

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 4 月 7 日(07.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/040539 A1

- (51) 国際特許分類:
C11B 3/10 (2006.01) A23D 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067110
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 30 日(30.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-229058 2009 年 9 月 30 日(30.09.2009) JP
特願 2009-229057 2009 年 9 月 30 日(30.09.2009) JP
特願 2009-229056 2009 年 9 月 30 日(30.09.2009) JP
特願 2009-255353 2009 年 11 月 6 日(06.11.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 不二製油株式会社(FUJI OIL COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒5420086 大阪府大阪市中央区西心斎橋 2 丁目 1 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黒澤 陽子 (KUROSAWA, Yoko) [JP/JP]; 〒5988540 大阪府泉佐野市住吉町 1 番地 不二製油株式会社 阪南事業所内 Osaka (JP). 尾森 仁美(OMORI, Hitomi) [JP/JP]; 〒5988540 大阪府泉佐野市住吉町 1 番地 不二製油株式会社 阪南事業所内 Osaka (JP). 栗山 雅充(KURIYAMA, Masamitsu) [JP/JP]; 〒5988540 大阪府泉佐野市住吉町 1 番地 不二製油株式会社 阪南事業所内 Osaka (JP). 森田 暁(MORITA, Akira) [JP/JP]; 〒5988540 大阪府泉佐野市住吉町 1 番地 不二製油株式会社 阪南

事業所内 Osaka (JP). 井上 朋美(INOUE, Tomomi) [JP/JP]; 〒5988540 大阪府泉佐野市住吉町 1 番地 不二製油株式会社 阪南事業所内 Osaka (JP). 横溝 太(YOKOMIZO, Futoshi) [JP/JP]; 〒5988540 大阪府泉佐野市住吉町 1 番地 不二製油株式会社 阪南事業所内 Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR REDUCING CHLOROPROPANOLS AND FORMATIVE SUBSTANCE THEREOF, GLYCIDOL FATTY ACID ESTERS, IN GLYCERIDE OILS

(54) 発明の名称: グリセリド油脂中のクロロプロパノール類及びその形成物質、グリシドール脂肪酸エステルを低減する方法

(57) Abstract: The aim is to reduce 3-chloropropanediol and 3-chloropropanediol fatty acid esters, which are chloropropanols, and glycidol fatty acid esters, which are a formative substance thereof, from oils. Chloropropanols and glycidol fatty acid esters, which are a formative substance thereof, can be reduced in glyceride oils by treating decolorized and deodorized glyceride oils with a silica gel and/or a basic activated carbon, by mixing the glyceride oils with an organic acid aqueous solution and dehydrating under reduced pressure at 50°C to 180°C, or by mixing the glyceride oils with a solvent and then removing the solvent or the low melting point fractions of the solvent and the glyceride oils. Additionally, the glycidol fatty acid esters can be reduced in glyceride oils by bringing the decolorized and deodorized glyceride oils and an acid into contact.

(57) 要約: 本発明は、油脂中からクロロプロパノール類である 3-クロロプロパンジオールや 3-クロロプロパンジオール脂肪酸エステル及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルを低減することを目的とし、脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂を、シリカゲル及び／又は塩基性活性炭処理、又は有機酸水溶液を混合し、50～180℃、減圧下で脱水、又は溶媒と混合後、溶媒又は溶媒とグリセリド油脂の低融点画分を除去することにより、グリセリド油脂中のクロロプロパノール類及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルなどを低減でき、又、脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂と酸を接触させることにより、グリセリド油脂中のグリシドール脂肪酸エステルを低減させることができる。

WO 2011/040539 A1

明 細 書

発明の名称：

グリセリド油脂中のクロロプロパノール類及びその形成物質、グリシドール脂肪酸エステルを低減する方法

技術分野

[0001] 本発明はグリセリド油脂中のクロロプロパノール類及びその形成物質、グリシドール脂肪酸エステルを低減する方法に関する。

背景技術

[0002] クロロプロパノールとは、プロパノールに塩素が結合した物質の総称であるが、これらの一種である、3-クロロプロパンジオールは、従来から、しょうゆなど主にアミノ酸液を製造する際、副産物として少量生成することが知られており、また食品を加熱調理する過程で、脂質と食塩の存在により生成するといわれている。

[0003] 最近、食用油脂中には、3-クロロプロパンジオールやグリシドールが脂肪酸と結合したエステル体で存在していることが明らかになった。（非特許文献1、2）

[0004] グリシドールとは、グリセロールの1，2位が脱水縮合しエポキシドを形成した化合物である。

[0005] さらに、最近、グリセリド油脂中にクロロプロパノール類が生成される過程において、グリシドール脂肪酸エステルがその形成物質として存在していることも報告されている。（非特許文献3）

[0006] 3-クロロプロパンジオール脂肪酸エステルについては、許容摂取量が定められている、というような規制は無いが、欧州においては、3-クロロプロパンジオール脂肪酸エステルに結合する脂肪酸が全て遊離して、3-クロロプロパンジオールになるとみなし、評価をする動きがあり、グリセリド油脂中の含量を低減する技術の開発が望ましい。

[0007] また、グリシドール脂肪酸エステルについても、毒性学的なデータはないが

、クロロプロパノール類と同様、グリセリド油脂中の含量を低減する技術の開発が望ましい。

先行技術文献

非特許文献

[0008] 非特許文献1: Zelinkova Z, Svejkovska B, Velisek J, Dolezal M.: Fatty acid esters of 3-chloropropane-1, 2-diol in edible oils. Food Addit Contam. 2006 Dec; 23 (12): 1290-1298

非特許文献2: Erste Einschätzung zur Bewertung der in raffinierten pflanzlichen Fetten nach gewiesenen Gehalte von Glycidol-Fettsäureestern (Stellungnahme Nr. 007/2009 des BfR vom 10. März 2009)

非特許文献3: Dr. Rudiger Weisshaar/Fatty acid esters of 3-MCPD: Overview of occurrence in different types of foods (ILSI Europe Workshop in association with the European Commission: 5-6 February 2009 Brussels, Belgium) (<http://europe.ilsil.org/NR/rdonlyres/A1D194E7-BFA2-4A23-A673-15F1905300D5/0/Speaker6Weisshaar.pdf>)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、グリセリド油脂中のクロロプロパノール類である3-クロロプロ

パンジオールや３－クロロプロパンジオール脂肪酸エステル及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルなどを低減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

[0010] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂を、シリカゲル及び／又は塩基性活性炭処理、又は有機酸水溶液を混合し、 $50\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、減圧下で脱水、又は溶媒と混合後、溶媒又は溶媒とグリセリド油脂の低融点画分を除去することにより、グリセリド油脂中のクロロプロパノール類及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルなどを低減でき、又、脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂と酸を接触させることにより、グリセリド油脂中のグリシドール脂肪酸エステルを低減させることができるという知見を見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] すなわち本発明は

(１)脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂を、シリカゲル及び／又は塩基性活性炭処理することを特徴とする、グリセリド油脂中のクロロプロパノール類及びその形成物質を低減する方法

(２)脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂と有機酸水溶液を混合し、 $50\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、減圧下で脱水することを特徴とする、グリセリド油脂中のクロロプロパノール類及びその形成物質を低減する方法

(３)脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂を溶媒と混合後、溶媒又は溶媒とグリセリド油脂の低融点画分を除去することを特徴とする、グリセリド油脂中のクロロプロパノール類及びその形成物質を低減する方法

(４)脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂を酸と接触させることを特徴とする、グリセリド油脂中のグリシドール脂肪酸エステルを低減する方法

(５)塩基性活性炭のpHが9以上である(１)記載の方法

(６)有機酸がアスコルビン酸である(２)記載の方法

(７)溶媒が極性溶媒である(３)記載の方法

(８)極性溶媒がエタノールである(７)記載の方法

- (9)酸が固体酸性物質及び／又は酸水溶液である (4)記載の方法
- (10)固体酸性物質が、酸性白土、活性白土、酸性活性炭である (4)又は (9)記載の方法
- (11)脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂がパーム系油脂である (1)～ (8)いずれかに記載の方法
- (12)(2)又は(6)記載の方法で得られる、クロロプロパノール類及びその形成物質の含量が4ppm以下であるヨウ素価57以上の精製パーム油
- (13)(2)又は(6)記載の方法で得られる、クロロプロパノール類及びその形成物質の含量が5ppm以下であるヨウ素価65以上のパームオレインである。

発明の効果

- [0012] 本発明の方法により、グリセリド油脂中のクロロプロパノール類である3-クロロプロパンジオールや3-クロロプロパンジオール脂肪酸エステル及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルなどを低減することができる。

発明を実施するための形態

- [0013] 以下に、本発明を詳細に説明する。
- [0014] 本発明に用いられる油脂は、脱色、脱臭などの精製工程を経た大豆油、菜種油、サフラワー油、コーン油、ひまわり油、綿実油、米油、オリーブオイル、パーム油、ヤシ油、パーム核油、ゴマ油、牛脂、豚脂、魚油などの食用精製油脂にも適用することができるが、これらのなかでもパーム系油脂に好ましく適用できる。
- [0015] 本発明の方法は、脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂を、シリカゲル及び／又は塩基性活性炭処理することにより、グリセリド油脂中のクロロプロパノール類である3-クロロプロパンジオールや3-クロロプロパンジオール脂肪酸エステル及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルなどを低減することができるが、塩基性活性炭とは、500℃以上の高温で賦活された疎水性の活性炭であり、塩基性活性炭を用いることにより、グリセリド

油脂中のクロロプロパノール類やその形成物質を低減することができる。

- [0016] 本発明の方法においては、塩基性活性炭のpHは9以上であることが好ましく、より好ましくはpH10以上であり、より塩基性の強い活性炭を用いると、グリセリド油脂中のクロロプロパノール類及びその形成物質などを低減する効果が高い。なお、活性炭のpHは、JIS K 1474「活性炭試験方法」に記載された方法により、測定することができる。
- [0017] 本発明におけるシリカゲル及び／又は活性炭処理の方法としては、グリセリド油脂に対して、0.1～5重量%のシリカゲル及び／又は活性炭を添加し、一定時間、50～150℃の加温減圧下で、攪拌接触させる方法が例示できる。
- [0018] 又、本発明の方法は、脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂をと有機酸水溶液を混合し、減圧下で脱水することにより、グリセリド油脂中のクロロプロパノール類である3-クロロプロパンジオールや3-クロロプロパンジオール脂肪酸エステル及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルなどを低減することができるが、本発明に用いられる有機酸は、アスコルビン酸、エリソルビン酸、酢酸又はリンゴ酸が良く、これら有機酸は食品や医薬品用として一般に用いられているもので良く、単独あるいは2種以上を組み合わせ用いることができるが、これらのなかでも、アスコルビン酸を用いることが好ましい。
- [0019] 本発明の方法は、例えば、グリセリド油脂とアスコルビン酸水溶液を混合させる場合、70℃に加熱したグリセリド油脂中に1%アスコルビン酸水溶液を規定量加え、50～180℃、0.5～100 Torrの減圧条件下で攪拌しながら15分間～1時間処理して十分に脱水を行うことにより、グリセリド油脂中のクロロプロパノール類及びその形成物質を低減させることができる。
- [0020] 有機酸水溶液の濃度は、0.1～22%で行うことができ、1～10%が好ましい。下限未満の場合は、油脂に対する水の量が多くなり効率の悪いものになってしまう。上限を超えると、有機酸の結晶が析出する場合があります好ま

しくない。温度は50～180℃で行うことができ、下限未満の場合は、脱水に要する時間が長くなり効率の悪いものになってしまう。また、上限を超えると有機酸が分解し、その効果が乏しくなる。減圧条件は0.5～100 Torrの条件下で行うことができ、可及的に低い方が好ましい。

- [0021] 又、本発明の方法は、脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂を溶媒と混合後、溶媒又は溶媒とグリセリド油脂の低融点画分を除去することにより、グリセリド油脂中のクロロプロパノール類である3-クロロプロパンジオールや3-クロロプロパンジオール脂肪酸エステル及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルなどを低減することができ、グリセリド油脂と混合した溶媒やグリセリド油脂の低融点画分へ、クロロプロパノール類である3-クロロプロパンジオールや3-クロロプロパンジオール脂肪酸エステル及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルなどを濃縮させ、除去することにより、グリセリド油脂中のクロロプロパノール類である3-クロロプロパンジオールや3-クロロプロパンジオール脂肪酸エステル及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルなどを低減することができる。
- [0022] また、本発明の方法において、低融点画分の除去方法は、グリセリド油脂と溶媒を混合後、冷却、晶析し、液体画分を分画することにより、低融点画分を除去することができる。
- [0023] また、本発明の方法において、溶媒の除去方法は、グリセリド油脂と溶媒を混合後、分離した溶媒層を分画し、さらに減圧留去させることにより、除去することができ、グリセリド油脂は脱色、脱臭を行いさらに精製してもよい。
- [0024] 本発明の方法において、グリセリド油脂と混合する溶媒は、極性溶媒であることが好ましく、極性溶媒を用いることにより、グリセリド油脂との混合後の分離、除去が容易となる。
- [0025] さらに、本発明の方法において、極性溶媒はエタノールであることが好ましく、エタノールを用いることにより、グリセリド油脂と混合後、グリセリド油脂の低融点画分を除去する必要なくエタノールを除去するのみで、クロロ

プロパノール類である3-クロロプロパンジオールや3-クロロプロパンジオール脂肪酸エステル及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルなどを効率よく低減させることができる。

[0026] 本発明の方法によって得られたグリセリド油脂は、クロロプロパノール類である3-クロロプロパンジオールや3-クロロプロパンジオール脂肪酸エステル及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルの含量が低減されるが、本発明において、クロロプロパノール類及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルの含量は以下の文献を参考に次のような方法で測定している。

(Determination of total 3-chloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) in edible oils by cleavage of MCPD esters with sodium methoxide. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2008, 110, :183-186)

[0027] まず、油脂 0.1 g を t - ブチルメチルエーテル 1 ml に溶かし、 $20 \mu\text{g}/\text{ml}$ 内部標準物質 (3-MCPD- d_5 酢酸エチル溶液) $250 \mu\text{l}$ を加え、 NaOCH_3 溶液 ($0.5 \text{ mol}/\text{l}$ NaOCH_3 in MeOH) 1 ml と混和後、室温で10分静置する。

続いて、ヘキサン 3 ml、 NaCl 溶液 (NaCl 200 g/水 1 l) 3 ml、氷酢酸 0.1 ml を添加し、攪拌後、上層を除去する。

さらに、ヘキサン 3 ml を添加、攪拌後、上層を除去する。

そして、フェニルボロン酸溶液 (フェニルボロン酸 1 g をアセトン : 水 = 19 : 1 4 ml に溶解) を添加、攪拌後、 80°C 、20分放置し、室温に放冷後、ヘキサン 2 ml を添加、攪拌し、上層をGS-MS分析に供する。

なお、GC-MSについては、分子イオンピーク m/z 196 (3-MCPD)、 m/z 201 (3-MCPD- d_5) を用いて定量する。

[0028] なお、上記方法は、ドイツ (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft : DGF) の、3-クロロプロ

ロパンジオール脂肪酸エステル及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルの測定方法として採用されているものであるが、この方法では、グリセリド油脂中の3-クロロプロパンジオール脂肪酸エステル及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルを加水分解し、グリセリド油脂中に存在する3-クロロプロパンジオール脂肪酸エステル及びその形成物質であるグリシドール脂肪酸エステルを全て3-MCPDとして測定している。

「With this method, other compounds forming 3-MCPD under the conditions of analysis are also detected. The most important 3-MCPD esters forming compounds is glycidol (oxirane-2-methanol).」

(Ester-bound 3-chloropropane-1, 2-diol (3-MCPD esters) and 3-MCPD forming substances: DGF Standard Methods Section C-Fats/C-III 18 (09))

[0029] 又、本発明のグリセリド油脂中のグリシドール脂肪酸エステルを低減する方法は、脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂を酸と接触させることを特徴とするが、本発明に用いられる固体酸性物質は、酸性白土、活性白土、酸性活性炭、ゼオライト、陽イオン交換樹脂などが挙げられる。これらは食品や医薬品用として一般に用いられているもので良く、単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができるが、これらのなかでも、活性白土、酸性活性炭を用いることが好ましい。

[0030] 本発明に用いられる酸水溶液は、リン酸、塩酸、硫酸、アスコルビン酸、クエン酸、エリソルビン酸、酢酸、リンゴ酸などが挙げられる。これらは食品や医薬品用として一般に用いられているもので良く、単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0031] 本発明の方法は、例えば、活性白土と接触させ、50～180℃で攪拌しな

がら1分間～1時間処理した後、脱水することにより、グリセリド油脂中のグリシドール脂肪酸エステルを低減させることができる。

[0032] また、本発明の方法は、例えば、0.1%～飽和濃度、好ましくは5～50%の酸水溶液と接触させ、50～180℃で攪拌しながら1分間～1時間処理した後、脱水することにより、グリセリド油脂中のグリシドール脂肪酸エステルを低減させることができる。

[0033] さらに本発明の方法は、酸接触後、グリセリド油脂をさらに脱色、脱臭などの精製を行っても良いが、低い温度で行うことが好ましく、とくに脱臭は230℃以下で行うことが好ましい。

[0034] 本発明の方法によって得られたグリセリド油脂は、グリシドール脂肪酸エステルの含量が低減されるが、本発明において、グリシドール脂肪酸エステルの含量は以下のような方法で測定している。

[0035] まず、油脂 0.15 gを1%酢酸入りアセトニトリル 1.5 mlに溶かし、混和後、遠心分離を行う。続いて、上清 1 mlを分取後、溶剤を除去する。続いて、アセトニトリル：5 mM酢酸アンモニウム＝4：1の混液 1 mlに溶解する。さらに、0.45 μmフィルターで濾過後、LC/MS/MS分析に供する。

なお、LC/MS/MSについては、ポジティブイオンモードで前駆イオン m/z 358、プロダクトイオン m/z 341（グリシドールステアリン酸エステル）、前駆イオン m/z 356、プロダクトイオン m/z 339（グリシドールオレイン酸エステル）、前駆イオン m/z 330、プロダクトイオン m/z 313（グリシドールパルミチン酸エステル）を用いて定量する。なお、検出限界は0.5 ppmである。

[0036] 以下、実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお、例中の%は重量基準を意味する。

[0037] （比較例1）

精製パーム油（ヨウ素価：53）に、白土2重量%添加し、110℃、20 Torrで10分間脱色し、続いて、250℃、2 Torrで90分間脱臭

処理を行った。

得られた精製パーム油中のクロロプロパノール類及びその形成物質の含量は、6.5 ppmであった。

実施例 1

[0038] 比較例 1 で得られた精製パーム油に、シリカゲル 3 重量%添加し、110℃、20 Torr で 10 分間攪拌し、吸着剤処理を行った。

吸着剤処理後の、精製パーム油中のクロロプロパノール類及びその形成物質の含量は、4.8 ppmであった。

実施例 2

[0039] 比較例 1 で得られた精製パーム油に、ヤシ殻活性炭（pH 9.7）3 重量%添加し、110℃、20 Torr で 10 分間攪拌し、活性炭処理を行った。

活性炭処理後の、精製パーム油中のクロロプロパノール類及びその形成物質の含量は、4.7 ppmであった。

実施例 3

[0040] 比較例 1 で得られた精製パーム油に、粉末状活性炭（pH 10.6）3 重量%添加し、110℃、20 Torr で 10 分間攪拌し、活性炭処理を行った。

活性炭処理後の、精製パーム油中のクロロプロパノール類及びその形成物質の含量は、4.5 ppmであった。

[0041] （比較例 2）

比較例 1 で得られた精製パーム油に、燐酸賦活活性炭（pH 3.4）3 重量%添加し、110℃、20 Torr で 10 分間攪拌し、活性炭処理を行った。

活性炭処理後の、精製パーム油中のクロロプロパノール類及びその形成物質の含量は、7.4 ppmであった。

[0042] （比較例 3）

RBD パームオレイン（ヨウ素価：67）に、白土 2 重量%添加し、110℃、20 Torr で 10 分間脱色し、続いて、250℃、2 Torr で 90

分間脱臭処理を行った。

得られた食用パームオレイン中のクロロプロパノール類及びその形成物質の含量は、7.0 ppmであった。

実施例 4

[0043] RBDパームオレイン（ヨウ素価：67）に、白土2重量%添加し、110℃、20 Torrで10分間脱色し、続いて、250℃、2 Torrで90分間脱臭処理を行った。

得られた食用パームオレインに対し1%アスコルビン酸水溶液を0.03重量%加えて混合し、70℃、40 Torrの減圧条件下で、攪拌しながら20分間脱水処理を行った。

脱水処理後の食用パームオレイン中のクロロプロパノール類及びその形成物質の含量は、3.0 ppmであった。

実施例 5

[0044] 精製パーム油（ヨウ素価：53）に、白土2重量%添加し、110℃、20 Torrで10分間脱色し、続いて、250℃、2 Torrで90分間脱臭処理を行った。

得られた精製パーム油に対し酢酸を0.4重量%加えて混合し、70℃、40 Torrの減圧条件下で、攪拌しながら20分間脱水処理を行った。

脱水処理後の精製パーム油中のクロロプロパノール類及びその形成物質の含量は、5.3 ppmであった。

実施例 6

[0045] 精製パーム油に、白土2重量%添加し、110℃、20 Torrで10分間脱色し、続いて、250℃、2 Torrで90分間脱臭処理を行った。

得られた精製パーム油に対して、等重量のエタノールを添加し、攪拌後、エタノールを分離し、さらに減圧留去した。

エタノール除去後の、精製パーム油中のクロロプロパノール類及びその形成物質の含量は4.5 ppmであった。

実施例 7

- [0046] 精製パームオレイン（ヨウ素価：56／クロロプロパノール類及びその形成物質の含量：7.3 ppm）80重量%（品温40℃）にヘキサン20重量%を混合し、-20℃で1時間晶析し、晶析後、液体画分を除去した。
- 得られた結晶画分（収率36.6%）中のクロロプロパノール類及びその形成物質の含量は2.1 ppmであった。

実施例 8

- [0047] 実施例7で得られた、結晶画分80重量%（品温40℃）にアセトン20重量%を混合し、0°で30分間晶析し、晶析後、液体画分を除去した。
- 得られた結晶画分（収率78%）中のクロロプロパノール類及びその形成物質の含量は0.9 ppmであった。

- [0048] （比較例4）

粗パーム油に活性白土1重量%添加し、110℃、20 Torrで10分間脱色し、続いて、250℃、2 Torrで90分間脱臭処理を行って得られるRBDパーム油中のグリシドール脂肪酸エステル含量は、3.5 ppmであった。

実施例 9

- [0049] 比較例4で得られたRBDパーム油（ヨウ素価：52）と活性白土2重量%を、110℃、20 Torrで10分間接触させた。
- 接触後のRBDパーム油中のグリシドール脂肪酸エステル含量は、検出限界以下であった。

実施例 10

- [0050] 比較例4で得られたRBDパーム油（ヨウ素価：52）と酸性活性炭2重量%を、110℃、20 Torrで10分間接触させた。
- 接触後のRBDパーム油中のグリシドール脂肪酸エステル含量は、検出限界以下であった。

実施例 11

[0051] 比較例 4 で得られた R B D パーム油（ヨウ素価：52）と 0.03 重量%の 10%アスコルビン酸水溶液を、70℃、40 Torr で接触させた後、20 分間脱水処理を行った。

接触後の R B D パーム油中のグリシドール脂肪酸エステルの含量は、検出限界以下であった。

請求の範囲

- [請求項1] 脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂を、シリカゲル及び／又は塩基性活性炭処理することを特徴とするグリセリド油脂中のクロロプロパノール類及びその形成物質を低減する方法。
- [請求項2] 脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂と有機酸水溶液を混合し、50～180℃、減圧下で脱水することを特徴とするグリセリド油脂中のクロロプロパノール類及びその形成物質を低減する方法。
- [請求項3] 脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂を溶媒と混合後、溶媒又は溶媒とグリセリド油脂の低融点画分を除去することを特徴とするグリセリド油脂中のクロロプロパノール類及びその形成物質を低減する方法。
- [請求項4] 脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂を酸と接触させることを特徴とするグリセリド油脂中のグリシドール脂肪酸エステルを低減する方法。
- [請求項5] 塩基性活性炭のpHが9以上である請求項1記載の方法。
- [請求項6] 有機酸がアスコルビン酸である請求項2記載の方法。
- [請求項7] 溶媒が極性溶媒である請求項3記載の方法。
- [請求項8] 極性溶媒がエタノールである請求項7記載の方法。
- [請求項9] 酸が固体酸性物質及び／又は酸水溶液である請求項4記載の方法。
- [請求項10] 固体酸性物質が、酸性白土、活性白土、酸性活性炭である請求項4又は9記載の方法。
- [請求項11] 脱色、脱臭工程を経たグリセリド油脂がパーム系油脂である請求項1～8いずれか1項に記載の方法。
- [請求項12] 請求項2又は6記載の方法で得られる、クロロプロパノール類及びその形成物質の含量が4ppm以下であるヨウ素価57以上の精製パーム油。
- [請求項13] 請求項2又は6記載の方法で得られる、クロロプロパノール類及びその形成物質の含量が5ppm以下であるヨウ素価65以上のパームオレイン。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11B3/10(2006.01) i, A23D9/02(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11B3/10, A23D9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), JSTPLUS (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2010/063450 A1 (SUD-CHEMIE AG.), 10 June 2010 (10.06.2010), claims & DE 102008060059 A1	1-13
X A	JP 2003-235447 A (Fuji Oil Co., Ltd.), 26 August 2003 (26.08.2003), claim 3; paragraph [0007] & US 2004/0109929 A1 & US 2004/0234668 A1	12-13 1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 October, 2010 (13.10.10)

Date of mailing of the international search report
26 October, 2010 (26.10.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C11B3/10(2006.01)i, A23D9/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C11B3/10, A23D9/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus(STN), JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P A	WO 2010/063450 A1 (SUD-CHEMIE AG) 2010.06.10, 特許請求の範囲&DE 102008060059 A1	1-13
X A	JP 2003-235447 A(不二製油株式会社) 2003.08.26, 特許請求の範囲 3, 【0007】段落&US 2004/0109929 A1&US 2004/0234668 A1	12-13 1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政克

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

9 7 3 4