



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **128432** (13) **C2**
(51) МПК (2024.01)**C11B 1/10** (2006.01)**A23D 9/00****B01D 11/02** (2006.01)**A23D 9/007** (2006.01)**C11B 3/12** (2006.01)**C11B 3/14** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2021 03466**
(22) Дата подання заявки: **17.12.2019**
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **11.07.2024**
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **18 73103**
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **17.12.2018**
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **FR**
(41) Публікація відомостей про заявку: **05.01.2022, Бюл.№ 1**
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **10.07.2024, Бюл.№ 28**
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: **PCT/FR2019/053125, 17.12.2019**

(72) Винахідник(и):
**Рабіньєль Вінсент (FR),
Патуйар Норберт (FR),
Чемат Фарид (FR),
Фабіано Тіксієр Анн-Сільві (FR),
Руїз Каріне (FR),
Жак Лоуренс (FR)**
(73) Володілець (володільці):
ПЕННАКЕМ ЕВРОПА,
224 avenue de la Dordogne, Zone d'Entreprise du Nord Gracht, 59640 Dunkerque, France (FR)
(74) Представник:
Пахаренко Олександр Володимирович,
реєстр. №136
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
2-Methyltetrahydrofuran: Main Properties, Production Processes, and Application in Extraction of Natural Products / Anne-Gaëlle Sicaire ET AL // Alternative Solvents for Natural Products Extraction, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg. 01.01.2014. P. 253 - 268
Alternative Bio-Based Solvents for Extraction of Fat and Oils: Solubility Prediction, Global Yield, Extraction Kinetics, Chemical Composition and Cost of Manufacturing / ANNE-GAËLLE SICAIRE ET AL // INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES. 15.04.2015. Vol. 16 . No. 12. P. 8430-8453
WO 2012171982 A1, 20.12.2012
US 2008286254 A1, 20.11.2008
FR 2516537 A1, 20.05.1983
Microwave Assisted Extraction of Avocado Oil from Avocado Skin and Encapsulation Using Spray Drying / THITIPHAN CHIMSOOK // KEY ENGINEERING MATERIALS. 01.06.2017. Vol. 737. P. 341 - 346
WO 2011092334 A2, 04.08.2011
Green extraction procedures of lipids from Tunisian date palm seeds / SAHAR BEN-YOUSSEF ET AL // INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS. - 01.12.2017. - Vol. 108. - P. 520 - 525

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ОЛІЙ ТА ЗНЕЖИРЕНОГО ШРОТУ ШЛЯХОМ ТВЕРДОЇ/РІДКОЇ ЕКСТРАКЦІЇ**(57) Реферат:**

Винахід стосується способу отримання сирової олії, багатой поліфенолами, з біологічного субстрату, що включає стадію твердої/рідкої екстракції біологічного субстрату розчинником з отриманням, з одного боку, рідкої фракції, що включає сиру олію і розчинник, а з іншого боку,

UA 128432 C2

твердого залишку, причому розчинник являє собою 2-метилоксолан і воду, відсотковий вміст 2-метилоксолану за масою в розчиннику на стадії екстракції становить більше ніж 80%, і відсотковий вміст води за масою в розчиннику на стадії екстракції становить від 0,3% до 20%. Винахід також стосується способу отримання рафінованої олії, способу отримання твердого залишку, способу отримання десольватованого твердого залишку, способу отримання побічного продукту.

Винахід стосується галузі виробництва олій та знежирених коржів з біологічного субстрату за способом твердої/рідкої екстракції.

Суть винаходу

Олії мають важливе місце у харчовій, фармацевтичній, нутрицевтичній та косметичній промисловості. Останнім часом увага приділяється виробництву олій, багатих на поліфеноли. Насправді, згідно з останніми дослідженнями, олії, багаті на поліфеноли, мають позитивний ефект на здоров'я, зокрема на шкіру, а також проти серцево-судинних та ракових захворювань. Тому останні промислові розробки стосувались виробництва олій, багатих на поліфеноли.

Відомі дві широкі категорії способів отримання олій: механічний спосіб, який дає можливість отримати олію першого віджиму, і спосіб з використанням твердої/рідкої екстракції, що дозволяє отримувати олію, виходячи з твердого субстрату. Традиційно, спосіб з використанням твердої/рідкої екстракції включає стадію твердої/рідкої екстракції із застосуванням розчинника для отримання рідкої фракції, що містить олію та розчинник.

Два способи, механічний та твердої/рідкої екстракції, можуть поєднуватися, а саме спочатку механічний спосіб, за яким слідує тверда/рідка екстракція твердого продукту, що складається з твердого залишку, отриманого в результаті механічного способу.

Тверді залишки, які також називають коржами, в основному застосовуються як корм для тварин і все частіше в харчуванні людини, головним чином як білкова добавка, але також як джерело енергії клітинного обміну речовин.

Для цих коржів важливо бути знежиреними, оскільки це сприяє їх тривалому зберіганню (обмеження ризику прогоркання) і полегшує виділення білків для харчування тварин. Більше того, жир порушує травлення у тварин, зокрема у великої рогатої худоби.

В даний час гексан є розчинником, який найбільш часто застосовується в способі твердої/рідкої екстракції, оскільки він має деякі переважні властивості. Насправді гексан дозволяє екстрагувати олію з високим виходом (> 97 %) і дає можливість залишати менше 3 % залишкової олії в твердому субстраті, що запобігає погіршенню останнього. Гексан легко відокремити від екстрагованої олії, він має прийнятну температуру кипіння (тобто досить високу, щоб обмежити втрати під час екстракції, але достатньо низьку, щоб обмежити споживання енергії під час відокремлення його від екстрагованої олії та під час її переробки), він стабільний і має хорошу ліпідну селективність.

Однак гексан має важливі недоліки. Він має мінеральне походження, є нейротоксичним і класифікується за категорією 2 репродуктивної токсичності. Він також є токсичним для водного середовища, за категорією 2.

Більше того, аналізи олій, отриманих шляхом твердої / рідкої екстракції гексаном, продемонстрували, що спосіб із застосуванням гексану не дозволяє отримати багату поліфенолом олію.

Дослідженими були альтернативні до гексану розчинники. Наприклад, стаття Anne-Oaëne Sicaire et al. "2-Methyltetrahydrofuran: Main Properties, Production Processes, and Application in Extraction of Natural Products" на сторінках 253-268 "Alternative Solvents for Natural Products Extraction" описує тверду / рідку екстракцію бруньок чорної смородини безводним 2-метилоксоланом для отримання барвників та ароматизаторів.

Отже, даний винахід є спрямованим на забезпечення промислового способу твердої/рідкої екстракції, що дає змогу отримувати багату поліфенолами сиру олію та/або знежирений корж.

Неочікувано, заявник розробив спосіб, який відповідає даній потребі.

Опис винаходу

Згідно з першим аспектом, винахід стосується способу отримання багатой поліфенолом сирої олії з біологічного субстрату, що включає стадію:

а) твердої / рідкої екстракції біологічного субстрату розчинником для отримання, з одного боку, рідкої фракції, що включає сиру олію і розчинник, та з іншого боку, твердого залишку, характеризується тим, що, розчинник містить 2-метилоксолан і воду, та відсотковий вміст води за масою в розчиннику на стадії екстракції становить від 0,3 % до 20 %.

У сенсі представленого винаходу "тверда/рідка екстракція" означає отримання рідкої фракції та твердого залишку з твердого біологічного субстрату із застосуванням рідкого розчинника як екстракційного розчинника. Зазвичай тверда/рідка екстракція може здійснюватися шляхом кип'ятіння у воді, дифундування, дигерування, фільтрування через адсорбуючий шар, вилужування або мацерації. Стадія рідкої/рідкої екстракції не є стадією твердої/рідкої екстракції у розумінні представленого винаходу, оскільки він не застосовує твердий біологічний субстрат; більше того, фізико-хімічні характеристики, які задіяні на стадії твердої/рідкої

екстракції та на стадії рідкої/рідкої екстракції є різними.

В розумінні представленого винаходу "сира олія" означає нерафіновану олію, тобто яка не пройшла стадію хімічного рафінування або механічного рафінування, що також називається фізичним рафінуванням, після її екстракції твердим/рідким способом.

5 Переважно, спосіб відповідно до винаходу дозволяє отримувати сиру олію, збагачену поліфенолом, ніж сиру олію, отриману за способом застосування гексану або безводного 2-метилоксолану.

В сенсі представленого винаходу "збагачена поліфенолами сира олія" означає сиру олію, що містить один або декілька поліфенолів, та концентрація яких за масою поліфенолів перевищує або дорівнює 100 м. ч., зокрема від 320 м. ч. до 2000 м. ч., особливо від 350 м. ч. до 1500 м. ч., ще більш конкретно від 400 м. ч. до 1200 м. ч.

В сенсі представленого винаходу "поліфенол" означає клас молекул, що характеризується наявністю декількох фенольних груп, розташованих в складних структурах.

Сира олія може також містити токоферол.

15 Токоферолі мають антиоксидантні властивості, які дозволяють переважно захищати сиру олію від окислення та, отже, прогіркання. Більше того, токоферолі мають сприятливий вплив на здоров'я, зокрема у профілактиці серцево-судинних захворювань. Отже, сира олія, що містить токоферол, може мати сприятливі наслідки для здоров'я, зокрема для профілактики серцево-судинних захворювань.

20 Концентрація токоферолу за масою в сирій олії може бути вище або дорівнює 350 м. ч., зокрема від 825 м. ч. до 10000 м. ч., більш конкретно від 1500 м. ч. до 5000 м. ч., ще більш конкретно від 2000 м. ч. до 3000 м. ч. Для одного і того ж біологічного субстрату ця концентрація токоферолу за масою перевищує концентрацію токоферолу за масою в неочищеній олії, що отримується за допомогою способів із застосуванням гексану або безводного 2-метилоксолану.

25 Відповідно до дуже конкретного варіанта здійснення, концентрація токоферолу за масою в сирій олії може бути вище або дорівнювати 350 м. ч., зокрема від 825 м. ч. до 10000 м. ч., більш конкретно від 1500 м. ч. до 5000 м. ч., ще більш конкретно від 2000 м. ч. до 3000 м. ч., за винятком сирої олії, отриманої з біологічного субстрату, що являє собою рапс, який може мати концентрацію токоферолу за масою від 825 м. ч. до 10000 м. ч., більш конкретно від 1500 м. ч. до 5000 м. ч., ще більш конкретно від 2000 м. ч. до 3000 м. ч.

Сира олія може також містити 2-метилоксолан.

Зазвичай концентрація 2-метилоксолану за масою в сирій олії може становити від 0,5 м. ч. до 500 м. ч., зокрема від 50 м. ч. до 300 м. ч.

35 У способі відповідно до винаходу застосовується розчинник, що включає 2-метилоксолан (CAS No. 96-47-9) та воду. Переважно, 2-метилоксолан не класифікується як токсичний для навколишнього середовища і має біологічне джерело походження, оскільки його сировина, як правило, отримується з цукрового очерету або качанів кукурудзи. Більш того, 2-метилоксолан не є токсичним при прийомі всередину в передбачених кількостях. Насправді опублікований тест 3-місячного прийому всередину щурам показав дозу з неспостереженою межею побічних ефектів (NOAEL) 250 мг/кг маси тіла/добу проти 23 мг / кг маси тіла / добу для гексану (Parris et al. Regulatory Toxicology and Pharmacology 87 (2017) 54-63 and Notice of the European Scientific Committee for Food published on 17 June 1994).

Відповідно до конкретного варіанта здійснення, відсотковий вміст води за масою в розчиннику становить від 1 % до 15 %, більш конкретно від 4 % до 6 % на стадії екстракції а).

45 В сенсі представленого винаходу "відсотковий вміст води за масою в розчиннику" відповідає масі води в розчиннику, поділеній на загальну масу розчинника на вході в екстрактор, в якому відбувається екстракція а). Зазвичай відсотковий вміст води за масою в розчиннику може бути визначений способом Карла Фішера.

50 За певних умов, зокрема, у діапазонах масових відсотків води у зазначеному вище розчиннику, 2-метилоксолан та вода можуть утворювати однорідні рідкі суміші.

Насправді азеотроп, що містить 89,4 % мас. 2-метилоксолану і 10,6 % мас. води, утворюється при 71 °C. Більше того, вода частково розчиняється в 2-метилоксолані, розчинність води в 2-метилоксолані становить 4,1 мас. % при 20 °C і 4,6 мас. % при 60 °C.

55 Переважно, спосіб відповідно до винаходу легше проводити, коли розчинник є однорідною рідкою сумішшю, ніж коли розчинник являє собою двофазну рідку суміш. Це, як правило, стосується стадії екстракції а) способу відповідно до винаходу.

В сенсі представленого винаходу "біологічний субстрат" означає твердий матеріал, вибраний із рослини, водорості, мікроорганізму та їх сумішей, зокрема рослини.

60 Коли біологічним субстратом є рослина, неочищена олія, отримана за способом відповідно до винаходу, називається неочищеною рослинною олією.

Наприклад, рослина може бути олійною, білковою культурою або їх сумішшю.

Як насіння олійних культур можна згадати рапс, соняшник, сою, арахіс, кунжут, волоський горіх, мигдаль, бавовну, льон або їх суміші, зокрема рапс, соняшник, сою або їх суміші.

Прикладами білкових культур є горох, квасоля, люпин та їх суміші.

Зазвичай біологічним субстратом може бути рослина, вибрана з мигдалю, амаранту, арахісу, аргану, обліпихи, кешью, авокадо, вівса, борщівника, сафлору, камелії, моркви, какао, кешью, коноплі, рапсу, копри, кукурбіту, бавовни, кротону, шипшини, інжиру, опунції, гранату, хмелю, ілліпи, жожоби, карите, льону, люпину, кукурудзи, ліщини, волоського горіху, кокосової пальми, маку, оливи, вечірньої примули, капустиної пальми, паприки, пекану, фісташки, перцю, рослини рицини, рису, куща мускусної троянди, кунжуту, сої, чорнобривців, соняшнику, *Calophyllum inophyllum*, мадхуки, волоського горіху Квінсленда, малини, чорної смородини, дині, винограду, помідору, баобабу, бабассу, журавлини, чіа, гарбузу, гірчиці, німу, *Nigella sativa*, нуги, маку, *Perilla*, *Plukenetia volubilis*, гарбуза, аннатти, *Taramira*, абрикосу, сливи, персику, пшениї, зокрема сої, рапсу, соняшнику, баобабу, кукурудзи, арахісу, кокосової пальми, капусти, бавовни, зокрема сої, рапсу, соняшнику, баобабу та їх суміші.

У випадку, коли біологічним субстратом є рослина, стадію екстракції а) можна проводити, починаючи з цілої рослини або з однієї або декількох частин рослини, і зокрема частини, вибраної з кореню, стебла, кори, квітки, насіння, зародку, листа, висівки, фруктів, горіху, кісточки, каменю.

Фахівець у даній галузі буде знати, яку частину вибрати, залежно від рослини.

Зазвичай біологічний субстрат може бути вибраний з вівсяних висівок, малини, кісточок чорної смородини, сортів гранату, кісточок дині, кісточок винограду, кісточок помідору, насіння баобабу, насіння бабассу, насіння журавлини, насіння чіа, насіння кукурудзи, бавовни насіння арахісу, насіння рапсу, насіння кукурбіта, насіння мадхуки, насіння гірчиці, насіння німу, насіння *Nigella sativa*, насіння нуги, маку, насіння *Perilla*, насіння *Plukenetia volubilis*, насіння гарбуза, насіння анато, рисові висівки, сої, насіння *Taramira*, насіння соняшника, кісточки абрикосу, кісточки сливи, кісточки персика, плоду *Calophyllum inophyllum*, волоського горіху, горіху кешью, горіху макадамії, кокосу, горіха пекану, зокрема сої, насіння рапсу, насіння соняшника, насіння баобаба та їх суміші.

Відповідно до цілком конкретного варіанта здійснення, біологічний субстрат вибирають із сої, насіння рапсу, насіння соняшника та їх сумішей.

Коли біологічним субстратом є водорості, його можна вибрати з родів *Arthrospira*, *Haematococcus*, *Dunaliella*, *Chlorella*, *Nannochloropsis*, *Schizochytrium*, *Cryptocodinium*, *Culindrotheca*, *Isochrysis*, *Nannochloris*, *Nitzschia*, *Phaeodaceroslum* and *Chaetoceroslum*, *Chaetoceros*.

Коли біологічним субстратом є мікроорганізм, його можна вибрати з дріжджів, цвілі, бактерії, грибка або їх суміші. Дріжджі, як правило, можуть бути вибрані з родів *Cryptococcus*, *Candida*, *Lipomyces*, *Rhodotorula*, *Saccharomyces*, *Trichosporon*, *Yarrowia* та їх сумішей.

Як правило, біологічний субстрат, можливо, пройшов попередню стадію отримання перед стадією екстракції а). Дана стадія може бути, наприклад, сплюсненням, яке також називають лущенням для отримання пластівців, подрібненням, механічним витяганням для отримання луски, пресуванням, центрифугуванням, варінням, ліофілізацією, ферментативним лізисом, механічним лізисом, мацерацією, розтиранням для отримання коржа, ультразвуком обробки, мікрохвильовою обробкою, сушінням або їх суміші або будь-яка комбінація зазначених препаратів.

Стадія екстракції а) зазвичай може проводитися в періодичному режимі або безперервно.

Коли стадію екстракції а) проводять у періодичному режимі, біологічний субстрат та розчинник переважно змішують у екстракторі, такому як екстрактор із нерухомим шаром або екстрактор із розосередженим шаром. Коли стадію екстракції

а) проводять у періодичному режимі, масове відношення біологічного субстрату до розчинника може становити від 1:1 до 1:50, зокрема від 1:2 до 1:20, більш конкретно від 1:5 до 1:10.

Коли стадія екстракції а) здійснюється безперервно, біологічний субстрат подається безперервно в екстрактор рухомого шару, такий як екстрактори з рухомими відділеннями, з рухомими кошиками, з конвеєрним ланцюгом або конвеєрною стрічкою. Розчинник вводиться в контакт з біологічним субстратом за допомогою циркуляції або просочування, як правило, в протитіці з біологічним субстратом. Коли стадію екстракції а) проводять безперервно, масове співвідношення біологічного субстрату до розчинника може становити переважно від 1:0,5 до 1:5, зокрема від 1:0,75 до 1:3, більш конкретно від 1:1 до 1:1,3.

Зазвичай стадію екстракції а) переважно проводять при температурі від 20 °C до 100 °C, зокрема від 40 °C до 80 °C, більш конкретно від 55 °C до 75 °C. Переважно, що в цих діапазонах

температура полегшує стадію екстракції а), оскільки вони сумісні з температурою кипіння азеотропу 2-метилоксолану/води, яка становить 71 °С.

Згідно з одним варіантом здійснення, спосіб згідно з винаходом може додатково включати стадію відновлення б) рідкої фракції, що включає сирю олію та розчинник.

5 Як правило, спосіб згідно з винаходом може включати, крім стадії екстракції а), наступні стадії:

відновлення рідкої фракції, що включає сирю олію і розчинник, і

відокремлення сирої олії та розчинника від рідкої фракції для відновлення, з одного боку, сирої олії, а з іншого боку, розчинника.

10 Стадія відновлення рідкої фракції б) дозволяє відокремити рідку фракцію від твердого залишку. Зазвичай ця стадія б) може проводитися шляхом фільтрування.

Стадія розділення с) може проводитися шляхом рідкої/рідкої екстракції, дистиляцією паром, нагріванням, дистиляцією або їх комбінаціями, зокрема дистиляцією паром, дистиляцією або їх комбінацією, особливо, зокрема, дистиляцією.

15 Зазвичай стадія розділення с) може проводитися в періодичному режимі або безперервно.

Стадії б) і с) являють собою загальноприйняті стадії способів отримання олій шляхом твердої / рідкої екстракції. Фахівець у даній галузі зможе адаптувати умови роботи цих стадій для їх проведення.

20 Як правило, спосіб згідно з винаходом може включати після стадії с) стадію d) рециркуляції всього або частини розчинника, відновленого в кінці стадії с), на стадію екстракції а).

Переважно, що переробка розчинника, відновленого в кінці стадії с), дозволяє зменшити економічні витрати на сировину в способі здійснення винаходу і, отже, поліпшити його промислову життєздатність.

25 Згідно з першим варіантом, весь або частина розчинника, відновленого в кінці стадії с), проходить перед стадією рециркуляції d) стадію d') зменшення відсоткового вмісту води за масою. Цей перший варіант є особливо переважним, коли відсотковий вміст води за масою у розчиннику, що відновлюється в кінці стадії

с), перевищує 20 %, зокрема більше 15 %, особливо більше ніж 6 %.

30 Згідно з другим варіантом, весь або частина розчинника, відновленого в кінці стадії с), рециркулюється безпосередньо до стадії екстракції а) на стадії рециркуляції d). Таким чином, у цьому другому варіанті спосіб не включає між стадією с) та стадією d) стадію d') зменшення відсоткового вмісту води за масою. Цей другий варіант є особливо переважним, коли відсотковий вміст води за масою у розчиннику, відновленому в кінці стадії с), становить від 0,3 % до 20 %, зокрема від 1 % до 15 %, більш конкретно від 4 % до 6 %.

35 Згідно з одним варіантом здійснення стадія d') зменшення масового відсотка води може бути здійснене конденсацією, декантацією, дистиляцією або їх комбінаціями, зокрема конденсацією, декантацією або їх комбінацією, більш конкретно декантацією з подальшою дистиляцією.

40 Для полегшення рециркуляції розчинника може бути переважним утворення азеотропу, що містить 89,4 мас. % 2-метилоксолану та 10,6 мас. % води при 71 °С під час конденсації. В цьому випадку відсотковий вміст води за масою в розчиннику може становити від 1 % до 25 %, зокрема від 5 % до 20 % і більш конкретно від 10 % до 12 % після конденсації. Також може бути переважною солюбілізація води в 2- метилоксолані безпосередньо під час конденсації або необов'язкового декантування, розчинність води в 2-метилоксолані становить 4,1 % при 20° С і 4,6 % при 60 °С. У цьому випадку відсотковий вміст води за масою в розчиннику може становити від 0,3 % до 20 %, зокрема від 1 % до 15 %, більш конкретно від 4 % до 6 % після конденсації або необов'язкової декантації.

45 Фахівець у даній галузі зможе адаптувати умови роботи конденсації для утворення азеотропу та/або солюбілізації води у 2-метилоксолані.

50 Фахівець у даній галузі також зможе адаптувати умови експлуатації необов'язкового декантатора для солюбілізації води у 2-метилоксолані.

Відповідно до конкретного варіанта здійснення, стадія d') зменшення відсоткового вмісту води за масою може бути здійснений конденсацією з подальшим декантацією та:

відсотковий вміст води за масою в розчиннику після конденсації становить від 1 % до 25 %, зокрема від 5 % до 20 % і більш конкретно від 10 % до 12 %, і

55 відсотковий вміст води за масою в розчиннику після декантування становить від 0,3 % до 20 %, зокрема від 1 % до 15 %, більш конкретно від 4 % до 6 %.

Сира олія може містити домішки, такі як камедь, віск, вільні жирні кислоти, пігменти, металеві сліди, леткі пахучі сполуки та їх суміші. Отже, сира олія може пройти стадію очистки, щоб видалити щонайменше одну з цих домішок із сирої олії та відновити рафіновану олію.

60 Переважно, ця рафінована олія може бути придатною, наприклад, для застосування в їжу, для

косметичного застосування, для фармацевтичного застосування та/або для промислового застосування.

Одним варіантом здійснення винаходу є спосіб отримання рафінованої олії, що включає стадію очистки сирової олії, екстрагованої на стадії с) способу отримання сирової олії згідно з винаходом.

Рафінована олія, вироблена за способом отримання рафінованої олії згідно з винаходом, може містити токоферол. Переважно, рафінована олія, що містить токоферол, може мати сприятливі наслідки для здоров'я.

Концентрація токоферолу за масою в рафінованій олії може бути вище або дорівнювати 350 м. ч., зокрема від 825 м. ч. до 10000 м. ч., більш конкретно від 1500 м. ч. до 5000 м. ч., ще більш конкретно від 2000 м. ч. до 3000 м. ч. Для одного і того ж біологічного субстрату ця концентрація за масою перевищує концентрацію токоферолу за масою у рафінованій олії, отриманій за допомогою способів із застосуванням гексану або безводного 2-метилоксолана.

Згідно з дуже конкретним варіантом здійсненням, концентрація токоферолу за масою в рафінованій олії може бути вище або дорівнює 350 м. ч., зокрема від 825 м. ч. до 10000 м. ч., більш конкретно від 1500 м. ч. до 5000 м. ч., ще більш конкретно від 2000 м. ч. до 3000 м. ч., за винятком рафінованої олії, виробленої з біологічного субстрату, що являє собою рапс, який може представляти концентрацію токоферолу за масою від 825 м. ч. до 10000 м. ч., більш конкретно від 1500 м. ч. до 5000 м. ч., ще більш конкретно від Від 2000 м. ч. до 3000 м. ч.

Рафінована олія, вироблена за способом отримання рафінованої олії згідно з винаходом, може містити 2-метилоксолан.

Концентрація 2-метилоксолана за масою в сирій олії зменшується на стадії очистки. Таким чином, концентрація 2-метилоксолана за масою в рафінованій олії дуже низька. Зазвичай концентрація 2-метилоксолана за масою в рафінованій олії може бути менше або дорівнює 5 м. ч., зокрема від 0,01 м. ч. до 3 м. ч., більш конкретно від 0,1 м. ч. до 1 м. ч.

Переважно, що рафінована олія, отримана за способом отримання рафінованої олії згідно з винаходом, не містить гексану. Таким чином, ця рафінована олія є більш безпечною, ніж рафінована олія, отримана звичайним способом із застосуванням гексану, оскільки, на відміну від 2-метилоксолану, гексан є нейротоксичним і класифікується до категорії 2 за репродуктивною токсичністю.

Рафінована олія, концентрація 2-метилоксолану в якій за масою яка перевищує 5 м. ч., погіршила органолептичні властивості. Таким чином, рафінована олія, отримана за способом отримання рафінованої олії згідно з винаходом має переваги задовільними органолептичними властивостями.

Згідно з одним варіантом здійснення, стадія очистки може бути стадією хімічної очистки та/або стадією фізичної очистки.

Стадія хімічної очистки може включати принаймні одну із наступних підстадій:

дегумації для видалення і відновлення смол, які також називаються лецитинами, основна хімічна нейтралізація, зокрема содою, для видалення вільних жирних кислот, відбілювання для видалення пігментів і відновлення забарвленої олії, і дезодоруючий для видалення летких пахучих сполук і відновлення дистиляту.

Стадія фізичної очистки може містити щонайменше один із наступних підстадій:

дегумація для видалення і відновлення ясен, також звана лецитинами, відбілювання для видалення пігментів і відновлення забарвленої олії, і

дистиляція, зокрема вакуумна дистиляція з нагнітанням пари, для видалення летких пахучих сполук та вільних жирних кислот, відновлених у формі дистиляту.

Ці підстадії хімічної очистки та фізичної очистки є звичайними підстадіями способів отримання рафінованої олії шляхом твердої/рідкої екстракції. Фахівець у даній галузі зможе пристосувати умови роботи цих кроків для їх виконання.

Переважно, що лецитини, відновлені на стадії дегумації, і дистилят, відновлений на стадії дистиляції, містять поліфеноли. Тому вони корисні для здоров'я.

Лецитини, екстраговані в підступі дегумації, можуть, зокрема, застосовуватися в якості емульгаторів.

Дистилят, виділений на стадії дистиляції, може, наприклад, бути застосований у фармацевтичній, нутрицевтичній або косметичній композиції. Його також можна застосовувати як харчову добавку.

Спосіб згідно з винаходом також дозволяє отримати твердий залишок.

Згідно з другим аспектом, винахід стосується способу отримання твердого залишку, що включає стадію е) відновлення твердого залишку, отриманого на стадії

а) твердої/рідкої екстракції, для отримання багатого поліфенолом сиру олію згідно з

винаходом.

В сенсі представленого винаходу "твердий залишок" означає знежирену тверду речовину, отриману способом отримання твердого залишку згідно з винаходом, починаючи з біологічного субстрату. Твердий залишок також називають коржом.

5 Спосіб згідно з винаходом дозволяє отримати багату поліфенолом сиру олію, починаючи з біологічного субстрату; тому твердий залишок виснажений поліфенолом.

Концентрація поліфенолу за масою у твердому залишку, утвореному способом отримання твердого залишку згідно з винаходом, нижча, ніж концентрація поліфенолів за масою у твердому залишку, отриманому звичайним способом із застосуванням гексану.

10 Твердий залишок, отриманий за способом отримання твердого залишку згідно з винаходом, включає поліфенол та залишкову олію, причому концентрація поліфенолу за масою у зазначеному твердому залишку менше або дорівнює 3000 м. ч., зокрема від 10 м. ч. до 1500 м. ч., більш конкретно від 50 м. ч. до 500 м. ч., а концентрація залишкової олії за масою у зазначеному твердому залишку менше або дорівнює 5 %, зокрема від 0,1 % до 3 %, більш
15 конкретно від 0,3 % до 2 %.

Переважно, маючи концентрацію поліфенолів за масою в цих діапазонах значень, можна зменшити або навіть уникнути таких органолептичних проблем, як поява темного забарвлення та/або гіркоти, в борошні, білкових ізолятах та білкових концентратах, отриманих з цих твердих залишків.

20 Крім того, для одного і того ж біологічного субстрату твердий залишок, отриманий за способом отримання твердого залишку згідно з винаходом, переважно має нижчу концентрацію залишкової олії за масою, ніж твердий залишок, отриманий звичайним способом із застосуванням гексану або спосіб із застосуванням безводного 2-метилоксолану.

В сенсі представленого винаходу "залишкова олія", що міститься у твердому залишку, є олією, екстрагована за способом, описаним у стандарті NF EN ISO 734: Feb. 2016.

25 Стадія е) відновлення твердого залишку дає можливість відокремити рідку фракцію від твердого залишку. Зазвичай цю стадію е) можна проводити застосовуючи фільтрування.

Твердий залишок може містити розчинник способу згідно з винаходом, зокрема 2-метилоксолан. Отже, твердий залишок може пройти стадію f) десольвації після стадії е) для
30 відновлення, з одного боку, розчинника, а з іншого боку, десольватованого твердого залишку.

Таким чином, інший варіант здійснення винаходу являє собою спосіб отримання десольватованого твердого залишку, що включає стадію f) десольвації твердого залишку, відновленого на стадії е), способу отримання твердого залишку згідно з винаходом для відновлення з одного боку розчинником, а з іншого - дезольтованим твердим залишком.

35 Згідно з одним варіантом здійснення стадію десольватації f) можна проводити шляхом нагрівання твердого залишку, а потім впорскування пари в нагрітий твердий залишок, який необов'язково супроводжується вакуумуванням.

Наприклад, пара може бути парою розчинника згідно з винаходом, перегрітою парою розчинника згідно з винаходом, парою безводного 2-метилоксолана, перегрітою парою безводного 2-метилоксолана, парою, перегрітою парою та сумішами його, зокрема перегріту
40 пару розчинника згідно з винаходом або перегріту пару безводного 2-метилоксолану, більш конкретно перегріту пару розчинника згідно з винаходом.

Звичайно, стадія десольвації знижує концентрацію 2-метилоксолана за масою присутньою у твердому залишку. Таким чином, десольватований твердий залишок містить 2-метилоксолан, і концентрація 2-метилоксолану за масою може бути, як правило, нижче 1000 м. ч., зокрема від
45 10 м. ч. до 500 м. ч., а особливо від 100 м. ч. до 300 м. ч.

Зазвичай концентрація залишкової олії за масою у знесолоному твердому залишку становить менше або дорівнює 5 %, зокрема від 0,1 % до 3 %, більш конкретно від 0,3 % до 2 %.

Згідно з одним варіантом здійснення твердий залишок може пройти стадію попередньої
50 обробки перед стадією десольватації f), таку як додаткове зволоження для регулювання вмісту води у твердому залишку. Переважно ця стадія додаткового зволоження може полегшити розчинення твердого залишку. Фахівець у даній галузі зможе адаптувати цю стадію додаткового зволоження як функцію бажаного вмісту води у твердому залишку.

Твердий залишок, що розчинився, може потім бути перетворений у побічний продукт, призначений, наприклад, як корм для тварин або для харчування людини.

55 Таким чином, іншим варіантом здійснення винаходу є спосіб отримання побічного продукту, що включає стадію g) трансформації знесолоного твердого залишку, виділеного на стадії f) способу щодо отримання знесолоного твердого залишку згідно з винаходом, для отримання побічного продукту.

60 Переважно, що побічний продукт, отриманий способом отримання побічного продукту згідно

з винаходом, є особливо придатний для годуванню тварин, зокрема великої рогатої худоби. Насправді він знежирений, оскільки його отримують із твердого залишку, і не призводить до порушення травлення у тварин, зокрема великої рогатої худоби. Більше того, цей побічний продукт є безпечніший, ніж побічний продукт, отриманий звичайним способом із застосуванням гексану, оскільки, на відміну від 2-метилоксолану, гексан є нейротоксичним і класифікується у

категорії 2 за репродуктивною токсичністю.

Згідно з одним варіантом здійснення, побічний продукт може бути вибраний із борошна, білкового концентрату, білкового ізоляту, текстурованого білка та їх сумішей.

В сенсі представленого винаходу "борошно" означає побічний продукт, отриманий в результаті подрібнення, розмелення або розтирання твердого залишку з метою отримання з нього порошку.

В сенсі представленого винаходу "білковий концентрат" означає побічний продукт, отриманий в результаті обробки твердого залишку екстракцією твердої рідини з метою видалення цукрів та антинутриційних факторів, з тим, щоб отримати тверду фракцію, що містить приблизно Від 60 до 70 % білків.

В сенсі представленого винаходу "білковий ізолят" означає побічний продукт, отриманий при обробці твердого залишку у водному середовищі послідовно, з отриманням твердої фракції, що містить близько 90 % білків.

В сенсі представленого винаходу "текстурований білок" означає побічний продукт, отриманий в результаті обробки борошна або білкового концентрату шляхом екструзії.

Згідно з одним варіантом здійснення стадія g) трансформації може бути вибрана зі стадії помелу, стадії екстракції твердої рідини, стадії солюбілізації білків, стадії осадження білків, стадії центрифугування, стадії екструзії, стадії модифікації білків, стадії функціоналізації білків або їх сумішей.

Фахівець у даній галузі зможе вибрати та адаптувати стадію g) трансформації, як функцію побічного продукту, який він хоче отримати.

Наприклад, для отримання борошна, стадія g) перетворення може бути стадією помелу.

Наприклад, для отримання білкового концентрату стадія g) трансформації може бути стадією екстракції тверда речовина - рідини за допомогою водно-спиртової суміші.

Наприклад, для отримання ізоляту білка, стадія g) трансформації може бути послідовною стадією солюбілізації та осадження білків при конкретних значеннях рН для селективного видалення цукрів та волокон, спочатку присутніх у твердому залишку.

Наприклад, для отримання текстурованого білка, стадія g) трансформації може бути стадією екструзії, починаючи з борошна або білкового концентрату.

Стадія g) трансформації може знизити концентрацію 2-метилоксолану за масою. Таким чином, побічний продукт містить 2-метилоксоланан, та концентрація 2-метилоксолана за масою є нижче 1000 м. ч., зокрема нижче 500 м. ч., особливо від 0,5 м. ч. до 50 м. ч.

Концентрація 2-метилоксолана за масою в побічному продукті може залежати від побічного продукту.

Наприклад, концентрація 2-метилоксолану за масою в борошні може бути нижче 1000 м. ч., зокрема нижче 500 м. ч., особливо від 5 м. ч. до 50 м. ч.

Концентрація 2-метилоксолана за масою в білковому концентраті, в ізоляті білка або в текстурованому білку може, як правило, бути нижче 30 м. ч., зокрема від 0,5 м. ч. до 20 м. ч., особливо від 8 м. ч. до 12 м. ч.

Зазвичай концентрація залишкової олії за масою в побічному продукті становить менше або дорівнює 5 %, зокрема від 0,1 % до 3 %, більш конкретно від 0,3 % до 2 %.

Згідно з одним варіантом здійснення, спосіб згідно з винаходом може додатково включати стадію h) рециркуляції всього або частини розчинника, відновленого на стадії f) десольватації, до стадії екстракції a).

Переважно, що рециркуляція розчинника, відновленого на стадії f) розчинення, дозволяє знизити економічні витрати на сировину у способі згідно з винаходом i, отже, поліпшити його промислову життєздатність.

Згідно з першим варіантом, весь або частина розчинника, відновленого в кінці стадії f) розчинення, перед стадією очистки h) переходить на стадію h') зменшення відсоткового вмісту води за масою. Цей перший варіант є особливо переважним, коли відсотковий вміст води за масою у розчиннику, що відновлюється в кінці стадії десольватації f), перевищує 20 %, зокрема більше 15 %, особливо особливо більше 6 %.

Згідно з другим варіантом, весь або частина розчинника, відновленого в кінці стадії десольватації f), рециркулюється безпосередньо до стадії екстракції a) на стадії рециркуляції h). Таким чином, у цьому другому варіанті спосіб не включає між стадією розчинення f) і стадією

очистки h) стадію h') зменшення відсоткового вмісту води за масою. Цей другий варіант є особливо переважним, коли відсотковий вміст води за масою у розчиннику, що відновлюється в кінці стадії десольвації f), становить від 0,3 % до 20 %, зокрема від 1 % до 15 %, більш конкретно від 4 % до 6 %.

5 Стадія h') зменшення відсоткового вмісту води за масою проводиться в тих самих умовах, що і стадія d') зменшення відсоткового вмісту води за масою.

Згідно з конкретним варіантом здійснення, всі або частина розчинників, відновлених на стадіях c) та f), можуть бути змішані, і частина або вся суміш може бути повернена на стадію екстракції a) на стадії рециркуляції i).

10 Згідно з першим варіантом, всі або частина розчинників, відновлених на стадіях c) та f), можуть бути змішані, і частина або вся суміш може пройти стадію i') зменшення відсоткового вмісту води перед тим, як бути повертатися на стадію вилучення a) на стадії рециркуляції i).

Згідно з другим варіантом, всі або частина розчинників, відновлених на стадіях c) та f), можуть бути змішані, і частина або вся суміш може бути безпосередньо повертатися на стадію екстракції a) на стадії рециркуляції i). Таким чином, у цьому другому варіанті спосіб не включає між стадіями c) і f) і стадією i) стадія i') зменшення відсоткового вмісту води за масою.

Стадія i') зменшення відсоткового вмісту води за масою проводиться в тих же умовах, що і стадія d') зменшення відсоткового вмісту води за масою.

20 Згідно з цілком конкретним варіантом здійснення, спосіб отримання сирової олії згідно з винаходом включає такі стадії:

тверда/рідка екстракція біологічного субстрату розчинником з отриманням, з одного боку, рідкої фракції, що включає сирю олію і розчинник, а з іншого боку, твердий залишок,

відновлення рідкої фракції, що включає сирю олію і розчинник,

відокремлення сирової олії та розчинника від рідкої фракції дистиляційною парою для

25 відновлення, з одного боку, сирової олії, а з іншого боку, розчинника, і рециркуляція, до стадії a), всього або частини розчинника, відновленого на стадії c) після стадії d') зменшення відсоткового вмісту води за масою у цілому або частці розчинника, відновленого в кінці стадії c), шляхом конденсації з подальшим декантацією і:

відсотковий вміст води за масою в розчиннику після конденсації становить від 1 % до 25 %, зокрема від 5 % до 20 % і більш конкретно від 10 % до 12 %, і

30 відсотковий вміст води за масою в розчиннику після декантування становить від 0,3 % до 20 %, зокрема від 1 % до 15 %, більш конкретно від 4 % до 6 %.

Згідно з цілком конкретним варіантом здійснення спосіб отримання твердого залишкового твердого залишку згідно з винаходом включає такі стадії:

35 тверда/рідка екстракція біологічного субстрату розчинником з отриманням, з одного боку, рідкої фракції, що включає сирю олію і розчинник, а з іншого боку, твердий залишок, розділення рідкої фракції та твердого залишку,

відновлення твердого залишку,

розчинення твердого залишку, відновленого на стадії e), з отриманням, з одного боку, розчинника, а з іншого боку, незалежного твердого залишку,

40 h) рециркуляція всього або частини розчинника, відновленого на стадії f), до стадії a).

Згідно з цілком конкретним варіантом здійснення, спосіб отримання побічного продукту згідно з винаходом включає такі стадії:

45 а) тверда/рідка екстракція біологічного субстрату розчинником з отриманням, з одного боку, рідкої фракції, що включає сирю олію і розчинник, а з іншого боку, твердий залишок,

б) розділення рідкої фракції та твердого залишку,

відновлення твердого залишку,

розчинення твердого залишку, відновленого на стадії e), з отриманням, з одного боку, розчинника, а з іншого боку, десольватованого твердого залишку,

50 перетворення знесолоного твердого залишку, виділеного на стадії f), з отриманням побічного продукту;

рециркуляція всього або частини розчинника, відновленого на стадії f), до стадії a).

Як пояснювалося вище, спосіб отримання сирової олії згідно з винаходом дозволяє отримувати сирю олію, переважно багату поліфенолом, яка може містити 2-метилоксолан.

55 Таким чином, винахід також стосується сирової олії, збагаченої поліфенолами, одержаної з біологічного субстрату, де зазначена сира олія містить один або більше поліфенолів, 2-метилоксолан, і характеризується тим, що концентрація поліфенолу за масою перевищує або дорівнює 100 м. ч., зокрема зазначену сирю олію можна отримати способом отримання сирової олії згідно з винаходом.

60 В сенсі представленого винаходу "багата поліфенолом сира олія" означає сирю олію, що

містить один або більше поліфенолів, і концентрація поліфенолу за масою в якій перевищує або дорівнює 100 м. ч., зокрема від 320 м. ч. до 2000 м. ч., особливо від 350 м. ч. до 1500 м. ч., ще більш конкретно від 400 м. ч. до 1200 м. ч.

Зазвичай концентрація 2-метилоксолана за масою в сирій олії може становити від 0,5 м. ч до 500 м. ч, зокрема від 50 м. ч до 300 м. ч.

Сира олія може також містити токоферол.

Концентрація токоферолу за масою в сирій олії може бути більше або дорівнює 350 м. ч., зокрема від 825 м. ч. до 10000 м. ч., більш конкретно від 1500 м. ч. до 5000 м. ч., ще більш конкретно від 2000 м. ч. до 3000 м. ч. Для одного і того ж біологічного субстрату ця концентрація токоферолу за масою перевищує концентрацію токоферолу за масою в сирій олії, що отримується за допомогою способів із застосуванням гексану або безводного 2-метилоксолану.

Згідно з дуже конкретним варіанта здійсненням, концентрація токоферолу за масою в сирій олії може бути вище або дорівнює 350 м. ч., зокрема від 825 м. ч. до 10000 м. ч., більш конкретно від 1500 м. ч. до 5000 м. ч., ще більш конкретно від 2000 м. ч. до 3000 м. ч., за винятком сирої олії, екстрагованої з біологічного субстрату, що являє собою рапс, який може мати концентрацію токоферолу за масою від 825 м. ч. до 10000 м. ч., більш конкретно від 1500 м. ч. до 5000 м. ч., ще більш конкретно від Від 2000 м. ч. до 3000 м. ч.

Біологічний субстрат є таким, як описано вище, у зв'язку зі способом отримання сирої олії згідно з винаходом.

Сира олія може бути корисною для здоров'я, оскільки вона багата поліфенолом і може містити токоферол. Переважно, сира олія може бути придатною, наприклад, для застосування в їжі, для косметичного застосування, для фармацевтичного застосування та/або для промислового застосування.

Таким чином, даний винахід стосується застосування цієї сирої олії для приготування композиції, такої як харчова композиція, косметична композиція та фармацевтична композиція.

Як пояснювалося вище, спосіб отримання рафінованої олії згідно з одним варіантом здійснення винаходу переважно дозволяє отримувати рафіновану олію, що містить токоферол, таким чином, що ця рафінована олія може мати сприятливі наслідки для здоров'я.

Таким чином, винахід стосується рафінованої олії, отриманої з біологічного субстрату, що включає токоферол, причому концентрація токоферолу за масою в рафінованій олії перевищує або дорівнює 500 м. ч., зокрема зазначену рафіновану олію можна отримати способом для отримання рафінованої олії згідно з одним варіантом здійснення винаходу.

Зазвичай концентрація токоферолу за масою в рафінованій олії може бути більшою або дорівнює 350 м. ч., зокрема від 825 м. ч. до 10000 м. ч., більш конкретно від 1500 м. ч. до 5000 м. ч., ще більш конкретно від 2000 м. ч. до 3000 м. ч. Для одного і того ж біологічного субстрату ця концентрація токоферолу за масою перевищує концентрацію токоферолу за масою у рафінованій олії, що отримується за допомогою способів із застосуванням гексану або безводного 2-метилоксолану.

Згідно з дуже конкретним варіанта здійсненням, концентрація токоферолу за масою в рафінованій олії може бути вище або дорівнює 350 м. ч., зокрема від 825 м. ч. до 10000 м. ч., більш конкретно від 1500 м. ч. до 5000 м. ч., ще більш конкретно від 2000 м. ч. до 3000 м. ч., за винятком рафінованої олії, виробленої з біологічного субстрату, що являє собою рапс, який може представляти концентрацію токоферолу за масою від 825 м. ч. до 10000 м. ч., більш конкретно від 1500 м. ч. до 5000 м. ч., ще більш конкретно від Від 2000 м. ч. до 3000 м. ч.

Рафінована олія за винаходом може також містити 2-метилоксолан. Ця рафінована олія є більш безпечною, ніж рафінована олія, отримана звичайним способом із застосуванням гексану, оскільки, на відміну від 2-метилоксолану, гексан є нейротоксичним і класифікується у категорії 2 за репродуктивною токсичністю.

Відповідно до одного варіанта здійснення, концентрація 2-метилоксолану за масою в рафінованій олії може бути менше або дорівнює 5 м. ч., зокрема від 0,01 м. ч. до 3 м. ч., більш конкретно від 0,1 м.

Рафінована олія, концентрація 2-метилоксолану за масою якої перевищує 5 м. ч., погіршила органолептичні властивості. Отже, рафінована олія згідно з винаходом має переважні органолептичні властивості.

Біологічний субстрат є таким, як описано вище, у зв'язку з способом отримання сирої олії згідно з винаходом.

Рафінована олія, що містить токоферол, може бути корисною для здоров'я. Переважно, рафінована олія може бути придатною, наприклад, для застосування в їжі, для косметичного застосування або фармацевтичного застосування.

Таким чином, даний винахід стосується застосування цієї рафінованої олії для приготування

композиції, такої як харчова композиція, косметична композиція та фармацевтична композиція.

Спосіб отримання рафінованої олії згідно з одним варіантом здійснення винаходу також дозволяє отримувати лецитини та/або дистилят, що містить поліфенол.

Таким чином, винахід стосується лецитинів, отриманих із біологічного субстрату, що містить поліфенол, зокрема зазначені лецитини можна отримати способом отримання рафінованої олії згідно з одним варіантом здійснення винаходу.

Біологічний субстрат є таким, як описано вище, у зв'язку з способом отримання сирової олії згідно з винаходом.

Переважно, що лецитини містять поліфеноли. Тому вони корисні для здоров'я.

Ці лецитини можна особливо застосовувати як емульгатори.

Таким чином, даний винахід стосується застосування цих лецитинів як емульгаторів.

Винахід стосується дистиляту, отриманого з біологічного субстрату, що містить поліфенол, зокрема зазначений дистилят можна отримати способом отримання рафінованої олії згідно з одним варіантом здійснення винаходу.

Біологічний субстрат є таким, як описано вище, у зв'язку з способом отримання сирової олії згідно з винаходом.

Дистилят можна, наприклад, застосовувати у фармацевтичній, нутрицевтичній або косметичній композиції. Його також можна застосовувати як харчову добавку.

Таким чином, даний винахід стосується застосування цього дистиляту для приготування композиції, такої як фармацевтична композиція, нутрицевтична композиція або косметична композиція. Даний винахід стосується застосування цього дистиляту як харчової добавки.

Як пояснювалося вище, спосіб отримання твердого залишку згідно з одним варіантом здійснення винаходу переважно дозволяє отримати твердий залишок, збіднений поліфенолами, що містить низьку концентрацію залишкової олії за масою.

Таким чином, одним варіантом здійснення винаходу є твердий залишок, отриманий з біологічного субстрату, що включає поліфенол та залишкову олію, концентрація поліфенолу за масою яких менше або дорівнює 3000 м. ч., зокрема від 10 до 1500 м. ч., більш конкретно від 50 до 500 частин на мільйон і концентрація залишкової олії яких становить менше або дорівнює 5 %, зокрема від 0,1 % до 3 %, більш конкретно від 0,3 % до 2 %, зокрема зазначений твердий залишок можна отримати шляхом способу отримання твердого залишку згідно з одним варіантом здійснення винаходу.

Переважно, маючи концентрацію поліфенолів за масою в цих діапазонах значень, можна зменшити або навіть уникнути таких органолептичних проблем, як поява темного забарвлення та/або гіркоти в борошні, білка ізоляти та білкові концентрати, отримані з цих твердих залишків.

Біологічний субстрат є таким, як описано вище, у зв'язку з способом отримання сирової олії згідно з винаходом.

Залишкова олія, що міститься у твердому залишку, є таким, як визначено вище, у зв'язку з способом отримання твердого залишку.

Згідно з одним варіантом здійснення твердий залишок може також містити 2-метилоксолан.

Згідно з одним варіантом здійснення твердий залишок не містить гексану.

Твердий залишок може потім перетворюватися на побічний продукт, призначений, наприклад, для корму тваринам або для харчування людини.

Справжній винахід також стосується застосування цього твердого залишку для отримання харчової композиції для тварин або людей.

Переважно, що можна отримати десольватований твердий залишок за допомогою способу отримання десольватованого твердого залишку, описаного вище.

Таким чином, одним варіантом здійснення винаходу є десольватований твердий залишок, отриманий з біологічного субстрату, що включає 2-метилоксолан, і концентрація 2-метилоксолана за масою нижче 1000 м. ч., зокрема від 10 м. ч. до 500 м. ч., особливо від 100 м. ч. до 300 м. ч., зокрема згаданий твердий залишок можна отримати за способом отримання десольватованого твердого залишку згідно з одним варіантом здійснення винаходу.

Як правило, концентрація залишкової олії за масою у знесоленому твердому залишку становить менше або дорівнює 5 %, зокрема від 0,1 % до 3 %, більш конкретно від 0,3 % до 2 %.

Згідно з одним варіантом здійснення, знесолений твердий залишок не містить гексану.

Біологічний субстрат є таким, як описано вище, у зв'язку з способом отримання сирової олії згідно з винаходом.

Твердий залишок, що розчинився, може потім бути перетворений у побічний продукт, призначений, наприклад, для корму тваринам або для харчування людини.

Представлений винахід також стосується застосування цього зневодненого твердого залишку для приготування харчової композиції для тварин або людей.

Переважно також можна виробляти побічний продукт, особливо придатний для харчування, зокрема харчування тварин, з описаним вище способом отримання побічного продукту.

Таким чином, винахід також стосується побічного продукту, отриманого з біологічного субстрату, що включає 2-метилоксолан, і концентрація якого 2- метилоксолану за масою нижче 1000 м. ч., зокрема нижче 500 м. ч., зокрема, від 0,5 м. ч. до 50 м. ч., зокрема зазначений побічний продукт можна отримати способом отримання побічного продукту згідно з одним варіантом здійснення винаходу.

Згідно з одним варіантом здійснення, побічний продукт може бути вибраний із борошна, білкового концентрату, білкового ізоляту, текстурованого білка та їх сумішей.

Концентрація 2-метилоксолана за масою в побічному продукті може залежати від побічного продукту.

Наприклад, концентрація 2-метилоксолана за масою в борошні може бути нижче 1000 м. ч., зокрема нижче 500 м. ч., особливо від 5 м. ч. до 50 м. ч.

Концентрація 2-метилоксолана за масою в білковому концентраті, в ізоляті білка або в текстурованому білку може бути, як правило, нижче 30 м. ч., зокрема, від 5 м. ч. до 20 м. ч., а особливо від 8 м. ч. до 12 м. ч.

Зазвичай концентрація залишкової олії за масою у побічному продукті становить менше або дорівнює 5 %, зокрема від 0,1 % до 3 %, більш конкретно від 3 % до 2 %.

Згідно з одним варіантом здійснення, побічний продукт не містить гексану.

Біологічний субстрат є таким, як описано вище, у зв'язку з способом отримання сирій олії згідно з винаходом.

Оскільки побічний продукт є особливо придатний для харчування, зокрема харчування тварин, даний винахід також стосується застосування цього побічного продукту для приготування харчової композиції, зокрема харчової композиції для тварин.

Як правило, концентрація поліфенолів за масою в сирій олії, у твердому залишку, у лецитинах та у дистилаті визначається так званим способом "Folin Ciocalteu", описаним Слінкардом та Сінглтоном у роботі "Total Phenol Analysis: Automation and Comparison with Manual Methods", яка зазначається в огляді "American Journal of Enology and Viticulture 28, No. 1 (1 January 1977): 49-55". Фахівець у даній галузі знає, як адаптувати цей спосіб до зразка, що аналізується, та для його застосування на рідері 96-лункових мікропланшетів (FLUOstar Omega, BMG LABTECH, France).

Як правило, концентрація токоферолів за масою в сирій олії та в рафінованій олії визначається відповідно до стандарту NF EN ISO 9936: червень 2016 року.

Концентрація 2-метилоксолана за масою в сирій олії, рафінованій олії, твердому залишку, знесолоному твердому залишку, борошні, текстурованому білку, білковому концентраті та ізоляті білка вимірюється за допомогою звичайної аналітичної хімії техніки під назвою "GC-Headspace" (газова хроматографія з відбором проб з простору над продуктом). Цей аналітичний прийом відомий фахівцю в даній галузі техніки як придатний для аналізу летких сполук, що містяться в олійній матриці та у твердій матриці. Умови експлуатації залежать від зразка, і фахівець у даній галузі зможе пристосувати їх до цього зразка.

Наприклад, для білкового ізоляту умови експлуатації такі: 0,50±0,01 г зразка для аналізу зважують у 20-мл ємності, спеціально розробленій для методики "HeadSpace" (23 × 77 мм), а потім у ємність додають 7,0 мл надчистої води та 1,0 мл DMF (N, N-диметилформамід). Потім ємність закупорюють пробкою, обладнаною відповідною перегородкою. Потім ємність інтенсивно перемішують протягом 30 секунд перед аналізом. Умови експлуатації стадії відбору проб та впорскування у вільний простір над продуктом є наступними: прилад = модуль HeadSpace 7697A; десорбція = 20 хв при 100 °C; температура лінії передачі = 160 °C; температура інжекційного контуру = 130 °C; об'єм введення = 1 мкл; тиск гелію = 12 PSI. Умови роботи стадії хроматографічного розділення є наступними: прилад = GC 7890A (Agilent); колонка = DB624-60 м - 320 мкм - 1,8 мкм; покриття = Agilent 5190-6168 (UltraInert, без розколу, прямий, ідентифікатор 2 мм); температура форсунки = 250 °C; характер і швидкість потоку газу-носія = He, 1,3 мл/хв; температурний профіль печі = 60 °C (3 хв.) - підйом 5X/хв. до 70 °C - підйом при 10X/хв. до 220 °C-220 °C (2 хв.). Умови роботи стадії виявлення є наступними: тип детектора = мас-спектрометр ^C); іонізація = EI, режим SIM (іони 56, 71 та 86 Da) для ідентифікації та загального іонного струму для кількісного визначення; температура джерела = 230 °C; температура квадруполя = 150 °C. Всі застосовувані реагенти, розчинники та матеріали мають відповідний аналітичний клас.

Концентрацію 2-метилоксолана за масою у зразку аналізованого ізоляту білка визначають за допомогою калібрувальної кривої, побудованої у відповідному діапазоні концентрацій 2-

метилоксолана за масою.

Для твердого залишку умови роботи є наступними: насамперед твердий залишок подрібнюють у відцентровому подрібнювальному млині ZM 200 (Retsch GmbH), обладнаному 0,2-мм ситом. Потім $0,5 \pm 0,01$ г меленого зразка зважують у 20-мл ємності, спеціально розробленій для техніки "HeadSpace" (23 × 77 мм). Потім до пляшки додається рівно 2,0 мл води, перш ніж вона закупорюється пробкою, обладнаною перегородкою. Ємність залишають стояти принаймні 5 хв перед аналізом. Умови здійснення стадії відбору проб і впорскування у вільний простір над продуктом є наступними: прилад = "Turbomatrix HS40" (Perkin Elmer); десорбція = 60 хв при 80 °C; температура лінії передачі = 120 °C; температура голки = 110 °C; об'єм ін'єкції = 0,2 мл; тиск водню = 20 PSI. Умови роботи стадію хроматографічного розділення такі: прилад = Clarus 500 (Perkin Elmer); колона = DB1-30 м - 0,32 мм - 3,0 мкм; температура форсунки = 110 °C; температура печі = 40 °C (7 хв, ізотермічна). Умови роботи стадії виявлення такі: тип детектора = полум'яно-іонізаційний детектор (FID); температура детектора = 250 °C; тиск водню = 20 PSI. Всі використовувані реагенти, розчинники та матеріали мають відповідний аналітичний клас.

Попередньо нанесена калібрувальна пряма лінія дозволяє визначити концентрацію 2-метилоксолану за масою у зразку твердого залишку, що аналізується, за такою формулою: $C_i = k_i \cdot A_i$, де C_i - концентрація 2-метилоксолану за масою, A_i - площа піку, що відповідає 2-метилоксолану, та k_i - нахил калібрувальної прямої для 2-метилоксолану.

Концентрація залишкової олії за масою у твердому залишку визначається відповідно до стандарту NF EN ISO 734: Feb. 2016.

Приклади

У наведених нижче прикладах способом визначення концентрації поліфенолів за масою в сирих оліях є так званий спосіб "Folin Ciocalteu", описаний Слінкардом та Сінглтоном у роботі "Total Phenol Analysis: Automation and Comparison with Manual Methods", який зазначений в огляді "American Journal of Enology and Viticulture 28, No. 1 (1 January 1977): 49-55", із описаними нижче модифікаціями для застосування на рідепі 96-лункових мікропланшетів (FLUOstar Omega, BMG LABTECH, France).

Всі використовувані реагенти та розчинники мають відповідний аналітичний клас.

Поліфеноли, що містяться в сирій олії, попередньо екстрагують наступним способом: 1 г олії розводять в 1 мл гексану, а потім розчин екстрагують 3 послідовними екстракціями 3 мл суміші метанол / вода (60 об% / 40 об%). Після кожної екстракції 2 фази перемішують, а потім відокремлюють центрифугуванням ($10\,000 \text{ об.хв.}^{-1}$ / 10 хв. / 20 °C)

збирають рідку водно-спиртову фазу (будь-які відкладення, осади або тверді частинки, що потенційно утворюються, не брали). З водно-спиртової фази збирають і потім промивають 1 мл гексану. Фази розділяють центрифугуванням, а потім водно-спиртову фазу переносять у 10-міліметрову градуйовану колбу і об'єм доводять до показникової позначки сумішшю метанол / вода (60 об. % / 40 об. %).

За допомогою мікропіпетки 20 мкл цього розчину поміщають у лунку мікропланшету, до якої додають 80 мкл водного розчину Na_2CO_3 (anhydrous, Acros Organics) при 75 г/л. Те саме змішування повторюють у 7 інших лунках, тобто загалом 8 лунок для 1 проби аналізованої сирової олії. Потім 100 мкл реагенту Фолін-Ціокальтеу (Panreac AppliChem, ref. 251567,1609), попередньо розведеного до 1/10 (об./об.) у дистильованій воді, додається до кожної лунки автоматично за допомогою автоматичного інжектора зчитувача мікропланшетів. Зчитування поглинання кожної лунки проводиться за допомогою УФ-видимого детектора зчитувача мікропланшетів при 750 нм при 25 °C після перемішування протягом 1 год. у темряві в апараті. Паралельно була побудована калібрувальна крива із застосуванням 8 водних розчинів галової кислоти (Sigma-Aldrich) у діапазоні концентрацій від 0 до 100 мг /л галової кислоти, згідно з тим самим протоколом аналізу, визначеним для зразків, за винятком того, що розчин містить фазу і суміш метанол / вода замінюють одним з 8 водних розчинів галової кислоти.

По-друге, для видалення неполіфенольних сполук, присутніх в олії, які можуть взаємодіяти з реагентом Фолін-Ціокальтеу (відновлюючий цукор, білки тощо), 5 мл розчину поліфенолів, отриманих раніше з сирової олії, підкислюють до pH = 3,5 з 0,1 N розчином HCl. Потім до цієї суміші додають 5 мл дистильованої води та 1 г полівінілполіпіроролідону (PVPP, розмір частинок "110 мкм, Sigma-Aldrich) для захоплення поліфенолів. Суміш перемішують механічно протягом 10 хв при 25 °C перед центрифугуванням при $10\,000 \text{ об.хв.}^{-1}$ для 10 хв. при 20 °C. Потім супернатант відбирають і фільтрують за допомогою фільтруючого шприца (0,25 мкм) перед аналізом за тим самим протоколом, що і розчин, не оброблений PVPP.

Значення поглинання цього розчину, обробленого PVPP, буде використовуватися як "базове"; його буде віднято від отриманого раніше значення.

Отримане таким чином значення поглинання, середнє значення вимірювання поглинання 8 лунок, з якого віднімається внесок неполіфенольних сполук, служить для обчислення концентрації поліфенолів за масою у зразку з рівняння калібрувальної прямої лінії. Беручи до уваги вагу олії, яка спочатку використовувалася для аналізу, концентрація поліфенолів за масою у зразку виражається в мкг гальної кислоти (скорочено EAG) / г сирової олії, або, еквівалентним чином, у м. ч...

У наведених нижче прикладах спосіб визначення концентрації токоферолів за масою в сирих оліях та в рафінованих оліях є стандартним NF EN ISO 9936: June 2016.

У прикладах, наведених нижче, спосіб визначення концентрації 2- метилоксолана за масою в рафінованій олії застосовується із застосуванням звичайної методики аналітичної хімії, що називається "GC-HeadSpace" (газова хроматографія з відбором проб з головного простору), згідно з умовами, описаними нижче. Цей аналітичний прийом відомий фахівцю в даній галузі техніки придатним для аналізу летких сполук, що містяться в олійній матриці.

Всі використовувані реагенти, розчинники та матеріали мають відповідний аналітичний клас. Спочатку $5 \pm 0,01$ г рафінованої олії для аналізу зважують у 20мл ємності, спеціально розробленій для техніки "HeadSpace" (23 × 77 мм). Потім до пляшки об'ємом 20 мл додають рівно 15 мкл стандартного розчину (гептан при 40 % об./об. в октані) перед тим, як закупорити пробкою, обладнаною перегородкою. 20мл ємність інтенсивно перемішують (Vortex) протягом 5 хв перед аналізом. Умови експлуатації стадії відбору проб і впорскування у вільний простір над продуктом такі: прилад = "Turbomatrix HS40" (Perkin Elmer); десорбція = 60 хв при 80 °C; температура лінії передачі = 120 °C; температура голки = 110 °C; об'єм ін'єкції = 0,2 мл; тиск водню = 20 PSI. Умови роботи стадії хроматографічного розділення такі: прилад = Clarus 500 (Перкін Елмер); колона = DB1-30 м - 0,32 мм - 3,0 мкм; температура форсунки = 150 °C; температура печі = 40 °C (3 хв), а потім швидкість 10X/хв до 110 °C (0 хв). Умови роботи стадію виявлення такі: тип детектора = полум'яно-іонізаційний детектор (FID); температура детектора = 250 °C; тиск водню = 11 PSI.

Концентрація 2-метилоксолана за масою у пробі аналізованої рафінованої олії визначається за такою формулою: $C_{MeOx} = a * (A_{MeOx} / A_{гептан})$, де C_{MeOx} - концентрація 2-метилоксолану за масою, A_{MeOx} - площа піку що відповідає 2-метилоксолану, $A_{гептан}$ - це площа піку, що відповідає гептану (внутрішній стандарт), та "a" - нахил калібрувальної прямої для 2-метилоксолану, встановлений раніше.

Калібрувальна крива була побудована відповідно до класичних принципів аналітичної хімії шляхом додавання відомих кількостей розчину, що містить 2- метилоксолан та гептан, до рафінованої олії, що не містить 2-метилоксолана, з тим, щоб отримати концентрації олії за масою 0,51, 1,02, 2,05, 5,12 та 10,25 мкг/г.

Приклад 1 згідно з винаходом: розчинник містить 2-метилоксолан і воду

Приклад 1-1: субстрат являє собою сою

Сиру соєву олію екстрагували за допомогою автоматичної системи екстракції типу Сокслета (Extraction System B-811, Büchi) із очищеної сої (Постачальник: OLEAD, variety: ES PALLADOR, врожай: France, 2017, вміст води: 8,5 % $\pm$ 0.3). Застосовуваний розчинник являє собою суміш 2-метилоксолану (стабілізованого BHT, Sigma Aldrich), що містить 4,5 г дистильованої води на 100 г розчинника.

Близько 50 г сої подрібнюють за допомогою ріжучого млина з отриманням частинок розміром менше 1 мм.

Близько 30 г отриманого порошку зважують і поміщають у скляний екстракційний картридж, придатний для апарату (Buchi). Потім картридж поміщають у камеру Сокслета та закріплюють відповідно до інструкцій, наведених у посібнику користувача для апарату.

Потім 170 мл розчинника поміщають у 250-мл приймальний стакан, передбачений для цієї мети. Потім пристрій налаштовується на роботу відповідно до режиму "Standard Soxhlet", без промивання або висушування, з кількістю циклів, встановленими на 20 і потужністю нагрівання, встановленою на 10.

Нарешті, детектор рівня розміщується приблизно на 1 см вище "високого" рівня рослинного субстрату, а конденсатор подається з холодною водою (8 °C).

Потім розчинник доводиться до кипіння за допомогою вбудованої нагрівальної пластини. Після закінчення 20 циклів весь розчинник, що містить екстраговану олію, збирається у приймальну склянку, тоді як твердий залишок залишається всередині екстракційного картриджа.

Розчинник, що містить екстраговану олію, залишають охолоджуватися приблизно на 20 хв при кімнатній температурі перед тим, як переносити його в 250-мл колбу. Потім розчинник випаровують за допомогою роторного випарника при зниженому тиску (150 об / хв; 50 °C; 180

мбар, потім 1 мбар до кінця).

Отриману таким чином сиру олію зважують і потім охолоджують під легким потоком азоту протягом 10 хвилин, перш ніж переносити в герметичну пробірку, а потім зберігають у морозильній камері при -20 °C до проведення аналізів.

5 Концентрація поліфенолів за масою в сирій олії представлена в таблиці 1.

Приклад 1-2: субстратом є насіння рапсу

Робочий протокол є такий самий, як і в прикладі 1-1, за винятком того, що вихідним субстратом є насіння цільної рапсу (постачальник: OLEAD; походження: Gironde (France); врожай: 2016; вміст води: 5,2 % $\pm$ 0,15) та застосовані екстракційні картриджі Сокслета

10 виготовлені з целюлози, а не зі скла.

Концентрація поліфенолів за масою в сирій олії представлена в таблиці 1.

Приклад 1-3: субстратом є насіння кукурудзи

Робочий протокол є такий самий, як і в прикладі 1-1, за винятком того, що вихідним субстратом є насіння кукурудзи (постачальник: Avignon University; походження: France; вміст води = 7,25 %), застосовані екстракційні картриджі Сокслета виготовлені з целюлози а не зі скла, рівень датчика був зафіксований таким чином, що об'єм екстракційної камери становив

15 близько 175 мл, час витяжки був встановлений на 1 год. без встановлення кількості циклів, а потужність нагрівання - на 12.

Концентрація поліфенолів за масою в сирій олії представлена в таблиці 1.

20 Приклад 1-4: субстратом є насіння бавовни

Робочий протокол є такий самий, як і в прикладі 1-3, за винятком того, що вихідним субстратом є насіння бавовни (постачальник: Avignon University; походження: Turkey; вміст води = 7.99 %), а насіння попередньо подрібнювали і просівали для відновлення лише ядра, без бавовняного волокна.

25 Концентрація поліфенолів за масою в сирій олії представлена в таблиці 1.

Порівняльний приклад 2: розчинником є гексан або безводний 2- метилоксолан

Порівняльний приклад 2-1: гексан

Робочий протокол та біологічні субстрати є такі самі, як і в прикладах 1-1 та 14, за винятком того, що розчинником є гексан.

30 Концентрація поліфенолів за масою представлена в таблиці 1.

Порівняльний приклад 2-2: безводний 2-метилоксолан

Робочий протокол та біологічні субстрати є такі самі, як і в прикладах 1-1 та 14, за винятком того, що розчинником є безводний 2-метилоксолан.

Концентрація поліфенолів за масою представлена в таблиці 1.

35 Результати, наведені в таблиці 1, показують, що спосіб згідно з винаходом із застосуванням розчинника, який включає 2-метилоксолан і воду, дає змогу отримати олію, збагачену поліфенолом, в порівнянні з олією, отриманою з гексаном (еталонний розчинник) і з безводним 2-метилоксоланом.

Таблиця 1

Біологічний субстрат	Усього поліфенолів (мкг галової кислоти / г сирій олії)		
	2-метилоксолан + вода	безводний 2-метилоксолан	Гексан
Соя	1138	309	25
Рапс	386	128	13
Кукурудза	516	303	10
Бавовник	394	195	52

40

Приклад 3: Вплив концентрації води за масою у розчиннику

У цьому прикладі сиру олію отримують шляхом твердої/рідкої екстракції, починаючи з трьох різних біологічних субстратів з різними розчинниками, що включають 2-метилоксолан (стабілізований BHT, Sigma Aldrich) і дистильовану воду, відсоток води за масою розчинник

45 становить 1 %, 4,5 %, 10 % або 20 %.

Існує три біологічні субстрати:

сої (постачальник: OLEAD, сорт: ES PALLADOR, врожай: France, 2017; вміст води: 8,5 % $\pm$ 0,3),

насіння рапсу (постачальник: OLEAD; походження: Gironde (France); врожай: 2016; вміст

50 води: 5,2 % $\pm$ 0,15), and

насіння соняшнику (походження: Spain; постачальник: L'ile aux epices; batch LPR22-1017; вміст води: 2,54 % $\pm$ 0,12).

Харчові олії, екстраговані з цих трьох олійних насіннь, є одними з найбільш вироблених у світі, крім пальмової олії.

У цьому прикладі 3 тверда/рідка екстракція здійснюється способом екстракції, званою мацерацією зі зворотним холодильником, оскільки цей спосіб є більш придатним для двофазного розчинника, ніж спосіб екстракції "Сокспета".

Приклад 3-1 згідно з винаходом: субстрат - соя

У цьому прикладі 3-1 біологічним субстратом є соя.

Близько 50 г очищеної сої подрібнюють за допомогою ріжучого млина з метою отримання частинок розміром менше 1 мм. 30 г отриманого порошку зважують і поміщають у скляну колбу об'ємом 250 мл, конденсатором, щоб можна було використовувати екстракцію зі зворотним холодильником.

Потім у колбу вводять 170 мл кожного розчинника, та потім вміст колби кип'ятять із зворотним холодильником за допомогою нагрівача колби.

Час екстракції встановлений на 2 години, починаючи з перших ознак рефлюксу. Після закінчення 2 год. нагрівання вимикають і суміш залишають охолоджуватися при кімнатній температурі на 20 хв.

Потім вміст колби фільтрують на бавовняному шарі так, щоб відокремити з одного боку твердий залишок розчинника, що містить олію, зібраний у новій колбі об'ємом 250 мл. Потім розчинник випаровують за допомогою роторного випарника при зниженому тиску (150 об / хв; 50 °C; 180 мбар, потім 1 мбар до кінця). Отриману таким чином сиру олію зважують, а потім сліди залишкового розчинника видаляють легким потоком азоту протягом 10 хвилин. Олію переносять у герметичну пробірку, та потім зберігають у морозильній камері при -20 °C до проведення аналізів.

Для кожного досліджуваного розчинника концентрація поліфенолів за масою представлена в таблиці 2.

Приклад 3-2 згідно з винаходом: субстратом є насіння рапсу

Процедура для цього прикладу 3-2 згідно з винаходом ідентична прикладу 31 згідно з винаходом, крім субстрату, який є насінням рапсу.

Для кожного прикладу розчинника концентрація поліфенолів за масою представлена в таблиці 3.

Приклад 3-3 згідно з винаходом: субстратом є насіння соняшнику

Процедура для цього прикладу 3-3 згідно з винаходом ідентична прикладу 31 згідно з винаходом, крім субстрату, який є очищеним насінням соняшнику.

Для кожного прикладу розчинника концентрація поліфенолів за масою представлена в таблиці 4.

Порівняльний приклад 3-4: гексан

Робочий протокол і біологічні субстрати такі самі, як у прикладах 3-1-3-3, за винятком того, що розчинником є гексан.

Для кожного біологічного субстрату концентрація поліфенолів за масою представлена в таблицях 2, 3 та 4.

Порівняльний приклад 3-5: безводний 2-метилоксолан

Робочий протокол і біологічні субстрати такі самі, як у прикладах 3-1-3-3, за винятком того, що розчинником є безводний 2-метилоксолан.

Для кожного біологічного субстрату концентрація поліфенолів за масою представлена в таблицях 2, 3 та 4.

Таблиця 2

Субстрат є соя MeTHF позначає 2-метилоксолан

Розчинник	Концентрація поліфенолів за масою (м. ч.)
Гексан (порівняльний)	58
Безводний MeTHF (порівняльний)	266
MeTHF+1 % H ₂ O (згідно з винаходом)	396
MeTHF+4,5 % H ₂ O (згідно з винаходом)	699
MeTHF+10 % H ₂ O (згідно з винаходом)	813
MeTHF+20 % H ₂ O (згідно з винаходом)	787

Таблиця 3

Субстрат є насіння рапсу MeTHF позначає 2-метилоксолан

Розчинник	Концентрація поліфенолів за масою (м. ч.)
Гексан (порівняльний)	6
Безводний MeTHF (порівняльний)	58
MeTHF+1 % H ₂ O (згідно з винаходом)	124
MeTHF+4,5 % H ₂ O (згідно з винаходом)	177
MeTHF+10 % H ₂ O (згідно з винаходом)	240
MeTHF+20 % H ₂ O (згідно з винаходом)	270

Таблиця 4

Субстратом є насіння соняшнику MeTHF позначає 2-метилоксолан

Розчинник	Концентрація поліфенолів за масою (м. ч.)
Гексан (порівняльний)	49
Безводний MeTHF (порівняльний)	52
MeTHF+1 % H ₂ O (згідно з винаходом)	140
MeTHF+4,5 % H ₂ O (згідно з винаходом)	181
MeTHF+10 % H ₂ O (згідно з винаходом)	171
MeTHF+20 % H ₂ O (згідно з винаходом)	84

Результати в таблицях 2-4 показують, що спосіб отримання сирової олії згідно з винаходом із застосуванням розчинника, що містить 2-метилоксолан і від 1 % до 20 % води, дає змогу отримувати олію, збагачену поліфенолом, ніж олію, отриману з гексаном (еталонний розчинник) та з безводним 2-метилоксоланом.

Загальні концентрації поліфенолів за масою, отримані способом екстракції, званим мацерацією зі зворотним холодильником (прикладі 3 і 4), логічно нижчі, ніж ті, що отримані способом екстракції "Сокслета" (прикладі 1 і 2). Насправді, на відміну від способу екстракції "Сокслета", розчинник, який застосовується в способі екстракції, званому мацерацією зі зворотним холодильником, поступово концентрується в екстракті, обмежуючи тим самим екстракцію олії та поліфенолів, відповідно до законів масового переносу, відомий фахівцю в даній галузі.

Приклад 4: Виробництво знежиреного коржа

Приклад 4-1: субстрат - це соєві пластівці, а розчинник містить 2-метилоксолан і 4,5 % води.

Тверда/рідка екстракція проводилася за допомогою автоматичної системи екстракції (Extraction System B-811, Büchi), починаючи із соєвих пластівців (постачальник: OLEAD, врожай: France, 2017, вміст води: 9.96 % $\pm$ 0,20 %, вміст олії = 19,19 % $\pm$ 0,20 %, діаметр $\approx$ 1 мм). Використовуваний розчинник являє собою суміш 2-метилоксолану (Стабілізований BHT, Sigma Aldrich), що містить 4,5 г дистильованої води на 100 г розчинника.

Близько 15 г соєвих пластівців зважують і поміщають у екстракційний картридж з целюлози, придатний для апарату (Büchi). Потім картридж поміщають у екстракційну камеру відповідно до інструкцій, наведених у посібнику користувача для апарату. Висота детектора рівня встановлюється таким чином, щоб максимальний об'єм розчинника в екстракційній камері дорівнював приблизно 220 мл.

Потім 170 мл розчинника поміщають у 250-мл приймальний стакан, передбачений для цієї мети. Потім пристрій параметризується таким чином, щоб він працював у режимі "Стандарт Сокслета", без промивання або висушування, з часом, встановленим на 1 годину, та потужністю нагрівання, рівною 12, щоб гарантувати ряд циклів заповнення-спорожнення екстракційна камера дорівнює 7 $\pm$ 1 на годину. Конденсатори забезпечуються водопровідною водою з витратою, достатньою для забезпечення конденсації парів розчинника, які будуть утворюватися.

Потім розчинник доводиться до кипіння за допомогою вбудованої нагрівальної пластини. Після закінчення 60 хв. екстракції весь розчинник, що містить екстраговану олію, збирається в приймальний стакан, тоді як знежирений корж залишається всередині картриджа. Потім вміст приймальної склянки переносять у відповідну колбу, а потім суміш дезольтують відповідно до умов, зазначених у попередніх прикладах. Картридж, що містить знежирений корж, витягується,

а потім поміщається у вентильований ексікатор (Biosec type, model=TauRo), що працює при температурі близько 45 °C принаймні 10 годин і в будь-якому випадку до тих пір, поки запах розчинника більше не буде відчутний. Після десольвації концентрація залишкової маси олії у знежиреному коржі визначається відповідно до стандарту NF EN ISO 734: Feb. 2016., застосовується за допомогою автоматичної системи віджиму (Extraction System B-811, BQchi) відповідно до "Безперервної екстракції" режим, що відповідає способу, що називається "Твіссельманн", з невеликою модифікацією, оскільки матеріал, що підлягає аналізу, тонко подрібнюється за допомогою ріжучого млина замість мікрокульового млина.

Концентрація залишкової олії за масою, отримана після екстракції 2-метилоксоланом + водою, представлена в таблиці 5.

Приклад 4-2: субстратом є пластівці рапсу, та розчинник містить 2- метилоксолан і 4,5 % води.

Тверду/рідку екстракцію проводили за тим же протоколом, що і в прикладі 4 за винятком того, що субстратом є пластівці рапсу (постачальник: OLEAD, врожай: France, 2017, вміст води: 8,21 % $\pm$ 0,13 %, вміст олії = 23,03 % $\pm$ 0,07 %, розмір частинок $\leq$ 3 мм), та час екстракції - 90 хв.

Концентрація залишкової олії за масою, отримана після екстракції 2- метилоксоланом + водою, представлена в таблиці 5.

Приклад 4-3: субстратом - це пластівці соняшнику, а розчинник містить 2- метилоксолан і 4,5 % води.

Тверду/рідку екстракцію проводили за тим самим протоколом, що і в прикладі 4-1, за винятком того, що субстратом є пластівці соняшнику (постачальник: OLEAD, врожай: France, 2017, вміст води: 5,38 % $\pm$ 0,24 %, вміст олії = 30.81 % $\pm$ 2,59 %, розмір частинок $\leq$ 10 мм), та час екстракції - 90 хв.

Концентрація залишкової олії за масою, отримана після екстракції 2- метилоксоланом + водою, представлена в таблиці 5.

Порівняльний приклад 4-4: гексан

Робочий протокол і біологічні субстрати є такі самі, як і в прикладах 4-1-4-3, за винятком того, що розчинником є гексан, та потужність нагрівання встановлена на 9, щоб гарантувати ряд циклів заповнення-спорожнення екстракційної камери дорівнює 7 $\pm$ 1 на годину.

Для кожного біологічного субстрату концентрації залишкової маси олії, отримані після екстракції гексаном, представлені в таблиці 5.

Порівняльний приклад 4-5: безводний 2-метилоксолан

Робочий протокол і біологічні субстрати є такі самі, як і в прикладах 4-1-4-3, за винятком того, що розчинником є безводний 2-метилоксолан і потужність нагрівання встановлена на рівні 12, щоб гарантувати ряд циклів заповнення- спорожнення екстракційної камери дорівнює 7 $\pm$ 1 на годину.

Для кожного біологічного субстрату концентрації залишкової олії за масою, отримані після екстракції безводним 2-метилоксоланом, представлені в таблиці 5.

Таблиця 5

Біологічний субстрат	Концентрація залишкової олії за масою (г / 100 г сухої речовини)		
	2-метилоксолан + вода (згідно з винаходом)	безводний 2-метилоксолан (порівняльний)	Гексан (порівняльний)
Соєві пластівці	0,44	0,92	1,49
Пластівці рапсу	0,67	1,08	2,22
Пластівці соняшнику	1,73	1,82	2,90

Результати в таблиці 5 показують, що спосіб отримання твердого залишку згідно з винаходом із застосуванням розчинника, що включає 2-метилоксолан і 4,5 % води, дозволяє отримати твердий залишок, що містить менше залишкової олії, ніж отриманий твердий залишок з гексаном (еталонний розчинник) та з безводним 2-метилоксоланом.

Це особливо переважно, оскільки дозволяє обмежити втрати олії, полегшити видалення залишкового розчинника з твердого залишку, збільшити концентрацію білків у твердому залишку, поліпшити його стабільність при зберіганні та полегшити перетравлення тварин, зокрема великої рогатої худоби.

Приклад 5: Пілотний тест із соєю

Приклад 5-1 згідно з винаходом: субстрат - соя, а розчинник - суміш 2-метилоксолану та

води.

Екстрагованок сирій соєвої олії проводився в пілотних масштабах у фільтрі-сушарці потужністю 480 л ("Guedu" type). Сою (Постачальник: OLEAD, врожай: France, 2017, вміст води: 12,2 %) готували до екстракції звичайними стадіями лущення та лущення, щоб зменшити розмір частинок і збільшити доступність екстракційного розчинника. Потім у фільтр-сушарку поміщали близько 60 кг соєвих пластівців, а потім екстрагували трьома послідовними пропусками 2-метилоксолану (постачальник = Pennakem LLC; unstabilized). Вміст води різний на кожному проході, відповідно 1,44 %, 2,85 %, а потім 4,76 %.

Температура екстракції становила в середньому 57±6 °C, масове співвідношення розчинник / тверда речовина було встановлено на рівні 1,8 кг / кг, та час екстракції 15 хв за прохід, або 3 × 15 хв загалом.

Розчинник, що містить екстраговану олію (суміш, що називається miscella), збирали фільтруванням після кожного проходу, потім концентрували за допомогою дистиляційної колони (80-85 °C, при зниженому тиску) і нарешті дезольвували за допомогою роторного випарника (Hei-VAP ADVANTAGE, Heidolph, Germany) у вакуумі, при 60 °C, поки не було конденсації розчинника, а потім протягом 1 години при 90 °C. Потім десольвований екстракт центрифугували (4000 об/хв/4 хв), щоб видалити тверду фракцію, екстраговану сумішшю 2-метилоксолану і води, але яка стала нерозчинною в олійній середовищі. Потім отриману сирю олію зберігають при 20 °C перед очисткою або аналізом.

Після закінчення екстракції твердий залишок (знежирені та відфільтровані пластівці) десольвується в тій самій ємності ("Guedu" filter-dryer). Ємність підключається до вакуумного генератора, та потім нагрівається при 55 °C протягом 140 хв з інжекцією потоку азоту (14-18 л/хв) для сприяння розчиненню. Нарешті, твердий залишок вивантажують, розподіляють на тарілку і виставляють на навколишнє повітря протягом 1 доби, щоб видалити залишки залишкового розчинника.

Отримана неочищена олія проходить звичайну стадію хімічного рафінування, що включає стадію дегумації при нейтральному рН, а потім при кислотному рН, потім ступінь нейтралізації, відбілювання і потім дезодорування для отримання рафінованої олії.

Концентрація поліфенолів та токоферолів за масою в сирій олії, а також концентрація токоферолів та 2-метилоксолану за масою у рафінованій олії представлені в таблиці 6.

Порівняльний приклад 5-2: субстрат являє собою сою, а розчинником є безводний 2-метилоксолан.

Робочий протокол екстракції ідентичний прикладу 5-1 з винаходом, за винятком наступних пунктів: розчинником є безводний 2-метилоксолан (нестабілізований), співвідношення розчинник / тверда речовина становить 2,9 кг/кг, а температура екстракції становить 53±5 °C.

Концентрація поліфенолів та токоферолів за масою в сирій олії, а також концентрація токоферолів та 2-метилоксолану за масою у рафінованій олії представлені в таблиці 6.

Порівняльний приклад 5-3: субстрат є соєю, а розчинником є гексаном.

Робочий протокол екстракції ідентичний прикладу 5-1 з винаходом, за винятком наступних пунктів: розчинником є гексан (ступінь екстракції), співвідношення розчинник/тверда речовина - 2,2 кг/кг, та температура екстракції становить 52±3 °C.

Концентрація поліфенолів та токоферолів за масою в сирій олії та концентрація токоферолів за масою в рафінованій олії представлені в таблиці 6.

Таблиця 6

	2-метилоксолан + вода (згідно з винаходом)	Гексан (порівняльний)	2-метилоксолан (порівняльний)
Концентрація поліфенолів за масою в сирій олії (м. ч)	106	Не виявляється	71
Концентрація токоферолів за масою в сирій олії (м. ч)	2432	422	1010
Концентрація токоферолів за масою в рафінованій олії (м. ч)	2335	344	908
Концентрація 2- метилоксолана за масою в рафінованій олії (м. ч)	< 1	Не виявляється	< 1

Результати в таблиці 6 показують, що спосіб отримання сирій олії згідно з винаходом із застосуванням розчинника, що включає 2-метилоксолан та 1,44 % - 4,76 % води, дає змогу

отримувати сирю олію, багатшу поліфенолами, ніж неочищена олія, отримана з гексаном (еталонний розчинник) та з безводним 2- метилоксоланом.

- Результати, наведені в таблиці 6, також показують, що спосіб отримання сирої олії згідно з винаходом із застосуванням розчинника, що містить 2-метилоксолан і 1,44 % - 4,76 % води, дає змогу отримувати рафіновану олію, багату на токоферолі, ніж рафінована олія, отримана з гексаном (еталонний розчинник) та безводним 2- метилоксоланом.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб отримання сирої олії, багатой поліфенолами, з біологічного субстрату, що включає стадію
а) твердої/рідкої екстракції біологічного субстрату розчинником з отриманням, з одного боку, рідкої фракції, що включає сирю олію і розчинник, а з іншого боку - твердого залишку, і відрізняється тим, що
розчинник являє собою 2-метилоксолан і воду,
відсотковий вміст 2-метилоксолану за масою в розчиннику на стадії екстракції а) становить більше ніж 80 %, і
відсотковий вміст води за масою в розчиннику на стадії екстракції а) становить від 0,3 до 20 %.
2. Спосіб за п. 1, в якому біологічний субстрат вибирають із рослини, водорості, мікроорганізму та їх сумішей.
3. Спосіб за п. 2, в якому біологічним субстратом є рослина, вибрана з мигдалю, амаранту, арахісу, аргану, обліпихи, дерева кеш'ю, авокадо, вівса, борщівника, сафлору, камелії, моркви, какао, кеш'ю, коноплі, рапсу, копри, кукурбіти, бавовни, кротону, шипшини, інжиру, колючої груші, граната, хмелю, іллєпе, жожоби, карите, льону, люпину, кукурудзи, ліщини, волоського горіха, кокосової пальми, маку, оливок, примули вечірньої, кокосової пальми, паприки, фісташок, перцю, рослини рицини, рису, куща мускусної троянди, кунжуту, сої, чорнобривців, соняшника, *Calophyllum inophyllum*, мадуки, волоського горіха Квінсленда, малини, чорної смородини, дині, винограду, помідора, баобаба, бабасу, журавлини, чіа, гарбуза, гірчиці, німу, *Nigella sativa*, нуги, маку, пекану, *Perilla*, *Plukenetia volubilis*, гарбуза, аннати, *Taramira*, абрикоса, сливи, персика, пшениці.
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, в якому стадію екстракції а) проводять при температурі від 20 до 100 °C.
5. Спосіб за будь-яким одним з пп. 1-4, що включає, крім стадії екстракції а), наступні стадії:
б) відновлення рідкої фракції, що включає сирю олію і розчинник, і
в) відокремлення сирої олії та розчинника від рідкої фракції для відновлення, з одного боку, сирої олії, а з іншого - розчинника.
6. Спосіб отримання рафінованої олії, що включає стадію очистки сирої олії, екстрагованої на стадії в) способу отримання сирої олії, як визначено у п. 5.
7. Спосіб отримання твердого залишку, що включає стадію
г) відновлення твердого залишку, отриманого на стадії а) твердої/рідкої екстракції способом, як визначено в будь-якому з пп. 1-5.
8. Спосіб отримання десольватованого твердого залишку, що додатково включає стадію
д) десольвації твердого залишку, відновленого на стадії г) способом, як визначено у п. 7, для відновлення, з одного боку, розчинника, а з іншого боку - розчиненого твердого залишку.
9. Спосіб отримання побічного продукту, що включає стадію
е) перетворення знесоленого твердого залишку, виділеного на стадії д) способом, як визначено у п. 8, для отримання побічного продукту.
10. Спосіб за п. 9, в якому побічний продукт вибирають із борошна, білкового концентрату, білкового ізоляту, текстурованого білка та їх сумішей.
11. Сира олія, отримана з біологічного субстрату, причому зазначена сира олія містить поліфенол і 2-метилоксолан, і характеризується тим, що концентрація поліфенолу за масою перевищує або дорівнює 320 м. ч.
12. Сира олія за п. 11, в якій концентрація 2-метилоксолану за масою становить від 0,5 до 500 м. ч.
13. Рафінована олія, отримана з біологічного субстрату, що містить токоферол, і яка характеризується тим, що концентрація токоферолу за масою більша або дорівнює 1500 м. ч.
14. Рафінована олія за п. 13, яка додатково містить 2-метилоксолан.
15. Твердий залишок, отриманий з біологічного субстрату, що включає поліфенол і залишкову олію, і відрізняється тим, що концентрація поліфенолу за масою менше або дорівнює 3000 м. ч., та концентрація залишку за масою є меншою або дорівнює до 5 %.

16. Твердий залишок за п. 15, який додатково містить 2-метилоксолан.
17. Десольватований твердий залишок, отриманий з біологічного субстрату, що включає 2-метилоксоланан, і відрізняється тим, що концентрація 2-метилоксолану за масою нижче 1000 м. ч.
- 5 18. Побічний продукт, отриманий з біологічного субстрату, що включає 2-метилоксолан, і відрізняється тим, що концентрація 2-метилоксолану за масою нижче 1000 м. ч.
19. Побічний продукт за п. 18, вибраний із борошна, білкового концентрату, білкового ізоляту, текстурованого білка та їх сумішей.