の製造方法は、有利には、ポリフェノールが枯渇して、低い質量濃度の残留オイルを含む固体残留物を製造することを可能にする。

【0159】

したがって、本発明の一実施態様は、ポリフェノール及び残留オイルを含む生体基質由来の固体残留物であって、そのポリフェノールの質量濃度が、3000 ppm以下、特に10~1500 ppm、より具体的には50~500 ppmであって、その残留オイルの質量濃度は、5%以下、特に、0.1%~3%、より具体的には0.3%~2%であり、特に、前記固体残留物は、本発明の一実施態様による固体残留物の製造方法によって得ることが可能である。

30

【0160】

有利には、ポリフェノールの質量濃度をこの範囲の値内にすることによって、これらの固体残留物由来の粉末、タンパク質分離物及びタンパク質濃縮物中の、暗い色及びノ又は苦みの出現などの感覚刺激性の問題を減少又はさらには避けることを可能にする。

【0161】

生体基質は、上記の様に、本発明の粗製オイルの製造方法と関係する。

40

【0162】

固体残留物に含まれる残留オイルは、上記定義するように、固体残留物の製造方法と関係する。

【0163】

一実施態様によると、固体残留物は、2-メチルオキシランを含んでもよい。

【0164】

一実施態様によると、固体残留物は、ヘキサンを含まない。

【0165】

固体残留物は、その後、例えば動物試料又は人間への栄養を目的として副生成物に変換

50

されてもよい。

【0166】

本発明は、動物又は人間のための食品組成物を調製するためのこの固体残留物の使用にも関する。

【0167】

有利には、上記脱溶媒された固体残留物の製造方法で脱溶媒された固体残留物を製造することを可能にする。

【0168】

したがって、本発明の一実施態様は、2 - メチルオキシソランを含む生体基質由来の脱溶媒された固体残留物であり、その2 - メチルオキシソランの質量濃度は、1000 ppm未満、特に10 ppm ~ 500 ppm、特に具体的には100 ppm ~ 300 ppmであり、特に前記脱溶媒された固体残留物は、本発明の一実施態様による脱溶媒された固体残留物の製造方法によって得ることが可能である。

10

【0169】

典型的には、脱溶媒された固体残留物中の残留オイルの質量濃度が5%以下、特に0.1% ~ 3%、より具体的には0.3% ~ 2%である。

【0170】

一実施態様によると、脱溶媒された固体残留物はヘキサンを含まない。

【0171】

生体基質は、上記の様に本発明による粗製オイルの製造方法に関係する。

20

【0172】

脱溶媒された固体残留物は、その後、例えば動物試料又は人間への栄養を目的とした副生成物に変換されてもよい。

【0173】

本発明は、動物又は人間のための食品組成物を調製するためにこの脱溶媒された固体残留物の使用にも関する。

【0174】

有利には、栄養吸収、特に動物の栄養吸収に特に適切な副生成物を、上記の副生成物の製造方法で製造することも可能である。

【0175】

したがって、本発明は、2 - メチルオキシソランを含む生体基質由来の副生成物にも関し、その2 - メチルオキシソランの質量濃度は、1000 ppm未満、特に500 ppm未満、特に具体的には0.5 ppm ~ 50 ppmであり、特に前記副生成物は、本発明の一実施態様による副生成物の製造方法によって得ることが可能である。

30

【0176】

一実施態様によると、副生成物は、粉末、タンパク質濃縮物、タンパク質分離物、組織状タンパク質及びそれらの混合物から選択されてもよい。

【0177】

副生成物中の2 - メチルオキシソランの質量濃度は、副生成物に依存してもよい。

【0178】

例えば、粉末中の2 - メチルオキシソランの質量濃度は、1000 ppm未満、特に500 ppm未満、特に具体的には5 ppm ~ 50 ppmであってよい。

40

【0179】

タンパク質濃縮物中、タンパク質分離物中、又は組織状タンパク質中の2 - メチルオキシソランの質量濃度は、典型的には、30 ppm未満、特に5 ppm ~ 20 ppm、特に具体的には8 ppm ~ 12 ppmであってよい。

【0180】

典型的には、副生成物中の残留オイルの質量濃度は、5%以下、特に0.1% ~ 3%、より具体的には0.3% ~ 2%である。

【0181】

50

一実施態様によると、副生成物はヘキサンを含まない。

【0182】

生体基質は、上記のように本発明による粗製オイルの製造方法に関係する。

【0183】

副生成物は、特に栄養摂取、特に動物の栄養摂取に適しているため、本発明は、食品組成物、特に動物向けの食品組成物を調製するためのこの副生成物の使用にも関する。

【0184】

典型的には、粗製オイル中、固体残留物中、レシチン中、及び蒸留物中のポリフェノールの質量濃度は、「American Journal of Enology and Viticulture 28, No. 1 (1977年1月1日): 49-55」のレビュー中に見られる「Total Phenol Analysis: Automation and Comparison with Manual Methods」の研究中にSlinkard及びSingletonによって記載されるいわゆる「Folin Ciocalteu」法によって決定される。当業者は、サンプルにこの方法を、96 - ウェルマイクロプレートリーダーにそれらを適用するために、どのように適応させて分析されるか知っている (FLUOstar Omega, BMG LABTECH, フランス)。

10

【0185】

典型的には、粗製オイル中及び精製オイル中のトコフェロールの質量濃度は、規格NF EN ISO 9936:2016年6月によって決定される。

【0186】

粗製オイル、精製オイル、固体残留物、脱溶媒された固体残留物、粉末、組織状タンパク質、タンパク質濃縮物及びタンパク質分離物中の2 - メチルオキシランの質量濃度は、いわゆる「GC - ヘッドスペース」(ヘッドスペースからのサンプリングでのガスクロマトグラフィー)の従来の分析化学技術を使用して測定される。この分析技術は、オイル上のマトリックス中及び固体マトリックス中に含有される揮発性化合物に分析に適していることが当業者に知られる。操作条件はサンプルに依存し、当業者はこのサンプルを適応させることができるだろう。

20

【0187】

例えば、タンパク質分離物に対する操作条件は、以下のとおりである：分析される0.50 ± 0.01 gのサンプルを、「ヘッドスペース」技術に特別に設計された20 mLのボトル(23 × 77 mm)に量り入れ、その後7.0 mLの超純水及び1.0 mLのDMF (N, N - ジメチルホルムアミド)をボトルに加える。ボトルを、その後適切なセプタムが装備されたストッパーで封印する。ボトルをその後分析の前に30秒間激しく攪拌する。ヘッドスペースへのサンプリング及びインジェクションの工程の操作条件は、以下のとおりである：機器 = HeadSpace module 7697A；脱着 = 100 20分；移送ライン温度 = 160 ；インジェクションループ温度 = 130 ；インジェクション体積 = 1 µL、ヘリウム圧 = 12 PSI。クロマトグラフィーの分離の工程の操作条件は以下のとおりである：機器 = GC 7890A (Agilent)；カラム = DB624 - 60m - 320 µm - 1.8 µm；ライナー = Agilent 5190-6168 (UltraInert, スプリットレス, ストレート, 2 mm id)；インジェクター温度 = 250 ；キャリアガスの性質及び流量 = He, 1.3 mL / 分；加熱炉の温度プロファイル = 60 °C(3分) - 傾斜5 °C / 分70 °Cまで - 傾斜10 °C / 分220 °Cまで - 220 °C (2分)。検出工程の操作条件は以下のとおりである；検出の種類 = マススペクトロメーター (MS)；同定及び定量のための総イオン電流について、イオン化 = EI, SIMモード (イオン56, 71 及び 86 Da)；ソースの温度 = 230 ；四極子の温度 = 150 。すべての試薬、溶媒及び材料は適切な分析グレードを使用した。

30

40

分析されるタンパク質分離物のサンプル中の2 - メチルオキシランの質量濃度は、適切な範囲の2 - メチルオキシランの質量濃度に対する校正曲線を使用して決定される。

【0188】

固体残留物には、操作条件は以下のとおりである；最初にすべての固体残留物を、0.2 mmの篩を装備したZM200の遠心すりつぶしミル (Retsch GmbH) 中ですりつぶす。分析される0.5 ± 0.01 gのすりつぶされたサンプルを、「ヘッドスペース」技

50

術に特別に設計された 20 mL のボトル (23 × 77 mm) 内に量り入れる。その後正確に 2.0 mL の水をボトルに加え、その後セプタムが装備されたストッパーで封印する。ボトルを分析の前に少なくとも 5 分間立てたままにする。ヘッドスペースへのサンプリング及びインジェクションの工程の操作条件は、以下のとおりである：機器 = 「Turbomatrix HS40」 (Perkin Elmer)；脱着 = 80 60 分；移送ライン温度 = 120 ；ニードル温度 = 110 ；インジェクション体積 = 0.2 μL、水素圧 = 20 PSI。クロマトグラフィーの分離の工程の操作条件は以下のとおりである：機器 = Clarus 500 (Perkin Elmer)；カラム = DB1 - 30m - 0.32mm - 3.0 μm；インジェクター温度 = 110 ；加熱炉温度 = 40 (7分、等温)。検出工程の操作条件は以下のとおりである；検出の種類 = 水素炎イオン検出器 (FID)；検出器温度 = 250 ；水素圧 = 20 PSI。すべての試薬、溶媒及び材料は適切な分析グレードを使用した。

10

事前にプロットされた校正曲線が、分析される固体残留物のサンプル中の 2 - メチルオキシソランの質量濃度の決定を可能にし、以下の式による： $C_i = k_i \cdot A_i$ 、ここで C_i は 2 - メチルオキシソランの質量濃度であり、 A_i は 2 - メチルオキシソランに対応するピーク面積であり、 K_i は 2 - メチルオキシソランの校正曲線の傾きである。

【0189】

固体残留物中の残留オイルの質量濃度は、規格 NF EN ISO 734：2016 年 2 月によって決定される。

【実施例】

【0190】

20

以下に示す実施例では、粗製オイル中のポリフェノールの質量濃度を決定する方法は、96 - ウェルマイクロプレートリーダー (FLUOstar Omega, BMG LABTECH, フランス) にそれを使用するための以下に記載される変更を伴って、「American Journal of Enology and Viticulture 28, No. 1 (1977年1月1日): 49-55」のレビュー中に見られる「Total Phenol Analysis: Automation and Comparison with Manual Methods」の研究中に Slinkard 及び Singleton によって記載されるいわゆる「Folin Ciocalteu」法である。

すべての試薬及び溶媒が、適切な分析グレードを使用する。

以下の方法によって、事前に粗製オイル中に含まれるポリフェノールを抽出する：1 g のオイルを 1 mL のヘキサン中に希釈し、その後溶液を 3 mL のメタノール / 水混合物 (60 体積% / 40 体積%) で 3 連続抽出によって抽出する。それぞれの抽出の後、2 相を攪拌してその後遠心分離によって分離し、(10000 rev.min⁻¹ / 10分 / 20) 液体水 - アルコール相を収集する (任意の潜在的に形成される堆積、沈殿又は固体粒子を扱わない)。3つの水 - アルコール相が収集され、その後 1 mL のヘキサンで洗浄される。相を遠心分離によって分離し、その後水 - アルコール相を 10 mL の目盛り付きフラスコに移し、体積をメタノール / 水混合物 (60 体積% / 40 体積%) で標点した。

30

マイクロピペットを使用して、溶液の 20 μL をマイクロプレートウェルに落とし、75 g / L で 80 μL の Na₂CO₃ (無水、Acros Organics) の水溶液を加えた。同じ混合を 7つの他のウェルで繰り返し、すなわち分析される粗製オイル 1 サンプル当たり合計 8 ウェルであった。その後、事前に蒸留水中の 1 / 10 (v / v) に希釈された 100 μL の Folin Ciocalteu 試薬 (Panreac AppliChem, 参照 251567.1609) をそれぞれのウェルにマイクロプレートリーダーの自動インジェクターによって自動で加える。装置中で暗い条件で 1 時間攪拌後に、それぞれのウェルの吸光度の読み取りを、750 nm でのマイクロプレートリーダーの UV - 可視検出器によって行った。平行して、校正曲線を、0 ~ 100 mg / L の没食子酸の濃度範囲で、相及びメタノール / 水混合物を含む溶液が、没食子酸の 8 種の水性溶液の一つで置き換えられたことを除いて、サンプルに対して記載された同じ分析方法により、没食子酸 (Sigma-Aldrich) の 8 種の水性溶液を使用して作る。

40

第二に、(糖、タンパク質等を還元する) Folin Ciocalteu 試薬と反応性しているかもしれないオイル中に存在する非フェノール性化合物を取り除くため、粗製オイルから事前

50

に得られた 5 mL のポリフェノールの溶液を 0.1 N の HCL 溶液で pH = 3.5 に酸性化する。その後 5 mL の蒸留水及び 1 g のポリビニルポリピロリドン (PVPP、粒子径約 110 μm 、Sigma-Aldrich) を、ポリフェノールを捕捉するために、混合物に加える。混合物を 25 で 10 分間機械的に攪拌した後、10000 $\text{rev}\cdot\text{min}^{-1}$ で 10 分間 20 で遠心分離する。上澄みをその後取り、その後フィルターシリンジ (0.25 μm) を使用してろ過し、その後 PVPP で処理されていない溶液と同じ方法で分析する。

PVPP で処理されたこの溶液の吸光度を、「ブランク」として使用し、事前に得られた値から引く。

したがって得られた吸光度の値は、非フェノール性化合物の寄与が引かれた 8 種のウェルの吸光度測定からの平均値から引かれ、校正曲線の式からのサンプル中のポリフェノールの質量濃度の計算に役に立つ。分析に最初に使用されたオイルの質量を考慮して、サンプル中のポリフェノールの質量濃度は、没食子酸の μg (EAG と略される) / 粗製オイルの g、又は同等の方法で、ppm で表される。

【0191】

以下に示す実施例において、粗製オイル中及び精製オイル中のトコフェロールの質量濃度の決定方法は、規格 NF EN ISO 9936:2016年6月である。

【0192】

以下に示すサンプルにおいて、精製オイル中の 2 - メチルオキシソランの質量濃度の決定方法が、以下に記載する条件によって、従来の分析化学技術、いわゆる「GC - ヘッドスペース」(ヘッドスペースからのサンプリングでのガスクロマトグラフィー) を使用して適用される。この分析技術は、オイル状のマトリックス中に含有される揮発性化合物の分析に適していることが当業者に知られる。

すべての試薬、溶媒及び材料が適切な分析プレートを使用した。最初に、分析される 5 ± 0.01 g の精製オイルを、「ヘッドスペース」技術に特別に設計された 20 mL のボトル (23 x 77 mm) に量り入れる。その後正確に 15 μL の標準溶液 (オクタン中に 40% 体積 / 体積のヘプタン) を 20 mL のボトルに加え、セプタムが装備されたストッパーで封印する。20 mL のボトルを、分析の前に 5 分間激しく攪拌される (Vortex)。ヘッドスペースへのサンプリング及びインジェクションの工程の操作条件は、以下のとおりである：機器 = 「Turbomatrix HS40」(Perkin Elmer)；脱着 = 80 60 分；移送ライン温度 = 120 ；ニードル温度 = 110 ；インジェクション体積 = 0.2 mL、水素圧 = 20 PSI。クロマトグラフィーの分離の工程の操作条件は以下のとおりである：機器 = Clarus 500 (Perkin Elmer)；カラム = DB1 - 30m - 0.32mm - 3.0 μm ；インジェクター温度 = 150 ；加熱炉温度 = 40 (3分)、及びその後傾斜 10 / 分で 110 まで (0分)。検出工程の操作条件は以下のとおりである；検出の種類 = 水素炎イオン検出器 (FID)；検出器温度 = 250 ；水素圧 = 11 PSI。

分析される精製オイルのサンプル中の 2 - メチルオキシソランの質量濃度は、以下の式から決定される： $C_{\text{MeOx}} = a * (A_{\text{MeOx}} / A_{\text{heptane}})$ 、ここで C_{MeOx} は 2 メチルオキシソランの質量濃度であり、 A_{MeOx} は 2 - メチルオキシソランに対応するピーク面積であり、 A_{heptane} はヘプタン (内部標準) に対応するピーク面積であり、「a」は事前に設定された 2 - メチルオキシソランの校正曲線の傾きである。

2 メチルオキシソラン及びヘプタンを含む既知の量の溶液を、2 - メチルオキシソランを含まない精製オイルに加えて、0.51、1.02、2.05、5.12 及び 10.25 $\mu\text{g} / \text{g}$ のオイルの質量濃度を得て、溶液分析化学の標準的な原理によって、校正曲線をプロットした。

【0193】

本発明による実施例 1：2 メチルオキシソラン及び水を含む溶媒

【0194】

実施例 1 - 1：大豆の基質

【0195】

粗製大豆油を、ソックスレー型 (抽出システム B-811、Buchi) の自動抽出システ

10

20

30

40

50

ムを使用して外皮を除去した大豆から抽出した（供給者：OLEAD，種類：ES PALLADOR，収穫：フランス，2017年，水含有量：8.5% ± 0.3）。使用された溶媒は、100 gの溶媒当たり4.5 gの蒸留水を含む2メチルオキシラン（BHTで安定化される、Sigma Aldrich）の混合物である。

【0196】

約50 gの大豆をカッティングミルを使用してすりつぶし、1 mmより小さい粒子を得た。

得られた約30 gの粉末を装置（Buchi）に適したガラス抽出カートリッジに量って入れた。カートリッジをその後ソックスレーチャンパーに置き、装置に対するユーザーマニュアルに記載される指示に従って、安全を担保した。

その後170 mLの溶媒を、この目的のために提供される250 mLの受けビーカーに入れた。その後装置を、洗浄又は乾燥がなく、サイクル数を20に固定し、加熱力を10に固定して、「Standard Soxhlet」モードによって操作を始めた。

最終的に、高さ検出器を、「高い」高さの植物基質の約1 cm上に置いて、コンデンサに冷水を供給した（8）。

溶媒を、その後統合された加熱プレートにより沸騰させた。20サイクルの終了時に、抽出オイルを含有するすべての溶媒を受けビーカーに収集し、一方、固体残留物を抽出カートリッジの中に入れてそのままにした。

抽出されたオイルを含む溶媒を20分間室温で冷却したままにして、その後250 mLのフラスコに移送した。溶媒を、減圧下で、その後ロータリーエバポレーターを使用して揮発させた（150 rev/分、50、180 mbar、その後1 mbarにして終了）。

したがって、得られた粗製オイルの重さを量り、その後10分間窒素の軽い気流下で冷却し、封印されたチューブに移し、その後分析まで-20の冷凍庫で貯蔵した。

【0197】

粗製オイル中のポリフェノールの質量濃度は表1に示される。

【0198】

実施例1-2：セイヨウアブラナの基質

【0199】

操作方法は、出発基質がホルのセイヨウアブラナ種子（供給者：OLEAD；原産地：ジロンド(フランス)；収穫：2016年；水含有量：5.2% ± 0.15）であり、使用したソックスレー抽出カートリッジがガラスではなくセルロース製であることを除いて、実施例1-1と同じであった。

【0200】

粗製オイル中のポリフェノールの質量濃度は、表1に示される。

【0201】

実施例1-3：トウモロコシ種子の基質

【0202】

操作方法は、出発基質がトウモロコシ種子（供給者：Avignon大学；原産地：フランス；水含有量 = 7.25%）であり、ソックスレー抽出カートリッジが、ガラスではなくセルロース製であり、センサーの高さを、抽出チャンパーの体積が約175 mLとなるように固定し、抽出時間を、サイクル回数を設定しないで1時間に固定し、加熱強さを12で固定したことを除いて、実施例1-1と同じであった。

【0203】

粗製オイル中のポリフェノールの質量濃度は表1に示される。

【0204】

実施例1-4：綿の種子の基質

【0205】

操作方法は、出発基質が綿の種子（供給者：Avignon大学；原産地：トルコ；水含有量 = 7.99%）であり、種子を事前にすりつぶし、綿繊維のない、穀粒の実のみを回収するように篩にかけたことを除いて、実施例1-3と同じであった

10

20

30

40

50

【0206】

粗製オイル中のポリフェノールの質量濃度は表1に示される。

【0207】

比較例2：ヘキサン又は無水2-メチルオキシソランの溶媒

【0208】

比較例2-1：ヘキサン

【0209】

操作方法及び生体基質が、溶媒がヘキサンであることを除いて、実施例1-1及び1-4と同じであった。

【0210】

ポリフェノールの質量濃度は表1に示される。

【0211】

比較例2-2：無水2-メチルオキシソラン

【0212】

操作方法及び生体基質が、溶媒が無水2-メチルオキシソランであることを除いて、実施例1-1及び1-4と同じであった。

【0213】

ポリフェノールの質量濃度は表1に示される。

【0214】

表1中の結果は、2-メチルオキシソラン及び水を含む溶媒を使用した本発明による方法が、ヘキサン（参照溶媒）及び無水2-メチルオキシソランで得られたオイルよりポリフェノールが豊富であるオイルを製造することを可能にすることを示す。

【0215】

【表1】

[表1]

生体基質	総ポリフェノール (μg 没食子酸 / g 粗製オイル)		
	2メチルオキシソラン + 水	無水 2-メチルオ キシソラン	ヘキサン
大豆	1138	309	25
セイヨウア ブラナ	386	128	13
トウモロコ シ	516	303	10
綿	394	195	52

【0216】

実施例3：溶媒中の水の質量濃度の影響

【0217】

本実施例では、粗製オイルを、3種類の異なる生体基質から出発して、2-メチルオキシソラン（BHTで安定化される、Sigma Aldrich）及び蒸留水を、それぞれの溶媒中、水の質量パーセントが、1%、4.5%、10%又は20%で含む異なる溶媒で固体/液体抽出することによって得た。

【0218】

3種類の生体基質は：

- 大豆（供給者：OLEAD, 種類：ES PALLADOR, 収穫：フランス, 2017年, 水含有量：8.5% ± 0.3）
- セイヨウアブラナ種子（供給者：OLEAD; 原産地：ジロンド(フランス); 収穫：2016年; 水含有量：5.2% ± 0.15）および
- ヒマワリ種子（原産地：スペイン; 供給者：Lile aux epices; バッチ：LPR22-1017; 水含有量：2.54% ± 0.12）である。

これらの3種の油性の種子から抽出された食物オイルは、パーム油は別として世界で最も生産されているものの一つである。

10

【0219】

実施例3において、固体/液体抽出は、還流下で冷浸と呼ばれる抽出方法によって行ったのは、この方法は、「ソックスレー」抽出法より二相の溶媒に対してより適しているためである。

【0220】

本発明による実施例3-1：大豆の基質

【0221】

実施例3-1では、生体基質が大豆であった。

【0222】

約50gの外皮を除去した大豆を、カッティングミルを使用して、1mmより小さい粒子を得るため、すりつぶした。30gの得られた粉末の重さを量り、還流下で抽出できるようにするため、コンデンサを取り付けた250mLのガラスフラスコに入れた。

20

170mLのそれぞれの溶媒を、フラスコに導入し、その後、フラスコの内容物をフラスコヒーターを使用して還流させた。

抽出時間は、最初の還流のしるしから開始して2時間に固定した。2時間の終了時に、加熱のスイッチを切り、混合物を室温で20分間冷却させたままにした。

次に、フラスコの内容物を、コットンの層上にろ過し、オイルを含有する溶媒の固体残留物を一方に分離し、新しい250-mLのフラスコに回収した。その後溶媒を、減圧下でロータリーエバポレーターを使用して揮発させた（150 rev / 分；50 ; 180 mbar ; その後終了時1mbar）。そのようにして得られた粗製オイルの重さを量り、その後微量の残留溶媒を、窒素の軽い気流によって10分間で除去した。オイルを、封印されたチューブに移し、その後分析まで-20の冷凍庫に貯蔵した。

30

【0223】

それぞれの実例を挙げられた溶媒について、ポリフェノールの質量濃度が表2に示される。

【0224】

本発明による実施例3-2：セイヨウアブラナ種子の基質

【0225】

本発明による実施例3-2の方法は、基質がセイヨウアブラナ種子であることは別として、本発明による実施例3-1と同一であった。

40

【0226】

それぞれの実例を挙げられた溶媒について、ポリフェノールの質量濃度が表3に示された。

【0227】

本発明による実施例3-3：ヒマワリ種子の基質

【0228】

本発明による実施例3-3の方法は、基質が外皮を除去されたヒマワリ種子であることを別として、本発明による実施例3-1と同一であった。

【0229】

それぞれの実例を挙げられた溶媒について、ポリフェノールの質量濃度が、表4に示さ

50

れた。

【 0 2 3 0 】

比較例 3 - 4 : ヘキサン

【 0 2 3 1 】

操作方法及び生体基質が、溶媒がヘキサンであることを除いて、実施例 3 - 1 ~ 3 - 3 と同じであった。

【 0 2 3 2 】

それぞれの生体基質について、ポリフェノールの質量濃度が、表 2、3 及び 4 に示された。

【 0 2 3 3 】

比較例 3 - 5 : 無水 2 - メチルオキシソラン

【 0 2 3 4 】

操作方法及び生体基質が、溶媒が無水 2 - メチルオキシソランであることを除いて、実施例 3 - 1 ~ 3 - 3 と同じであった。

【 0 2 3 5 】

それぞれの生体基質について、ポリフェノールの質量濃度が、表 2、3 及び 4 に示された。

【 0 2 3 6 】

【表 2】

[表 2]

基質は大豆である

MeTHF は 2-メチルオキシソランを示す

溶媒	ポリフェノールの質量濃度 (ppm)
ヘキサン (比較例)	58
無水 MeTHF (比較例)	266
MeTHF + 1% H ₂ O (本発明)	396
MeTHF + 4.5% H ₂ O (本発明)	699
MeTHF + 10% H ₂ O (本発明)	813
MeTHF + 20% H ₂ O (本発明)	787

【 0 2 3 7 】

10

20

30

40

50

【表 3】

[表 3]

基質はセイヨウアブラナの種子である

MeTHF は 2-メチルオキソランを示す

溶媒	ポリフェノールの質量濃度 (ppm)
ヘキサン (比較例)	6
無水 MeTHF (比較例)	58
MeTHF + 1% H ₂ O (本発明)	124
MeTHF + 4.5% H ₂ O (本発明)	177
MeTHF + 10% H ₂ O (本発明)	240
MeTHF + 20% H ₂ O (本発明)	270

10

20

【 0 2 3 8 】

30

40

50

【表 4】

[表 4]

基質はヒマワリの種子である

MeTHF は 2-メチルオキシソランを示す

溶媒	ポリフェノールの質量濃度 (ppm)
ヘキサン (比較例)	49
無水 MeTHF (比較例)	52
MeTHF + 1% H ₂ O (本発明)	140
MeTHF + 4.5% H ₂ O (本発明)	181
MeTHF + 10% H ₂ O (本発明)	171
MeTHF + 20% H ₂ O (本発明)	84

10

20

【0239】

表 2 ~ 4 の結果は、2 - メチルオキシソラン及び 1 ~ 20 % の水を含む溶媒を使用した本発明による粗製オイルを調製する方法が、ヘキサン (参照溶媒) 及び無水 2 - メチルオキシソランで得られるオイルよりポリフェノールが方法なオイルを製造することを可能にすることを示す。

30

【0240】

還流下で冷浸と呼ばれる抽出方法によって得られたポリフェノールの総質量濃度 (実施例 3 及び 4) は、「ソックスレー」抽出法によって得られるもの (実施例 1 及び 2) より、論理的に低い。実際、当業者に知られる質量移動の法則に従って、「ソックスレー」抽出法と対照的に、還流下で冷浸と呼ばれる抽出方法で使用された溶媒は、抽出液中でだんだんと濃縮され、それ故、オイルの抽出及びポリフェノールの抽出を制限する。

【0241】

実施例 4 : 脱脂ケーキの製造

【0242】

実施例 4 - 1 : 基質が大豆フレークであり、溶媒が 2 - メチルオキシソラン及び 4 . 5 % の水を含む

40

【0243】

固体 / 液体抽出を、大豆フレーク (供給者 : OLEAD, 収穫 : フランス, 2017年, 水含有量 : 9.96% ± 0.20%, オイル含有量 = 19.19% ± 0.20%, 厚さ 約 1 mm) から出発して、自動抽出装置 (抽出装置 B - 8 1 1, B u c h i) を使用して行った。使用された溶媒は、100 g 当たりの溶媒に 4 . 5 g の蒸留水を含有する 2 - メチルオキシソラン (B H T で安定化される、Sigma Aldrich) の混合物である。

【0244】

約 15 g の大豆フレークの重さを量り、装置 (B u c h i) に対して適切なセルロース

50

製の抽出カートリッジ中に入れた。その後、装置のユーザーマニュアルに記載される指示に従って、カートリッジを抽出チャンバーに入れた。高さ検出器の高さを、抽出チャンバー中の溶媒の最大体積が約 220 mL に相当するように固定した。

【0245】

その後、170 mL の溶媒を、この目的のために提供される 250 mL の受けビーカーに入れた。その後、装置をパラメーター化して、洗浄又は乾燥なしで、時間を 1 時間に固定し、加熱力が 12 に相当する「Standard Soxhlet」モードによって操作して、1 時間当たり 7 ± 1 に相当する抽出チャンバーの充填 - 空にするサイクル数を保証するようにした。

【0246】

溶媒を、その後、統合された加熱プレートによって沸騰させた。60 分の抽出の終了時に、抽出されたオイルを含有するすべての溶媒を受けビーカーに収集し、一方脱脂ケーキがカートリッジ中に残った。受けビーカーの内容物をその後適切なフラスコに移し、その後混合物を、前述の実施例に記載した条件のとおり脱溶媒した。脱脂ケーキを含有するカートリッジを回収し、その後、約 45 °C の温度で少なくとも 10 時間操作して、どの場合においても溶媒の臭気もはや知覚できなくなるまで、換気されたデシケーター (Biosec 型, モデル = TauRo) に置いた。一度脱溶媒されると、脱脂ケーキ中の残留オイルの質量濃度は、マイクロボールミルに替えてカッティングミルを使用して分析されるサンプルが細かくすりつぶされるという、わずかな変更を伴って、「Twisselmann」と呼ばれる方法に相当する、「Continuous Extraction」モードによって自動抽出装置 (抽出装置 B-811, Buchi) を使用して適用される、規格 NF EN ISO 734 : 2016 年 2 月によって、決定される。

【0247】

2 メチルオキシソラン + 水で抽出後に得られる残留オイルの質量濃度は、表 5 に示される。

【0248】

実施例 4 - 2 : 基質がセイヨウアブラナフレークであり、溶媒が 2 - メチルオキシソラン及び 4 . 5 % の水を含む

【0249】

固体 / 液体抽出を、基質がセイヨウアブラナフレーク (供給者: OLEAD; 収穫: フランス 2017 年; 水含有量: $8.21\% \pm 0.13$ 、オイル含有量 = $23.03\% \pm 0.07\%$ 、粒子径 3 mm) であり、抽出時間が 90 分であることを除いて、実施例 4 - 1 と同じ方法によって行った。

【0250】

2 メチルオキシソラン + 水で抽出後に得られた残留オイルの質量濃度は、表 5 に示される。

【0251】

実施例 4 - 3 : 基質がヒマワリフレークであり、溶媒が 2 - メチルオキシソラン及び 4 . 5 % の水を含む

【0252】

固体 / 液体抽出を、基質がヒマワリフレーク (供給者: OLEAD; 収穫: フランス, 2017 年; 水含有量: $5.38\% \pm 0.24$ 、オイル含有量 = $30.81\% \pm 2.59\%$ 、粒子径 10 mm) であり、抽出時間が 90 分であることを除いて、実施例 4 - 1 と同じ方法によって行った。

【0253】

2 メチルオキシソラン + 水で抽出後に得られた残留オイルの質量濃度は、表 5 に示される。

【0254】

比較例 4 - 4 : ヘキサン

【0255】

操作方法及び生体基質が、溶媒がヘキサンであること及び加熱強さを 9 に固定して、抽出チャンバーの充填 - 空にするサイクルの数を 1 時間当たり 7 ± 1 に相当するように保証することを除いて、実施例 4 - 1 ~ 4 - 3 と同じであった。

【0256】

10

20

30

40

50

それぞれの生体基質について、ヘキサンでの抽出後に得られる残留オイルの質量濃度が表 5 に示される。

【 0 2 5 7 】

比較例 4 - 5 : 無水 2 - メチルオキシソラン

【 0 2 5 8 】

操作方法及び生体基質が、溶媒が無水 2 - メチルオキシソランであること及び加熱強さを 1 2 に固定して、抽出チャンパーの充填 - 空にするサイクルの数を 1 時間当たり 7 ± 1 に相当するように保証することを除いて、実施例 4 - 1 ~ 4 - 3 と同じであった。

【 0 2 5 9 】

それぞれの生体基質について、無水 2 - メチルオキシソランでの抽出後に得られる残留オイルの質量濃度が表 5 に示される。

10

【 0 2 6 0 】

【 表 5 】

[表 5]

生体基質	残留オイルの質量濃度 (g / 100 g of 乾燥材料)		
	2-メチルオキシソラン + 水 (本発明)	無水 2-メチルオキシソラン (比較例)	ヘキサン (比較例)
大豆フレーク	0.44	0.92	1.49
セイヨウアブラナフ フレーク	0.67	1.08	2.22
ヒマワリフレーク	1.73	1.82	2.90

20

【 0 2 6 1 】

表 5 の結果は、2 メチルオキシソラン及び 4 . 5 % の水を含む溶媒を使用した本発明による固体残留物の製造方法が、ヘキサン (参照溶媒) 及び無水 2 - メチルオキシソランで得られる固体残留物より、少ない残留オイルを含む固体残留物を製造することを可能にすることを示す。

30

【 0 2 6 2 】

これは、オイルの損失を制限し、固体残留物から残留溶媒の除去を促進し、固体残留物中のタンパク質濃度を増加させ、貯蔵での安定性を向上させ、動物、特に牛属による消化を促進させることを可能にするため、特に有利である。

【 0 2 6 3 】

実施例 5 : 大豆でのパイロットスケール試験

40

【 0 2 6 4 】

本発明による実施例 5 - 1 : 基質が大豆であり、溶媒が 2 - メチルオキシソラン及び水の混合物である。

【 0 2 6 5 】

粗製大豆油の抽出を、480 L のフィルター - ドライヤー (「Guedu」型) 内で、パイロットスケールで行った。大豆 (供給者: OLEAD, 収穫: フランス, 2017 年, 水含有量: 12.2%) を、粒子径を減少させ、抽出溶媒の近接性を増加させるように、外皮を除去してフレーク化する従来の工程によって抽出のために準備した。その後約 60 kg の大豆フレークをフィルター - ドライヤーに入れ、その後 2 - メチルオキシソラン (供給者 = Pennakem LLC、安定化されていない) の 3 連続通過によって抽出した。水含有量は、それぞ

50

れの通過で異なり、それぞれ、1.44%、2.85%、そして4.76%であった。

抽出温度は平均 57 ± 6 であり、溶媒/固体質量比を $1.8 \text{ kg} / \text{kg}$ に、抽出時間を1通過あたり、15分又はトータルで 3×15 分に固定した。

抽出されたオイル(miscellaと呼ばれる混合物)を含有する溶媒を、それぞれの通過後ろ過によって収集し、蒸留カラムによって濃縮し(80~85、減圧)、最終的に真空下、60 で溶媒の濃縮がなくなるまで、ロータリーエバポレーター(Hei-VAP ADVANTAGE, Heidolph, ドイツ)を使用して、脱溶媒され、その後1時間90 であった。脱溶媒された抽出物を、2-メチルオキシラン及び水の混合物で抽出された固体画分を取り除くため、その後遠心分離した(4000rpm/4分)が、オイル上の媒体中に不溶になっていた。得られた粗製オイルをその後精製又は分析まで20 で貯蔵した。

10

【0266】

抽出が一度終了したら、固体残留物(脱脂及びろ過されたフレイク)を同じ容器(「Guedu」フィルター-ドライヤーで脱溶媒した。容器を真空ジェネレーターにつなぎ、脱溶媒を目的に、窒素気流(14-18L/min)を注入しながら、55 で140分加熱した。最終的に、固体残留物を、放出し、プレート上に広げ、微量な残留溶媒を取り除くため、外気に1日間さらした。

【0267】

その後得られた粗製オイルを、中性のpH及びその後酸性のpHで脱ゴムする工程、その後中和工程、漂白工程及びその後脱臭気工程を含む化学精製の従来工程を経て、精製オイルを得た。

20

【0268】

粗製オイル中のポリフェノール及びトコフェロールの質量濃度並びに精製オイル中のトコフェロール及び2-メチルオキシランの質量濃度が表6に示される。

【0269】

比較例5-2: 基質が大豆であり、溶媒が無水2-メチルオキシランである

【0270】

抽出の操作方法が、以下の点を除いて本発明による実施例5-1と同一である: 溶媒が無水2-メチルオキシラン(非安定化)であり、溶媒/固体比が $2.9 \text{ kg} / \text{kg}$ であり、抽出温度が 53 ± 5 である。

【0271】

30

粗製オイル中のポリフェノール及びトコフェロールの質量濃度並びに精製オイル中のトコフェロール及び2-メチルオキシランの質量濃度が表6に示される。

【0272】

比較例5-3: 基質が大豆であり、溶媒がヘキサンである

【0273】

抽出の操作方法が、以下の点を除いて本発明による実施例5-1と同一である: 溶媒がヘキサン(抽出グレード)であり、溶媒/固体比が $2.2 \text{ kg} / \text{kg}$ であり、抽出温度が 52 ± 3 である。

【0274】

粗製オイル中のポリフェノール及びトコフェロールの質量濃度並びに精製オイル中のトコフェロールの質量濃度が表6に示される。

40

【0275】

【表 6】

[表 6]

	2-メチルオキシソラン + 水 (本発明)	ヘキサン (比較例)	無水 2-メチルオキシソラン (比較例)
粗製オイル中のポリフェノールの質量濃度 (ppm)	106	検出されない	71
粗製オイル中のトコフェロールの質量濃度 (ppm)	2432	422	1010
精製オイル中のトコフェロールの質量濃度 (ppm)	2335	344	908
精製オイル中の 2-メチルオキシソランの質量濃度 (ppm)	< 1	検出され得ない	< 1

10

20

【0276】

表 6 の結果は、2-メチルオキシソラン及び 1.44 ~ 4.76 % の水を含む溶媒を使用した本発明による粗製オイルの製造方法が、ヘキサン（参照溶媒）及び無水 2-メチルオキシソランで得られた粗製オイルよりポリフェノールが豊富な粗製オイルを製造することを可能にすることを示す。

【0277】

表 6 の結果は、2-メチルオキシソラン及び 1.44 ~ 4.76 % の水を含む溶媒を使用した本発明による粗製オイルの製造方法が、ヘキサン（参照溶媒）及び無水 2-メチルオキシソランで得られた精製オイルよりトコフェロールが豊富な精製オイルを製造することを可能にすることも示す。

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 ノルベール・パトウイラール
フランス・69260・シャルボニエール・レ・バン・シュマン・ドゥ・ラ・アルト・デュ・メリ
ディアン・13テール
- (72)発明者 ファリド・チェマツト
フランス・84000・アヴィニョン・リュ・ルイ・パストゥール・74・アヴィニョン・ユニヴ
エルシテ内
- (72)発明者 アンヌ・シルヴィ・ファビアーノ・ティクシエ
フランス・84000・アヴィニョン・リュ・ルイ・パストゥール・74・アヴィニョン・ユニヴ
エルシテ内
- (72)発明者 カリーヌ・ルイス
フランス・84000・アヴィニョン・リュ・ルイ・パストゥール・74・アヴィニョン・ユニヴ
エルシテ内
- (72)発明者 ロランス・ジャック
フランス・59240・ダンケルク・リュ・ドゥ・ロテル・ドゥ・ヴィル・41
- 審査官 小久保 敦規
- (56)参考文献 特表2013-518165(JP, A)
国際公開第2003/029391(WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- | | | | |
|------|------|---|-------|
| C11B | 1/00 | - | 15/00 |
| C11C | 1/00 | - | 5/02 |
| C12P | 1/00 | - | 41/00 |