



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: A 23 L

3/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑪

634 726

⑳ Numéro de la demande: 10186/78

㉓ Titulaire(s):
Société des Produits Nestlé S.A., Vevey

㉒ Date de dépôt: 29.09.1978

㉔ Brevet délivré le: 28.02.1983

㉕ Fascicule du brevet
publié le: 28.02.1983㉗ Inventeur(s):
Umberto Bracco, La Tour-de-Peilz
Jean-Louis Viret, La Tour-de-Peilz
Josef Rehacek, Yverdon**⑤④ Procédé de préparation de substances antioxygènes.**

⑤⑦ On décrit un procédé de fabrication de substances antioxygènes à partir d'une matière végétale riche en ces substances, les substances ainsi obtenues et leur utilisation dans la conservation des aliments. On met en suspension la matière végétale préalablement moulue dans une huile, on micronise la suspension huileuse de manière à obtenir des particules de dimension d'au plus 20 microns, on soumet la suspension après adjonction d'huile, à une distillation moléculaire et on recueille un condensat contenant les principes antioxygènes.

REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation de substances antioxygènes à partir d'une matière végétale riche en ces substances, caractérisé en ce qu'on met en suspension la matière végétale préalablement moulue dans une huile, qu'on micronise la suspension huileuse de manière à obtenir des particules de dimension d'au plus 20 μ , qu'on ajoute à la suspension de l'huile, qu'on la soumet à une distillation moléculaire et qu'on recueille un condensat contenant les principes antioxygènes.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on traite une plante labiée ou labiacée, notamment le romarin ou la sauge.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la matière végétale traitée est constituée de résidus de la distillation de l'huile essentielle de romarin.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la matière végétale traitée est un extrait provenant de l'extraction par l'alcool éthylique non dénaturé des résidus de la distillation de l'huile essentielle de romarin.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la micronisation se fait par un ou plusieurs passages d'une suspension contenant 10 à 30% en poids de matière végétale dans un moulin à billes.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on ajoute à la suspension 0,5 à 5% en poids d'eau avant micronisation.

7. Procédé selon les revendications 4 et 5, caractérisé en ce que la suspension subit un traitement thermique et est ensuite tamisée ou centrifugée.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute au mélange destiné à être distillé 1 à 15%, et de préférence 2 à 5%, en poids d'un vecteur de distillation.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la distillation moléculaire est conduite sous un vide inférieur à 0,005 Torr, à une température de 190-230°C, avec un débit de matière de 0,5 à 5 kg/h, et de préférence de 0,5 à 1 kg/h.

10. Substance antioxygène obtenue par la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 9.

11. Procédé de conservation d'une matière alimentaire, caractérisé en ce qu'on incorpore dans celle-ci une quantité efficace d'une substance antioxygène selon la revendication 10.

La présente invention concerne un procédé de préparation de substances antioxygènes à partir d'une matière végétale riche en ces substances, les substances ainsi obtenues et leur utilisation dans la conservation des aliments.

Les substances antioxygènes à usage alimentaire général doivent avoir une bonne activité antioxygène, être stables, incolores et neutres organoleptiquement, et leur innocuité doit être garantie.

On connaît des substances antioxygènes, obtenues par voie de synthèse, dont l'usage est très répandu dans l'industrie alimentaire, généralement des substances phénoliques, par exemple le butylhydroxyanisole (BHA) et le butylhydroxytoluène (BHT) seuls ou en mélange synergique. Bien que ces substances aient une activité antioxygène marquée et une bonne stabilité, qu'elles soient incolores et que leur innocuité et leur neutralité vis-à-vis des aliments soient reconnues, leur usage est fortement contesté par nombre de législations alimentaires.

On a également cherché à extraire les substances antioxygènes naturelles contenues dans les matières végétales.

Certains procédés proposent l'extraction directe des substances antioxygènes, par voie chimique consistant en un traitement par une solution aqueuse basique.

Ces méthodes utilisant un agent chimique sont également actuellement contestées par les législations alimentaires. On leur préfère donc les procédés mettant en œuvre une séparation purement physi-

que des principes antioxygènes. Les extractions classiques de ces substances s'opèrent soit par des solvants organiques, soit par des huiles végétales ou animales. Les méthodes par solvants impliquent la manipulation coûteuse de solvants dangereux, souvent difficiles à éliminer, et qui peuvent contaminer les substances antioxygènes obtenues. Les solvants ou les huiles présentent en outre l'inconvénient d'extraire également des substances colorantes, comme par exemple la chlorophylle, ou des principes aromatiques de la plante qu'il faut éliminer par des traitements supplémentaires de désodorisation et de décoloration. Ces traitements diminuent le rendement en principes antioxygènes et augmentent le coût de l'extraction.

Ainsi, un procédé récent décrit dans le brevet des Etats-Unis N° 3732111 concerne l'extraction des principes antioxygènes d'épices par broyage fin sur broyeur à meules, extraction à l'aide d'une huile végétale à température élevée, séparation par centrifugation et désodorisation par strippage à la vapeur, sous vide et à température élevée, les principes antioxygènes se retrouvant dans l'huile.

Une autre méthode, décrite dans le brevet des Etats-Unis N° 3950266, a trait à l'extraction des principes antioxygènes d'épices par traitement d'une poudre d'épices, dans un premier stade, par solvant à bas point d'ébullition, filtration et séchage, éventuellement décoloration sur charbon actif, filtration et séchage.

Dans un deuxième stade, l'extrait sec est repris par une huile végétale et soumis soit à un strippage sous vide poussé, soit à une distillation moléculaire, et est ensuite éventuellement purifié par chromatographie en phase liquide.

Nous avons trouvé qu'on peut préparer à partir de matières végétales des substances antioxygènes naturelles, à usage alimentaire général et répondant aux exigences mentionnées ci-dessus, par un traitement purement physique ne faisant pas intervenir de solvant à éliminer par la suite ni d'étapes de décoloration, ou désodorisation, nécessitant la séparation de résidus et donc génératrices de baisse importante du rendement en principes antioxygènes.

Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'on met en suspension la matière végétale préalablement moulue dans une huile, qu'on micronise la suspension huileuse de manière à obtenir des particules de dimension d'au plus 20 μ , qu'on ajoute à la suspension de l'huile, qu'on la soumet à une distillation moléculaire et qu'on recueille un condensat contenant les principes antioxygènes.

Par matière végétale, on entend les substances connues pour leur pouvoir antioxygène, telles que les épices sous forme de feuilles, fleurs, fruits, racines, rhizomes et, en particulier, les plantes de la famille des labiées ou labiacées, romarin, sauge, origan ou marjolaine, thym, etc., mais également des résidus végétaux tels que les cosses, gousses et pelures, par exemple les pelures de cacao.

Une matière première particulièrement avantageuse est constituée par les résidus de l'extraction des huiles essentielles de sauge, et en particulier de romarin, par strippage.

Ces sous-produits de l'industrie de la parfumerie sont ordinairement jetés, ou utilisés par les parfumeurs comme combustible dans les chaudières de distillation.

Une autre matière première intéressante est la poudre d'épices provenant de l'extraction, par exemple par l'alcool éthylique non dénaturé, des résidus de la distillation des huiles essentielles et séchage plus ou moins prononcé de l'extrait alcoolique.

Selon l'invention, la matière végétale est préalablement broyée, pour assurer sa dispersion convenable dans l'huile, jusqu'à une dimension des particules de 100 à 400 μ .

On disperse ensuite les particules moulues dans une huile, à raison de 10 à 30% en poids de matière végétale. On peut utiliser une huile d'origine animale ou végétale, mais on préfère une huile végétale qui a l'avantage d'être liquide à température ambiante et relativement neutre du point de vue couleur et odeur.

Selon un mode préféré de mise en œuvre du procédé, on ajoute 0,5 à 5% en poids d'eau à la suspension destinée à la micronisation.

L'addition d'une faible quantité d'eau avant la micronisation permet une dispersion extrêmement fine de cette eau dans le mélange obtenu. Cette eau répartie de façon homogène facilite la désodorisation

et la décoloration lors de la distillation moléculaire car, étant éliminée avec la fraction de tête de distillation, elle a pour fonction d'entraîner les principes colorants et odorants résiduels.

La suspension est ensuite soumise à une mouture très fine, ou micronisation. On a constaté que la mouture très fine, les particules ayant une dimension de 5 à 20 μ , améliore la libération des substances antioxygènes contenues dans les cellules végétales par désintégration des parois cellulaires.

Les substances libérées se retrouvent ainsi dans l'huile. Un avantage très important de cette mouture très fine est qu'elle permet de traiter directement la suspension micronisée dans l'appareil de distillation moléculaire, sans filtration préalable.

Toute méthode de micronisation permettant d'obtenir une désintégration des cellules végétales peut être utilisée. On préfère utiliser un moulin à billes qui permet un broyage poussé des cellules végétales, jusqu'à obtenir des particules de 5 à 20 μ après un ou plusieurs passages. On peut déterminer le degré de désintégration des particules végétales par un choix adéquat de la dimension des billes, de la durée et de l'intensité du traitement. Pour certaines matières végétales contenant passablement de fibres, il peut subsister quelques particules de dimensions de quelques dizaines à quelques centaines de microns après une micronisation. On peut en variante, plutôt que d'opérer plusieurs micronisations successives, soumettre la suspension à une microfiltration de façon que la dimension des particules soit celle recherchée de 5 à 20 μ .

Selon un mode préféré de mise en œuvre du procédé, on ajoute au mélange micronisé un vecteur de distillation tel qu'un mono-, di- ou triglycéride à chaîne moyenne (MCT), à raison de 1 à 15%, de préférence 2 à 5%, en poids.

On a constaté que l'adjonction de ces produits avait plusieurs avantages :

- Etant entraînés avec les substances antioxygènes, les vecteurs viennent se déposer sur les condenseurs et facilitent l'écoulement de ces substances.

- Ils facilitent la séparation des substances antioxygènes de l'huile ayant servi de solvant, car ils sont entraînés avec ces substances.

Lorsque la matière première est un extrait de romarin provenant d'une extraction alcoolique, ou un résidu de la distillation des huiles essentielles du romarin, on a constaté qu'il est avantageux de procéder à un traitement thermique de la suspension micronisée avant l'adjonction du vecteur de distillation. On a en effet remarqué la carbonisation d'une fraction représentant environ 5% de l'extrait sec, dans les conditions de température élevée de la distillation. Pendant la distillation moléculaire, cette fraction a tendance à se déposer sur les condenseurs et souille le condensat. On chauffe la suspension à environ 200° C pendant environ 1 min, par exemple dans un échangeur à surface raclée, et on sépare la partie carbonisée par exemple par tamisage ou centrifugation. La suspension est prête pour la distillation après adjonction de la quantité indiquée ci-dessus de vecteur de distillation.

En variante, on peut soumettre la suspension à un traitement thermique n'allant pas jusqu'à la carbonisation, par exemple à une température de 100-200° C pendant 5 à 10 min, l'opération de tamisage, ou la centrifugation, constituant alors une option.

On procède ensuite à une adjonction supplémentaire d'huile avant la distillation.

La distillation moléculaire de la suspension, additionnée du vecteur de distillation et débarrassée de la fraction susceptible de se carboniser, peut avoir lieu dans tout appareil convenable tel qu'un évaporateur à film tombant ou à disque tournant à effet centrifuge. L'échantillon est maintenu en cuve d'attente à 60-90° C, puis introduit dans l'appareil. Celui-ci comporte un premier étage dont la surface d'évaporation est maintenue à 110-180° C, la surface de condensation étant à 80-160° C, et dans lequel règne un vide de 0,005 à 0,2 Torr. Le vide peut être produit par une pompe à palettes couplée à des trappes, par exemple à azote liquide, maintenues à -196° C. Dans ce premier étage s'opère simultanément un dégazage, une déco-

loration et une désodorisation. Comme indiqué ci-dessus, l'eau qui a été ajoutée au mélange sert à entraîner les principes colorants et odorants résiduels et est séparée comme premier condensat.

Dans un deuxième étage, dans lequel règne un vide inférieur à 0,005 Torr, s'effectue la séparation de la fraction contenant les composés antioxygènes sous forme de condensat, la surface d'évaporation étant maintenue à 190-230° C cependant que la surface de condensation est à 80-130° C. Le distillat est constitué essentiellement de l'huile qui a servi comme solvant. Celui-ci peut être recyclé en tête de ligne et servir à nouveau pour la micronisation ou pour la standardisation du mélange micronisé.

Le débit du produit soumis à la distillation moléculaire peut varier de 0,5 à 5 kg/h selon les conditions opératoires. On préfère un passage de la suspension selon un débit de 0,5 à 1 kg/h.

On a constaté que l'association de la micronisation dans l'huile et de la distillation moléculaire de la suspension produisait une fraction contenant les principes antioxygènes à pouvoir antioxydant supérieur aux antioxygènes synthétiques; d'autre part, son innocuité et sa neutralité organoleptique sont remarquables. Enfin, le rendement de l'extraction est bien supérieur à celui des procédés analogues, car les suspensions soumises à la distillation moléculaire contiennent 5 à 20% en poids de la matière végétale de départ contre 1 à 2% en poids, par exemple pour les solutions traitées selon le brevet des Etats-Unis N° 3950266.

Les substances antioxygènes obtenues peuvent être utilisées pour la conservation de toutes sortes d'aliments, à l'état liquide ou, après séparation du vecteur de distillation, sous forme de pâte. Leur incorporation dans les aliments peut être réalisée par tout moyen connu, par exemple en solution, suspension ou émulsion dans des solvants, gaz liquéfiés ou autres, c'est-à-dire à l'aide d'un vecteur.

Comme aliments dans lesquels ils peuvent être incorporés, on peut citer les matières grasses telles que les huiles végétales ou les graisses animales, les émulsions du type mayonnaise, les pâtes à tartiner, les céréales et farines lactées, les poudres de lait entier reconstitué, les légumes secs et particulièrement les flocons de pommes de terre.

Des résultats satisfaisants sont obtenus par une incorporation de 0,1 à 0,2% du condensat, soit 0,05 à 0,1% de substance active entraînable, environ la moitié du condensat étant constituée par l'huile entraînée et le vecteur de distillation.

Les exemples non limitatifs qui suivent illustrent la mise en œuvre du procédé selon l'invention. Dans ceux-ci, les pourcentages et quantités sont pondérales, sauf indication contraire.

Exemple 1 :

Des aiguilles de romarin strippées, provenant de l'extraction des huiles essentielles, sont soumises à une mouture à sec dans un broyeur Alpine à disques distants de 0,8 mm avec rotor tournant à 900 tr/min, jusqu'à obtenir des particules de 100 à 400 μ . 17 parties de romarin moulu sont mélangées à 83 parties d'huile d'arachide, et on ajoute 2 à 5% d'eau au mélange. La suspension est traitée dans un moulin à billes Dino à disques agitateurs avec séparateur distant de 0,2 mm et vitesse circonférentielle des disques de 10 m/s, la chambre de broyage étant remplie aux quatre cinquièmes avec des billes de 1 à 1,5 mm de diamètre. La micronisation est effectuée en deux passages, avec un temps de résidence de 3,5 min. On obtient ainsi une suspension de viscosité 210 cPo (mesurée à 25° C).

La suspension micronisée est soumise à un traitement thermique par passage dans un échangeur à surface raclée à 200° C pendant 1 min, puis passée dans un tamis à mailles de diamètre 0,15 mm pour séparer la partie carbonisée, correspondant à environ 5% de l'extrait sec.

On standardise par adjonction d'une quantité égale d'huile d'arachide, et on ajoute 2 parties d'un triglycéride à chaîne moyenne pour 98 parties de la suspension micronisée standardisée qu'on transfère dans une cuve d'attente tempérée à 70° C.

La distillation moléculaire de la suspension est effectuée dans un évaporateur Leybold à film tombant de deux étages, ayant une sur-

face active de l'échangeur de chaleur de 0,1 m² et une vitesse de rotation de 25 à 2000 tr/min, dans les conditions suivantes :

— débit	0,5 à 1 kg/h
— température des trappes	— 196°C
— température de la surface chauffée au 1 ^{er} étage	120-160°C
— température du condenseur au 1 ^{er} étage	90°C
— vide au 1 ^{er} étage	0,005 mmHg
— température de la surface chauffée au 2 ^e étage	200-230°C
— température du condenseur au 2 ^e étage	90°C
— vide au 2 ^e étage	<0,001 mmHg

On recueille le condensat du deuxième étage de couleur ambre, de faible odeur et de goût neutre représentant 10% des feuilles de romarin traitées.

Exemple 2 :

Des aiguilles de romarin strippées, provenant de la distillation d'huile essentielle, sont extraites à l'alcool éthylique non dénaturé au reflux, et l'extrait séché ou partiellement séché.

15 parties de l'extrait sont mélangées à 85 parties d'huile d'arachide, et on ajoute au mélange 1 à 5% d'eau.

On procède à la micronisation, comme dans l'exemple 1 mais sans mouture préalable, jusqu'à obtenir une suspension dont la viscosité est 435 cPo (mesurée à 25°C) et la grandeur des particules d'environ 5 µ.

La suspension micronisée est soumise à un traitement thermique par passage dans un échangeur à surface raclée à 200°C pendant 1 min, puis passée dans un tamis à mailles de diamètre 0,15 mm pour séparer la partie carbonisée, correspondant à environ 5% de l'extrait sec.

On standardise la suspension huileuse tamisée par adjonction à raison de 3 à 4 parties d'huile d'arachide pour 1 partie de suspension, et on ajoute 2,5 parties de triglycéride à chaîne moyenne à 97,5 parties de la suspension standardisée. Celle-ci est placée en cuve d'attente tempérée à 70°C. Le mélange est ensuite soumis à la distillation moléculaire, dans les mêmes conditions opératoires que dans l'exemple 1. On recueille le condensat du deuxième étage de couleur ambre clair, de faible odeur et de goût neutre, représentant 85% de l'extrait alcoolique traité.

Exemple 3 :

On procède comme dans l'exemple 2, sauf qu'on remplace l'étape de carbonisation par un traitement thermique de la suspension à 130°C pendant 5 à 10 min et qu'on centrifuge à 85°C. On recueille le condensat du deuxième étage de couleur ambre clair, de faible odeur et de goût neutre, représentant 60% de l'extrait alcoolique traité.

Exemple 4 :

On mesure l'absorption d'oxygène, selon la méthode Astell, de différents condensats obtenus par micronisation et distillation moléculaire dans les conditions des exemples 1 et 2. Cette méthode consiste à mesurer l'absorption d'oxygène des graisses et des huiles au cours du temps, dans des conditions précises de température, et à enregistrer la période d'induction par rapport à un échantillon de référence. Elle est décrite dans «BFMIRA Tech. Circular No. 487, July 1971, Meora M.L., Rosie D.A., A sensitive oxygen absorption apparatus for studying the stability of fats».

Le substrat est 4 g de graisse de poule contenant 1000 ppm d'extrait rapporté à la quantité de substance antioxygène entraînable contenue dans la matière végétale, l'atmosphère au-dessus de l'échantillon étant de l'air tandis que la température est de 90°C.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

	Nature de l'extrait	Période d'induction (h)
5	Graisse de poule sans substance antioxygène (référence)	4
10	Graisse de poule + 1000 ppm de substance active entraînable du romarin selon l'exemple 1	20
15	Graisse de poule + 1000 ppm de substance active entraînable du romarin selon l'exemple 2	25
15	Graisse de poule + 1000 ppm de substance active entraînable de la sauge obtenue selon l'exemple 1	30
20	Graisse de poule + 1000 ppm de substance active entraînable des pelures de cacao obtenue selon l'exemple 1	20
25	Graisse de poule + 1000 ppm de mélange à poids égal de butylhydroxytoluène (BHT) et de butylhydroxyanisole (BHA)	20-25

Exemple 5 :

Une quantité correspondant à 300 ppm de substance active entraînable du romarin, obtenue comme décrit dans les exemples 1 à 3, est ajoutée à des flocons de pommes de terre, au cours de la fabrication de la purée de pommes de terre instantanée.

L'évolution de la dégradation des lipides contenus dans ce produit est suivie par mesure de la formation de pentane dans l'espace de tête, qui provient de la dégradation de l'acide octadécadiénoïque présent, le pentane étant déterminé par chromatographie en phase gazeuse selon la méthode décrite par M. Arnaud et J.J. Wuhrmann, dans «Dehydrated food oxidation as measured by thermal release of hydrocarbons», 4th International Congress of Food Science and Technology, Madrid 23-27.9.1974.

L'efficacité du pouvoir antioxydant des condensats est démontrée dans le tableau suivant :

Flocons de pommes de terre

	Stockage (mois) à 30°C	Sans addition	UI × 10 ³ pentane avec addition de 300 ppm de substance active entraînable
45	0	0	0
50	1	8	0,2
55	2	17	4
	3	26	8,5

Exemple 6 :

Une quantité de condensat du romarin, obtenu comme décrit dans les exemples 1 à 3, correspondant à 500 ppm de substance active entraînable, est ajoutée avant séchage final à une farine de blé précuite. L'évolution de la dégradation lipidique dans le produit est suivie comme à l'exemple précédent, et l'efficacité de l'antioxydant est déterminée avec les résultats suivants :

Farine de blé précuite

Stockage (mois) à 30°C	Sans addition	UI $\times 10^5$ pentane avec addition de 500 ppm
0	0	0
1	3,6	1,8
2	8,9	2,1
3	13,6	4,7