

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5201858号
(P5201858)

(45) 発行日 平成25年6月5日 (2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日 (2013.2.22)

(51) Int. Cl. F 1
C 1 1 B 3/06 (2006.01)
C 1 1 B 3/16 (2006.01)

C 1 1 B 3/06
C 1 1 B 3/16

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2007-78347 (P2007-78347)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成19年3月26日 (2007.3.26)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2008-239658 (P2008-239658A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成20年10月9日 (2008.10.9)		〇号
審査請求日	平成21年12月7日 (2009.12.7)	(74) 代理人	110000084
			特許業務法人アルガ特許事務所
		(74) 代理人	100068700
			弁理士 有賀 三幸
		(74) 代理人	100077562
			弁理士 高野 登志雄
		(74) 代理人	100096736
			弁理士 中嶋 俊夫
		(74) 代理人	100117156
			弁理士 村田 正樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遊離脂肪酸が低減された油脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 遊離脂肪酸を含有する油脂組成物、(B) アルカリ土類金属の水酸化物、(C) 有機溶剤及び (D) 水を混合し、次いで混合液を疎水性非多孔質膜に透過させる、遊離脂肪酸が低減された油脂の製造方法。

【請求項 2】

(A) 遊離脂肪酸を含有する油脂組成物中の遊離脂肪酸含有量が 1 ～ 80 質量%である請求項 1 記載の油脂の製造方法。

【請求項 3】

予め (B) アルカリ土類金属の水酸化物、(C) 有機溶剤及び (D) 水を含有した調製液 (E) とし、調製液 (E) に (A) 遊離脂肪酸を含有する油脂組成物を混合する請求項 1 又は 2 記載の油脂の製造方法。

【請求項 4】

前記調製液 (E) が、(B) アルカリ土類金属の水酸化物 及び (D) 水を含有する液と (C) 有機溶剤とを混合することにより調製されるものである請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の油脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、遊離脂肪酸を含有する油脂組成物から遊離脂肪酸が除去された油脂の製造方

10

20

法に関する。

【背景技術】

【0002】

食用として有用な油脂を製造する際に、油脂組成物中に共存する余分な遊離脂肪酸を除去する操作が行われる。例えば、油脂中から飽和脂肪酸のみを選択的に加水分解し、これを系外へ除去する場合や、脂肪酸とグリセリンを反応させて油脂を製造する際に、過剰に添加した余分な遊離脂肪酸を反応後に除去する場合等である。この場合、蒸留により除去する方法が一般的であるが、遊離脂肪酸の量を食用レベルに低減するためには高温での処理が必要であり、熱履歴により油脂の着色や不純物の生成、トランス不飽和脂肪酸の増加等の品質低下を生じる場合がある。

10

【0003】

熱履歴の小さい油脂の精製方法として、膜を使用した分離方法（以下「膜分離法」ともいう）が種々提案されている。一般の無機系微細膜からなる限外濾過膜での処理により、リン脂質、ロウ分の除去が可能である（特許文献1参照）。膜分離法により遊離脂肪酸を除去する方法としては、遊離脂肪酸を含有する油脂組成物にエタノール等の溶媒を添加し、遊離脂肪酸のみ溶解させた溶液を親水性限外濾過膜を透過することによる方法が提案されている（非特許文献1参照）。また、膜分離法を用いた廃食油再生技術として、疎水性高密度非多孔質膜を用いることで、廃食油の脱色が可能であることも報告されている（非特許文献2、3参照）。

【特許文献1】特開平4-132796号公報

20

【非特許文献1】油化学 第43巻、第2号、116頁（1994年）

【非特許文献2】オレオサイエンス 第6巻、第10号、484頁（2006年）

【非特許文献3】ジャーナルオブザアメリカンオイルケミストツソサイアティー 第77巻、第3号、323頁（2000年）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

前述の従来技術のうち、無機系微細膜からなる限外濾過膜での処理では、遊離脂肪酸の除去はできず、また、遊離脂肪酸を溶解させて親水性限外濾過膜を透過することによる方法では、操作が煩雑である上に、色相の改善効果が小さいことが判明した。更に、疎水性高密度非多孔質膜を用いる方法では、単に油脂を透過させただけでは遊離脂肪酸の除去は不十分であり、シリカゲル等を用いた吸着法を組み合わせないと色相と遊離脂肪酸の低減の両立が達成できないことも判明した。

30

【0005】

即ち、本発明は、遊離脂肪酸を含有する油脂組成物から遊離脂肪酸が低減され、かつ色相が良好な油脂を、簡便な操作により、高い回収率で、効率的に製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

そこで本発明者は、遊離脂肪酸を含有する油脂組成物から遊離脂肪酸、色素成分等を除去する方法について検討を行った結果、当該油脂組成物にアルカリ剤、有機溶剤および水を混合し、疎水性非多孔質膜を透過させることで、遊離脂肪酸の低減と色相の改善を同時に達成できることを見出し、本発明を完成した。

40

【0007】

すなわち、本発明は、（A）遊離脂肪酸を含有する油脂組成物、（B）アルカリ剤、（C）有機溶剤及び（D）水を混合し、次いで混合液を疎水性非多孔質膜に透過させる、遊離脂肪酸が低減された油脂の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、遊離脂肪酸を含有する油脂組成物から、遊離脂肪酸が低減され、かつ

50

色相が良好な油脂を、簡便な操作により、高い回収率で効率的に製造することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明に用いられる遊離脂肪酸を含有する油脂組成物としては、油脂原料を搾油または抽出処理することにより得た未精製油脂や、当該未精製油脂にろ過または遠心分離等の処理を行った粗精製油脂、また、脂肪酸とグリセリンとのエステル化反応により得られる油脂組成物、原料油脂を高圧加水分解、酵素加水分解、アルカリ処理、加熱処理等することにより得られる油脂分解物等が挙げられる。これらの油脂組成物は、遊離脂肪酸の他にトリグリセリド、ジグリセリド及びモノグリセリド、その他微量成分等が含まれていても良い。

10

【0010】

本発明に用いられる遊離脂肪酸を含有する油脂組成物の由来は、菜種、ひまわり、とうもろこし、大豆、あまに、米、紅花、綿実等の植物性油脂原料、牛、豚、魚等の動物性油脂原料を挙げることができる。本発明の方法に依れば、高温での操作を行うことがないため、得られた油脂はトランス不飽和脂肪酸がほとんど増加しないことから、構成脂肪酸中、不飽和脂肪酸含量の高い油脂組成物に対して適用することが好ましい。油脂組成物中の構成脂肪酸中の不飽和脂肪酸含量は10質量%（以下、単に「%」と表記する）以上、さらに40～100%、特に70～90%である油脂組成物を用いることが好ましい。具体的には、遊離脂肪酸を含有する油脂組成物として魚油の加水分解物を用いることが好ましい。

20

【0011】

本発明の方法に使用する遊離脂肪酸を含有する油脂組成物中の遊離脂肪酸含有量は、1～80%であるのが好ましい。本発明の方法は、簡便な操作により、高い回収率で、効率的に遊離脂肪酸を除去できる点から、油脂組成物中の遊離脂肪酸含量が高いものに対してより高い効果を発揮する。油脂組成物中の遊離脂肪酸含有量は、更に2～80%、更にまた5～75%、更にまた10～75%、特に20～70%、殊更50～65%であることが、低コストで、効率的に遊離脂肪酸を分離可能である点から好ましい。

【0012】

本発明において使用する成分（B）のアルカリ剤としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、及び炭酸塩を用いることができる。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等を用いることができるが、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物が好ましく、中でも水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムを用いることが固液分離効率（濾過速度）、及び油脂分離性（グリセリド回収率）の点から好ましく、特に水酸化カルシウムを用いることが好ましい。アルカリ剤の使用量は、油脂組成物中に含有される遊離脂肪酸の量に左右されるが、遊離脂肪酸に対して1～10モル倍、さらに1.5～5モル倍、特に1.7～3モル倍とすることが、上記同様固液分離効率及び油脂分離性の点から好ましい。

30

【0013】

本発明において使用する成分（C）の有機溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール等の低級アルコール、アセトン、酢酸エチル、クロロホルム、ヘキサン等が挙げられるが、食品の製造工程で使用可能なエタノール、アセトン、ヘキサンが好ましく、中でもエタノール、アセトンを用いることが固液分離効率、油脂分離性の点から好ましい。有機溶剤の使用量は、（A）～（D）の混合液中の含有量を5～97%、さらに40～90%、特に50～80%とすることが、遊離脂肪酸の除去率を向上できる点、固液分離効率を向上できる点から好ましい。

40

【0014】

本発明において使用する成分（D）の水は、通常の水であり、精製水を用いることが好ましい。（C）水の使用量は、（A）～（D）の混合液中の含有量を0.01～99.99%、さらに1～50%、特に3～10%とすることが、遊離脂肪酸の除去率、遊離脂肪

50

酸を除去した後の油脂組成物の回収率を向上できる点から好ましい。

【0015】

本発明においては、成分(A)～(D)の混合方法は、予め成分(B)～(D)を含有した調製液(E)を調製しておき、これに成分(A)遊離脂肪酸を含有する油脂組成物を混合することが、遊離脂肪酸の除去効率の点から好ましい。また、調製液(E)の調製手段としては、特に限定されないが、(B)アルカリ剤及び(D)水を含有する液と(C)有機溶剤とを混合することにより調製するのが、油脂分離性、遊離脂肪酸の除去効率の点で好ましい。

【0016】

また、本発明においては、(C)有機溶剤／(D)水の質量比が2～100とすることが好ましく、更に4～50、特に5～25、殊更6～20とすることが、遊離脂肪酸の除去効率、遊離脂肪酸を除去した後の油脂の回収率を向上できる点から好ましい。

【0017】

本発明の方法においては、成分(A)～(D)を混合する条件は、全体が均一に分散できる条件であれば特に限定されないが、混合時の攪拌条件については、0.1～5kW/m³、さらに0.2～3kW/m³の攪拌動力で行うことが、十分に遊離脂肪酸の塩を生成させ、油脂回収率を向上させる点、低コストとする点から好ましい。混合温度は、0～50℃、さらに10～40℃、特に20～35℃とすることが好ましい。

【0018】

予め(E)調製液を調製し、(A)遊離脂肪酸を含有する油脂組成物と混合する場合には、(A)と(E)との混合手段は特に限定されないが、(E)に(A)を添加するのが好ましく、特に(E)に対して(A)を徐々に添加、さらに滴下するのが好ましい。添加にかかる時間は0.2～20分、さらに0.5～5分程度とすることが好ましい。即ち、例えば(A)1kgを処理する場合は、添加速度は、0.05～5kg－(A)／分、さらに0.2～2kg－(A)／分とすることが好ましい。(E)は、(A)100質量部に対して100～800質量部、さらに200～600質量部、特に300～500質量部用いるのが、遊離脂肪酸の除去効率、遊離脂肪酸を除去した後の油脂組成物の回収率を向上できる点から好ましい。また、(A)と(E)の混合温度は、0～50℃、さらに10～40℃、特に20～35℃が好ましい。

【0019】

本発明の方法においては、(A)遊離脂肪酸を含有する油脂組成物と、(B)アルカリ剤、(C)有機溶剤、及び(C)水を混合し、次いで疎水性非多孔質膜を透過させる。

本発明の方法において使用する疎水性非多孔質膜は、支持体の上に高密度の非多孔質活性層を持つ複合膜である。支持体は膜の機械的な強度を保つこと等の役割があり、活性層は実際に物質の分離に作用するものである。非多孔質膜による目的物を分離する機構は、多孔質膜と異なり、目的物の膜に対する溶解拡散度合いの差が支配的である。疎水性非多孔質膜は、分離膜の分画分子量による分類では、限外濾過膜(UF)より小さい、逆浸透膜(RO)～ナノ濾過膜(NF)の領域の膜であることが好ましく、分画分子量は、数十～数百の範囲であることが好ましい。膜の疎水性は、膜に対する水の接触角が60～180度であることが好ましく、特に90～160度が好ましい。膜の形式としては、平膜、スパイラル型、チューブラー型、キャピラリー型等があげられ、この中でも、操作性の点から平膜、スパイラル型が好ましい。膜の厚みは、支持体が10μm～10mm、活性層が0.01～10μmが好ましい。

【0020】

疎水性非多孔質膜の構成は、支持体としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリビニル、ポリテトラフルオロエチレン等の高分子やセラミック等の無機素材が挙げられ、活性層としては、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、フェノール樹脂、酢酸セルロース、芳香族ポリアミド、ポリイミド、キトサンゲル、ゼオライト等が挙げられる。中でもポリイミドを支持体とし、シリコーン樹脂を活性層とした複合膜とすることが、遊離脂肪酸が低減され、かつ色相が良好な油脂

10

20

30

40

50

を高い回収率で得る点から好ましい。具体的な疎水性非多孔質膜としては、例えば、NTGS-2200（日東電工製）が挙げられる。

【0021】

成分(A)～(D)の混合液を疎水性非多孔質膜に透過させる方法は、加圧による方法が好ましい。圧力は、透過速度を大きくする点から0.1MPa以上、さらに0.5MPa以上、特に1MPa以上が好ましく、装置の耐圧性の点、濾過モレを避ける点から、100MPa以下、さらに50MPa以下、特に10MPa以下が好ましい。

成分(A)～(D)の混合液を疎水性非多孔質膜に透過させる際の温度は、遊離脂肪酸の除去効率、透過速度の点から-10～150℃、さらに0～80℃、特に20～40℃が好ましい。

10

【0022】

本発明の方法によれば、遊離脂肪酸を含有する油脂組成物から、非加熱処理により遊離脂肪酸を効率良く除去できるので、得られた油脂はトランス不飽和脂肪酸の含有量が少ない。従って、本発明により得られた油脂は食用油脂として特に好ましい。

【実施例】

【0023】

〔遊離脂肪酸を含有する油脂組成物の調製〕

マグロ油（日本化学飼料（株））をリパーゼ-A Y（アマノエンザイム（株））で加水分解した後、遠心分離を行い、油相を分取し原料の遊離脂肪酸を含有する油脂組成物とした。原料の油脂組成物のグリセリド組成（％）及び脂肪酸組成（％）を表1に示す。脂肪酸含有量は55％、色相は、10R+Y=194であった。

20

【0024】

〔油脂組成物の各種測定法〕

油脂組成物のグリセリド組成は液クロマトグラフィーにより、脂肪酸組成はガスクロマトグラフィーにより分析を行った。色相は、日本油化学会制定「基準油脂分析試験法」（2.2.1.1-1996）に準ずる方法（133.4mmセル）で測定した。Red値をR、Yellow値をYとし、色相は、Rを10倍した値にYを加えた値（10R+Y）とした。

【0025】

【表 1】

原料の油脂組成物組成(%)		
グリセリド組成	トリアシルグリセロール	29
	ジアシルグリセロール	15
	モノアシルグリセロール	1
	遊離脂肪酸	55
脂肪酸組成	C14:0	5.0
	C16:0	27.3
	C16:1	6.0
	C18:1	16.8
	C18:2	1.5
	C18:3	0.1
	C20:1	1.1
	C20:4	1.7
	C20:5	5.6
	C22:5	0.9
	C22:6	26.5
	C24:1	0.7
	その他	6.8

【0026】

〔膜処理後の油脂の脂肪酸含有量の測定法〕

膜処理後の油脂の遊離脂肪酸含有量は、日本油化学会制定「基準油脂分析試験法」(2.6.2-1996)に基づき測定したセッケン含有量(オレイン酸ナトリウムとしてmg/kgで表したもの)から下記の式(1)により求めた。

$$FA(\%) = C \times 10^{-4} \times M_2 / M_1 \quad (1)$$

(FA:遊離脂肪酸含有量、C:セッケン含有量、 M_1 :オレイン酸ナトリウムの分子量、 M_2 :油脂の構成脂肪酸の平均分子量)

【0027】

〔油脂の回収率〕

油脂の回収率は、(A)遊離脂肪酸を含有する油脂組成物中の遊離脂肪酸以外の質量に対する膜処理後の油脂の質量の百分率として求めた。

【0028】

実施例 1

300mL丸底フラスコに水5gと水酸化カルシウム6.5gを添加し、弱撹拌した。さらにアセトンを75g添加し、400r/minで均一に撹拌して調製液とした。液温20℃の条件とした調製液に、撹拌しながら前記調製した原料の油脂組成物を20g/分の速度で20g滴下し、滴下後20分継続して撹拌した。

得られた混合液を、加圧濾過機であるC40-B(日東電工(株))内に充液し、撹拌しながら窒素で2MPaの圧力をかけて膜を透過させた。膜には疎水性非多孔質膜であるNTGS-2200(日東電工(株))、ポリイミドを支持体としシリコン樹脂を活性層とした複合膜を使用した。

エバポレーターを用い、50℃、5~30kPaの減圧にて、得られた透過液からアセトン除去した。得られた油脂の回収率、色相、遊離脂肪酸含有量を表2に示す。

【0029】

実施例 2

300 mL丸底フラスコに水20 gと水酸化カルシウム5.7 gを添加し、弱撹拌した。さらにエタノールを45 g添加し、400 r/minで均一に撹拌して調製液とした。液温20℃の条件とした調製液に、撹拌しながら前記調製した原料の油脂組成物を20 g/分の速度で20 g滴下し、滴下後20分継続して撹拌した。

得られた混合液を、加圧濾過機であるC40-B（日東電工（株））内に充液し、撹拌しながら窒素で2 MPaの圧力をかけて膜を透過させた。膜には疎水性非多孔質膜であるNTGS-2200（日東電工（株））を使用した。

エバポレーターを用い、50℃、5～30 kPaの減圧にて、得られた透過液からエタノールを除去した。得られた油脂の回収率、色相、脂肪酸含有量を表2に示す。

【0030】

10

比較例1

実施例1と同一の混合液を用い、膜を高純度濾紙であるNo. 5C（ADVANTEC）に変えた以外は、実施例1と同じ操作を行った。得られた油脂の回収率、色相、脂肪酸含有量を表2に示す。

【0031】

比較例2

実施例1と同一の混合液を用い、膜を疎水性多孔質膜であるMPF-50（日本アブコ（株））に変えた以外は、実施例1と同じ操作を行った。得られた油脂の回収率、色相、脂肪酸含有量を表2に示す。

【0032】

20

【表2】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
回収率(%)	92	86	84	85
色相 (10R+Y)	28	33	142	87
遊離脂肪酸 含有量(%)	0	0	0.6	1.5

30

【0033】

表2から明らかなように、遊離脂肪酸を含有する油脂組成物に、アルカリ剤、有機溶剤および水を混合し、疎水性非多孔質膜を透過させることで、遊離脂肪酸が低減され、かつ色相が良好な油脂を高い回収率で、効率良く製造することができることがわかった。

これに対して、膜として濾紙（比較例1）や、疎水性多孔質膜（比較例2）を用いた場合は、遊離脂肪酸の低減が不十分で、色相が悪いことがわかった。

フロントページの続き

- (74)代理人 100111028
弁理士 山本 博人
- (74)代理人 100101317
弁理士 的場 ひろみ
- (74)代理人 100121153
弁理士 守屋 嘉高
- (74)代理人 100134935
弁理士 大野 詩木
- (74)代理人 100130683
弁理士 松田 政広
- (74)代理人 100140497
弁理士 野中 信宏
- (72)発明者 新居 賢紀
茨城県神栖市東深芝 2 0 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 村田 守康
千葉県千葉市美浜区磯辺 3 - 1 7 - 1 5
- (72)発明者 小松 利照
茨城県神栖市東深芝 2 0 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 柴田 啓二
茨城県神栖市東深芝 2 0 花王株式会社研究所内

審査官 井上 恵理

- (56)参考文献 特開平 0 2 - 2 1 4 7 9 8 (J P , A)
特開平 0 6 - 1 9 2 6 8 3 (J P , A)
特開平 0 1 - 2 4 6 2 9 3 (J P , A)
特開昭 6 1 - 1 7 6 6 9 8 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 7 1 6 8 5 (J P , A)
オレオサイエンス, 2 0 0 6 年, Vol.6, No.1, Page.484-492

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 1 1 B 1 / 0 0 - 1 5 / 0 0
C 1 1 C 1 / 0 0 - 5 / 0 2
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)