

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6653983号  
(P6653983)

(45) 発行日 令和2年2月26日(2020.2.26)

(24) 登録日 令和2年1月31日(2020.1.31)

(51) Int. Cl. F I  
**C 1 1 C 3/00 (2006.01)** C 1 1 C 3/00 Z A B  
**C 1 1 B 11/00 (2006.01)** C 1 1 B 11/00

請求項の数 21 外国語出願 (全 20 頁)

|                    |                               |           |                     |
|--------------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号          | 特願2019-4300 (P2019-4300)      | (73) 特許権者 | 519014198           |
| (22) 出願日           | 平成31年1月15日 (2019.1.15)        |           | ゴールドン オメガ エス. エー.   |
| (65) 公開番号          | 特開2019-143122 (P2019-143122A) |           | チリ国 サンティアゴ ラス コンデス  |
| (43) 公開日           | 令和1年8月29日 (2019.8.29)         |           | ピソ 8 アヴェニュー アポキンド 5 |
| 審査請求日              | 平成31年3月25日 (2019.3.25)        |           | 550                 |
| (31) 優先権主張番号       | 15/896, 133                   | (74) 代理人  | 100120891           |
| (32) 優先日           | 平成30年2月14日 (2018.2.14)        |           | 弁理士 林 一好            |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 米国 (US)                       | (74) 代理人  | 100165157           |
|                    |                               |           | 弁理士 芝 哲央            |
| 早期審査対象出願           |                               | (74) 代理人  | 100205659           |
|                    |                               |           | 弁理士 齋藤 拓也           |
|                    |                               | (74) 代理人  | 100126000           |
|                    |                               |           | 弁理士 岩池 満            |
|                    |                               | (74) 代理人  | 100185269           |
|                    |                               |           | 弁理士 小菅 一弘           |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 飼料成分

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも6重量%の遊離脂肪酸を含む魚油からコレステロール、エイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸を含む組成物を生成する方法であって、

(a) 真空蒸留カラムにおいて、150~300の蒸発温度、0.0001~0.5 mbarのカラム圧力で魚油を蒸留して、第1の残留物および第1の蒸留物を得る工程と

(b) 真空蒸留カラムにおいて、100~250の蒸発温度、0.0001~0.5 mbarのカラム圧力で前記第1の蒸留物を蒸留して、第2の蒸留物および第2の残留物を得る工程と

を含み、

前記第2の残留物が、前記魚油より低い含有量の人為的汚染物質を有する組成物であり、前記組成物の総重量を100%として、少なくとも20重量%のコレステロールおよび少なくとも15%重量の多価不飽和脂肪酸を含み、

前記人為的汚染物質は、ポリ塩化ビフェニル(PCBs)、DDTおよびその代謝物、ジベンゾダイオキシン(PCDDs)、およびジベンゾフラン(PCDFs)、多環芳香族炭化水素(PAHs)、農薬、ならびにそれらの分解産物からなる群より選択される少なくとも1つの物質であり、

前記多価不飽和脂肪酸はエイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸を含む、方法

## 【請求項2】

少なくとも6重量%の遊離脂肪酸を含む魚油からエイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸のコレステリルエステルを含む組成物を生成する方法であって、

(a) 真空蒸留カラムにおいて、150～300の蒸発温度、0.0001～0.5 mbarのカラム圧力で魚油を蒸留して、第1の残留物および第1の蒸留物を得る工程と

(b) 真空蒸留カラムにおいて、100～250の蒸発温度、0.0001～0.5 mbarのカラム圧力で前記第1の蒸留物を蒸留して、第2の蒸留物およびコレステロールと、エイコサペンタエン酸と、ドコサヘキサエン酸とを含む第2の残留物を得る工程と

(c) 前記第2の残留物をエステル化して、エイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸のコレステリルエステルを含むエステル化混合物を得る工程と、

(d) 真空蒸留カラムにおいて、150～260の蒸発温度、0.0001～0.5 mbarのカラム圧力でコレステリルエステルを含む前記混合物を蒸留して、第3の蒸留物および第3の残留物を得る工程と、  
を含み、

前記第3の残留物は、前記魚油より低い含有量の人為的汚染物質を有する組成物であり、前記組成物の総重量を100%として、少なくとも50重量%のコレステリルエステルを含み、前記コレステリルエステルは、前記組成物の総重量を100%として、少なくとも20重量%の多価不飽和脂肪酸のコレステリルエステルを含み、

前記人為的汚染物質は、ポリ塩化ビフェニル(PCBs)、DDTおよびその代謝物、ジベンゾダイオキシン(PCDDs)、およびジベンゾフラン(PCDFs)、多環芳香族炭化水素(PAHs)、農薬、ならびにそれらの分解産物からなる群より選択される少なくとも1つの物質であり、

前記多価不飽和脂肪酸のコレステリルエステルは、エイコサペンタエン酸のコレステリルエステルおよびドコサヘキサエン酸のコレステリルエステルを含む、方法。

## 【請求項3】

コレステリルエステルを含む前記混合物が、蒸発器面積1m<sup>2</sup>当たり50～300kg/hの速度で工程(d)において前記真空蒸留カラムに供給される、請求項2に記載の方法。

## 【請求項4】

工程(d)が、170～240の蒸発温度および0.001～0.5mbarのカラム圧力で行われる、請求項2に記載の方法。

## 【請求項5】

前記真空蒸留カラムが短行程蒸留カラムである、請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項6】

前記魚油が、蒸発器面積1m<sup>2</sup>当たり1～150kg/hの速度で工程(a)において前記真空蒸留カラムに供給される、請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項7】

工程(a)が、180～280の蒸発温度および0.001～0.1mbarのカラム圧力で行われる、請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項8】

前記第1の蒸留物が、蒸発器面積1m<sup>2</sup>当たり10～350kg/hの速度で工程(b)において真空蒸留カラムに供給される、請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項9】

工程(b)が、140～250の蒸発温度および0.001～0.1mbarのカラム圧力で行われる、請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項10】

6重量%未満の遊離脂肪酸を含む魚油からコレステロール、エイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸を含む組成物を生成する方法であって、

10

20

30

40

50

( a ) 補助流体を魚油と接触させて、補助流体を有する魚油の混合物を形成する工程と、

( b ) 真空蒸留カラムにおいて、150～300 の蒸発温度、0.0001～0.5 mbar のカラム圧力で前記補助流体を有する魚油の混合物を蒸留して、第1の残留物および第1の蒸留物を得る工程と、

( c ) 真空蒸留カラムにおいて、100～250 の蒸発温度、0.0001～0.5 mbar のカラム圧力で前記第1の蒸留物を蒸留して、第2の蒸留物および第2の残留物を得る工程と、

を含み、

( i ) 前記第2の残留物は、前記魚油より低い含有量の人為的汚染物質を有する組成物であり、前記組成物の総重量を100%として、少なくとも20重量%のコレステロールと、少なくとも15重量%の多価不飽和脂肪酸とを含み、前記人為的汚染物質は、ポリ塩化ビフェニル( PCBs )、DDTおよびその代謝物、ジベンゾダイオキシン( PCDDs )、およびジベンゾフラン( PCDFs )、多環芳香族炭化水素( PAHs )、農薬、

ならびにそれらの分解産物からなる群より選択される少なくとも1つの物質であり、

( i i ) 前記多価不飽和脂肪酸は、エイコサペンタエン酸と、ドコサヘキサエン酸とを含み、

( i i i ) 前記補助流体はコレステロールと混和性のある流体であり、前記魚油と前記補助流体の前記混合物は150～300 の蒸発温度、0.0001～0.5 mbar のカラム圧力で蒸留する、方法。

【請求項11】

6重量%未満の遊離脂肪酸を含む魚油からエイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸のコレステリルエステルを含む組成物を生成する方法であって、

( a ) 補助流体を魚油と接触させて、補助流体を有する魚油の混合物を形成する工程と、

( b ) 真空蒸留カラムにおいて、150～300 の蒸発温度、0.0001～0.5 mbar のカラム圧力で前記補助流体を有する魚油の混合物を蒸留して、第1の残留物および第1の蒸留物を得る工程と、

( c ) 真空蒸留カラムにおいて、100～250 の蒸発温度、0.0001～0.5 mbar のカラム圧力で前記第1の蒸留物を蒸留して、第2の蒸留物および第2の残留物を得る工程と、

( d ) 前記第2の残留物をエステル化して、エイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸のコレステリルエステルを含むエステル化混合物を得る工程と、

( e ) 真空蒸留カラムにおいて、150～260 の蒸発温度、0.0001～0.5 mbar のカラム圧力でコレステリルエステルを含む前記混合物を蒸留して、第3の蒸留物および第3の残留物を得る工程と、

を含み、

( i ) 前記第3の残留物は、前記魚油より低い含有量の人為的汚染物質を有する組成物であり、前記組成物の総重量を100%として、少なくとも50重量%のコレステリルエステルを含み、前記コレステリルエステルは、前記組成物の総重量を100%として、少なくとも20重量%の多価不飽和脂肪酸のコレステリルエステルを含み、前記人為的汚染物質は、ポリ塩化ビフェニル( PCBs )、DDTおよびその代謝物、ジベンゾダイオキシン( PCDDs )、およびジベンゾフラン( PCDFs )、多環芳香族炭化水素( PAHs )、農薬、ならびにそれらの分解産物からなる群より選択される少なくとも1つの物質であり、

( i i ) 前記多価不飽和脂肪酸のコレステリルエステルは、エイコサペンタエン酸のコレステリルエステルおよびドコサヘキサエン酸のコレステリルエステルを含み、

( i i i ) 前記補助流体はコレステロールと混和性のある流体であり、前記魚油と前記補助流体の前記混合物は150～300 の蒸発温度、0.0001～0.5 mbar のカラム圧力で蒸留する、方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 2】

コレステリルエステルを含む前記混合物が、蒸発器面積  $1 \text{ m}^2$  当たり  $50 \sim 300 \text{ kg/h}$  の速度で工程 ( e ) において前記真空蒸留カラムに供給される、請求項 1 1 に記載の方法。

## 【請求項 1 3】

工程 ( e ) が、 $170 \sim 240$  の蒸発温度および  $0.001 \sim 0.5 \text{ mbar}$  のカラム圧力で行われる、請求項 1 1 に記載の方法。

## 【請求項 1 4】

前記真空蒸留カラムが短行程蒸留カラムである、請求項 1 0 又は 1 1 に記載の方法。

## 【請求項 1 5】

前記混合物中の前記補助流体対前記魚油の重量比が  $1 : 100 \sim 10 : 100$  である、請求項 1 0 又は 1 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 1 6】

前記混合物が、蒸発器面積  $1 \text{ m}^2$  当たり  $1 \sim 150 \text{ kg/h}$  の速度で工程 ( b ) において真空蒸留カラムに供給される、請求項 1 0 又は 1 1 に記載の方法。

## 【請求項 1 7】

工程 ( b ) が、 $180 \sim 280$  の蒸発温度および  $0.001 \sim 0.1 \text{ mbar}$  のカラム圧力で行われる、請求項 1 0 又は 1 1 に記載の方法。

## 【請求項 1 8】

前記第 1 の蒸留物が、蒸発器面積  $1 \text{ m}^2$  当たり  $10 \sim 350 \text{ kg/h}$  の速度で工程 ( c ) において真空蒸留カラムに供給される、請求項 1 0 又は 1 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 1 9】

工程 ( c ) が、 $140 \sim 250$  の蒸発温度および  $0.001 \sim 0.1 \text{ mbar}$  のカラム圧力で行われる、請求項 1 0 又は 1 1 に記載の方法。

## 【請求項 2 0】

前記補助流体が 1 つまたは複数の脂肪酸のエチルエステルを含む、請求項 1 0 又は 1 1 に記載の方法。

## 【請求項 2 1】

前記脂肪酸が、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、およびそれらの任意の組み合わせから選択される、請求項 2 0 に記載の方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、魚油から、コレステロール、エイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸を含む組成物、ならびにエイコサペンタエン酸のコレステロールエステルおよびドコサヘキサエン酸のコレステロールエステルを含む組成物を得る方法、ならびに動物飼料、特にシュリンプ（小型のエビ、shrimp）およびプローン（中型のエビ、prawn）飼料における組成物の使用に関する。

## 【背景技術】

40

## 【0002】

シュリンプおよびプローンの大量培養のための調合された飼料および飼料成分。

シュリンプおよびプローンの大量培養のための調合された飼料は、特に最適な成長のために必要とされる栄養素およびエネルギーをシュリンプおよびプローンに供給するために扱われている異なる供給源由来の多くの成分の非常に複雑な混合物である（FAO: [www.fao.org/fishery](http://www.fao.org/fishery)）。完全な飼料は、迅速な体重増加、高い飼料効率に必要で、シュリンプおよびプローン健康および品質に必要である、全ての必要な栄養素を適切な割合で提供する調合されたペレットである。

## 【0003】

コレステロール、および脂肪酸であるエイコサペンタエン酸（EPA）、ドコサヘキサ

50

エン酸（DHA）、リノール酸（LA）、および  $\alpha$ -リノレン酸（ALA）は、シュリンブまたはプローンによって合成できないいくつかの必須栄養素であるので、食物供給源が必須である。

【0004】

通常の脂肪酸のコlesterylエステルも同様にこの効果に有用である。Shin-ichi Teshimaらは、プローンにおける遊離コレステロールおよび通常の脂肪酸でエステル化されたコレステロールの吸収が非常に類似していることを示した（非特許文献1）。

【0005】

典型的に、調合されるペレットに2～3%で組み込まれた魚油は必須脂肪酸EPAおよびDHAを提供し、一方で、大豆油およびアマニ油のような植物油は必須脂肪酸LAおよびALAを提供する。シュリンブおよびプローンに対するEPAおよびDHAの必要栄養量は飼料中に0.5～1.0%の範囲である。調合されるペレットの全脂質含有量は6～9%の範囲であるべきである。

10

【0006】

魚油はまた、平均で、約1%の総（遊離およびエステル化）コレステロールを含有するが、これは、シュリンブまたはプローンのコレステロール必要量を満たすには単独では十分ではない。なぜなら、上述したように、典型的に飼料中に2～3%で含まれる魚油は、シュリンブおよびプローンについてのコレステロールの必要栄養量の範囲である0.5～1.0%ではなく、食事中のコレステロールの多くとも0.02～0.03%に寄与する

20

【0007】

特許文献1は、異なる温度および圧力で複数の連続真空蒸留を介して油を分画することにより海洋動物油からコレステロールを得る方法を開示しており、蒸留画分の1つ以上は遊離およびエステル化の両方のコレステロールを含む。コレステロールを含むこのような画分は、所望であれば、鹸化などの方法によってさらに精製し、続いて、非鹸化性物質を水不混和性溶媒で抽出し、濃縮し、結晶化することができる。

【0008】

特許文献1に開示された方法にはいくつかの欠点がある。現在、魚油は、エイコサペンタエン酸（EPA）およびドコサヘキサエン酸（DHA）の含有量に起因して価値のある商品である。魚油の複数の蒸留は油のトランス脂肪酸含有量を増加させ、不飽和脂肪酸の重合を促進し、次いでEPAおよびDHAの含有量を減少させる。複数の蒸留はまた、魚油をヒトまたは動物の消費に適さないものにする。

30

【0009】

他方で、現在の魚油は、ポリ塩化ビフェニル（PCB）、ジクロロジフェニルトリクロロエタン（DDT）およびその代謝産物、ジベンゾ-ダイオキシン（PCDD）、およびジベンゾ-フラン（PCDF）、芳香族多環式炭化水素（PAH）、農薬、ならびに環境での分解に耐性があり、したがって生物蓄積性である、これらの分解産物（持続性有機汚染物質またはPOPとしても知られている）のような非常に多様な毒性および/または有害な人為的汚染物質を含有する。したがって、特許文献1の方法のコレステロールを含む蒸留画分は1種以上のそのような汚染物質も含み、蒸留画分中のこのような汚染物質の含有量は魚油中よりもさらに高い。この事実は明白であるが、従来技術において見出すことができる。

40

【0010】

特許文献2は、油を真空ストリッピングすることによってコレステロールが低減された魚油を得る方法を開示している。したがって、蒸留物は、いくつかの遊離EPAおよびDHAも含有するコレステロール含有組成物である。全ての魚油汚染物質は特許文献2の方法の蒸留物またはコレステロール含有組成物中で濃縮される。

【0011】

これは、特許文献3が、同様に油を真空ストリッピングすることによって魚油中の環境

50

汚染物質の量を減少させる方法を開示しているもので、従来技術から明らかである。特許文献2および特許文献3は同様の方法を開示している。したがって、環境汚染物質が除去される真空蒸留の条件下では、コレステロールも除去され、その逆も同様である。特許文献2の方法の蒸留物は、魚油よりも高い毒性および/または有害な人為的汚染物質のレベルを有し、そのコレステロール含有量は10%以下であり、したがって、それ自体が飼料中の総脂質必要量を満たし、他の2つの必須脂肪酸LAおよびALA含有脂質をさらに加える余地を残さず、また最大許容限度を超える汚染物質を有する飼料につながるもので、調べられるシュリンプおよびプローン飼料中のコレステロール源として適さない。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0012】

【特許文献1】英国特許第489623号

【特許文献2】米国特許第7,678,930号

【特許文献3】米国特許第7,718,698号

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries 49(6) 963-966 (1983)

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、遊離脂肪酸を2%以上含む魚油から、少なくとも20%のコレステロールならびにエイコサペンタエン酸(EPA)およびドコサヘキサエン酸(DHA)を含む少なくとも15%の多価不飽和脂肪酸を含む組成物を得ること、または少なくとも50%のコレステロールエステルを含み、コレステロールエステルが少なくとも20%のエイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸のコレステロールエステルを含む組成物を得ることであり、そのような組成物は、配合物中に魚油または任意のさらなるコレステロール源を含む必要なく、必要とされる量のコレステロールおよび必須多価不飽和脂肪酸エイコサペンタエン酸またはドコサヘキサエン酸を提供するように、配合されるシュリンプおよびプローン飼料などの動物飼料中の飼料成分として利用することができる。少なくとも一つの実施形態において、開示される残油または加工魚油は、動物もしくはヒトの消費、またはEPAおよびDHA濃縮物の調製に適した高品質の魚油である。

30

【課題を解決するための手段】

【0015】

一態様において、開示される技術は、コレステロール、エイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸を含む組成物を生成する方法であって、(a)真空蒸留カラムにおいて魚油を蒸留して、第1の残留物および第1の蒸留物を得る工程と、(b)真空蒸留カラムにおいて第1の蒸留物を蒸留して、第2の蒸留物および第2の残留物を得る工程であって、第2の残留物は、コレステロール、エイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸を含む組成物を含む、工程とを含む、方法を提供する。一実施形態において、工程(a)において、魚油は補助流体を有する混合物中で蒸留される。別の実施形態において、混合物中の補助流体対魚油の重量比は約1:100~10:100である。別の実施形態において、真空蒸留カラムは短行程蒸留カラムである。別の実施形態において、魚油は、蒸発器面積1m<sup>2</sup>当たり1~150kg/hの速度で工程(a)において真空蒸留カラムに供給される。別の実施形態において、混合物は、蒸発器面積1m<sup>2</sup>当たり1~150kg/hの速度で真空蒸留カラムに供給される。別の実施形態において、工程(a)は、150~300の蒸発温度および0.0001~0.5mbarのカラム圧力で行われる。別の実施形態において、工程(a)は、180~280の蒸発温度および0.001~0.1mbarのカラム圧力で行われる。別の実施形態において、第1の蒸留物は、蒸発器面

40

50

積  $1 \text{ m}^2$  当たり  $10 \sim 350 \text{ kg/h}$  の速度で工程 (b) において真空蒸留カラムに供給される。別の実施形態において、工程 (b) は、 $100 \sim 250$  の蒸発温度および  $0.0001 \sim 0.5 \text{ mbar}$  のカラム圧力で行われる。別の実施形態において、工程 (b) における第2の残留物は、少なくとも20%のコレステロールおよび少なくとも15%の多価不飽和脂肪酸を含む組成物を含み、多価不飽和脂肪酸はエイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸を含む。別の実施形態において、工程 (b) における第2の残留物は、魚油よりも低い含有量の人為的汚染物質を有する組成物である。

**【0016】**

別の態様において、開示される技術は、エイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸のコレステロールエステルを含む組成物を生成する方法であって、(a)真空蒸留カラムにおいて魚油を蒸留して、第1の残留物および第1の蒸留物を得る工程と、(b)真空蒸留カラムにおいて第1の蒸留物を蒸留して、第2の蒸留物およびコレステロールを含む第2の残留物を得る工程と、(c)第2の残留物をエステル化して、コレステロールエステルを含む混合物を得る工程と、(d)真空蒸留カラムにおいてコレステロールエステルを含む混合物を蒸留して、第3の蒸留物および第3の残留物を得る工程であって、第3の残留物は、エイコサペンタエン酸のコレステロールエステルおよびドコサヘキサエン酸のコレステロールエステルを含む組成物を含む、工程とを含む、方法に関する。一実施形態において、工程 (a) において、魚油は補助流体を有する混合物中で蒸留される。別の実施形態において、真空蒸留カラムは短行程蒸留カラムである。別の実施形態において、魚油は、蒸発器面積  $1 \text{ m}^2$  当たり  $1 \sim 150 \text{ kg/h}$  の速度で工程 (a) において真空蒸留カラムに供給される。別の実施形態において、混合物中の補助流体対魚油の重量比は約  $1:100 \sim 10:100$  である。別の実施形態において、工程 (a) は、 $150 \sim 300$

の蒸発温度および  $0.0001 \sim 0.5 \text{ mbar}$  のカラム圧力で行われる。別の実施形態において、第1の蒸留物は、蒸発器面積  $1 \text{ m}^2$  当たり  $10 \sim 350 \text{ kg/h}$  の速度で工程 (b) において真空蒸留カラムに供給される。別の実施形態において、混合物は、蒸発器面積  $1 \text{ m}^2$  当たり  $1 \sim 150 \text{ kg/h}$  の速度で工程 (a) において真空蒸留カラムに供給される。別の実施形態において、工程 (b) は、 $100 \sim 250$  の蒸発温度および  $0.0001 \sim 0.5 \text{ mbar}$  のカラム圧力で行われる。別の実施形態において、工程 (b) における第2の残留物は、 $250 \text{ mbar}$  未満の圧力で密閉容器に供給され、 $1 \sim 72$  時間の間、 $50 \sim 200$  の温度で加熱されて、エステル化混合物を得る。別の実施形態において、エステル化混合物は、蒸発器面積  $1 \text{ m}^2$  当たり  $50 \sim 300 \text{ kg/h}$  の速度で真空蒸留カラムに供給される。別の実施形態において、工程 (d) は、 $150 \sim 260$  の蒸発温度および  $0.0001 \text{ mbar} \sim 0.5 \text{ mbar}$  のカラム圧力で行われる。別の実施形態において、工程 (d) の第3の残留物は少なくとも50%のコレステロールエステルを含む組成物を含み、コレステロールエステルは少なくとも20%の多価不飽和脂肪酸のコレステロールエステルを含み、多価不飽和脂肪酸のコレステロールエステルはエイコサペンタエン酸のコレステロールエステルおよびドコサヘキサエン酸のコレステロールエステルを含む。別の実施形態において、工程 (d) の第3の残留物は、魚油よりも低い含有量の人為的汚染物質を有する組成物である。

**【0017】**

遊離脂肪酸を2%以上含む魚油から、少なくとも20%のコレステロールならびにエイコサペンタエン酸 (EPA) およびドコサヘキサエン酸 (DHA) を含む少なくとも15%の多価不飽和脂肪酸を含む組成物を得る目的であって、このような組成物は、調合されるシュリンプおよびブロン飼料などの動物飼料における飼料成分として利用することができ、配合物中に魚油または任意のさらなるコレステロール源を含む必要なく、必要とされる量のコレステロールおよび必須多価不飽和脂肪酸エイコサペンタエン酸またはドコサヘキサエン酸を提供し、同時に、動物もしくはヒトの消費、またはEPAおよびDHA濃縮物の調製に適した高品質の残油または加工魚油を生成する、目的は、方法1によって達成される。

**【0018】**

方法 1 .

a ) 真空蒸留カラムにおいて魚油を蒸留して、第 1 の残留物および第 1 の蒸留物を得る工程と、

b ) 真空蒸留カラムにおいて第 1 の蒸留物を蒸留して、第 2 の蒸留物および第 2 の残留物を得る工程であって、第 2 の残留物は、コレステロール、エイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸を含む、工程。

【 0 0 1 9 】

2 % 以上の遊離脂肪酸を含む魚油から、少なくとも 5 0 % のコレステロールエステルを含む組成物を得る目的であって、コレステロールエステルは、少なくとも 2 0 % の、エイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸のコレステロールエステルを含み、このような組成物は、調合されるシュリンプおよびブローン飼料などの動物飼料における飼料成分として利用することができ、配合物中に魚油またはコレステロールの任意のさらなる供給源を含む必要なく、必要量のコレステロールおよび必須多価不飽和脂肪酸エイコサペンタエン酸またはドコサヘキサエン酸を提供し、同時に、動物もしくはヒトの摂取または E P A および D H A 濃縮物の調製に適した高品質の残油または加工魚油を生成する、目的は、方法 2 によって達成される。

10

【 0 0 2 0 】

方法 2 .

a ) 魚油を蒸留して第 1 の残留物および第 1 の蒸留物を得る工程と、

b ) 真空蒸留カラムにおいて第 1 の蒸留物を蒸留して、第 2 の蒸留物およびコレステロールを含む第 2 の残留物を得る工程と、

20

c ) 第 2 の残留物をエステル化して、コレステロールエステルを含む混合物を得る工程と、

d ) 真空蒸留カラムにおいてコレステロールエステルを含む混合物を蒸留して、第 3 の蒸留物および第 3 の残留物を得る工程であって、第 3 の残留物はエイコサペンタエン酸のコレステロールエステルを含む、工程。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

【 0 0 2 1 】

魚油

本明細書に使用される場合、「魚油」という用語は、野生および養殖魚、甲殻類および他の海洋動物から得られる油を指す。このような油は、魚の全身から、または肝臓、頭部などのその副生物から得られる。このような油の例は、アンチョビ油、イワシ油、サケ油、マアジ油、ニシン油、マグロ油、オキアミ油、イカ油、ポラック油、ニシン油、カペリン油、タラ肝油およびイカ油を含む。魚油は魚油の単一の種または混合物から誘導され得る。

30

【 0 0 2 2 】

魚油はまた、少なくとも 4 の酸価を有する、練られたまたは脱色された魚油を含む、魚油 / ミール工場からの任意の魚油を指す。このような油は、トリグリセリドに加えて、それらの主成分、典型的に、2 ~ 1 0 % の遊離脂肪酸と、主にコレステロール、グリセリルエーテル、脂肪アルコール、スクアレンおよび飽和炭化水素からなる約 2 % 以下の非鹼化性物質とを含む ( Young , F . V . K . 「 The Chemical & Physical Properties of Crude Fish Oils for Refiners & Hydrogenators 」 Fish Oil Bulletin No . 1 8 , 1 9 8 6 ) 。 魚油の平均コレステロール含有量は約 1 % である。

40

【 0 0 2 3 】

さらに、魚油は、ポリ塩化ビフェニル ( P C B ) 、 D D T およびその代謝物、ジベンゾダイオキシン ( P C D D ) 、 およびジベンゾフラン ( P C D F ) 、 多環芳香族炭化水素 ( P A H ) 、 農薬、ならびに残留性有機汚染物質または P O P としても知られている、環境での分解に耐性があり、したがって生物蓄積する、それらの分解産物のような非常に多様な毒性および / または有害な人為的汚染物質を含有する。

50

## 【0024】

本発明の驚くべき特徴は、本明細書に記載される方法によって得られるコレステロール含有組成物が、得られる魚油より低い濃度の人為的汚染物質またはさらに定量限界（LOQ）未満の人為的汚染物質レベルを有する組成物をもたらすことである。

## 【0025】

本発明において、真空蒸留カラムは、加熱表面または蒸発器の近くに内部凝縮器を有する短行程蒸留カラムであってもよい。短行程蒸留カラムはまた、蒸発器と凝縮器との間の距離が操作条件下で蒸留分子の平均自由行程と同等である場合、分子蒸留カラムとしても知られている。したがって、本発明において、真空蒸留カラムは、短行程蒸留カラム、分子蒸留カラム、またはそれらの等価物であってもよい。

10

## 【0026】

方法1の詳細な説明

## a) 魚油の蒸留

魚油は、通常、蒸発器面積  $1\text{ m}^2$  当たり  $1 \sim 150\text{ kg/h}$  の範囲の速度、好ましくは蒸発器面積  $1\text{ m}^2$  当たり  $10 \sim 100\text{ kg/h}$  の範囲の速度で真空蒸留カラムに供給される。

## 【0027】

一実施形態において、蒸発温度は、 $150 \sim 300$ 、好ましくは  $180 \sim 280$  である。一実施形態において、カラム圧力は、 $0.0001\text{ mbar} \sim 0.5\text{ mbar}$ 、好ましくは  $0.001 \sim 0.1\text{ mbar}$  である。一実施形態において、蒸発温度は、 $150 \sim 300$ 、好ましくは  $180 \sim 280$  であり、カラム圧力は、 $0.0001\text{ mbar} \sim 0.5\text{ mbar}$ 、好ましくは  $0.001 \sim 0.1\text{ mbar}$  である。

20

## 【0028】

蒸留プロセスは、コレステロール、魚油の他の非鹼化性物質、遊離脂肪酸および人為的汚染物質を含む第1の蒸留物、ならびにコレステロールの含有量が減少した魚油、非鹼化性物質および人為的汚染物質を含む第1の残留物の分離をもたらす。第1の蒸留物は内部凝縮器で凝縮する。第1の蒸留物および第1の残留物はカラムを別々に出て、カラム出口で回収される。第1の残留物は、ヒトもしくは動物の消費、またはEPAおよびDHA濃縮物の調製に適した高品質の魚油である。

## 【0029】

魚油の遊離脂肪酸含有量が約6%未満である場合、コレステロールに富む第1の蒸留物は、好ましくは60未満の凝縮器の温度にて、凝縮器において非常に粘性のあるゆっくりと流れる膜を形成することがあるか、またはさらに凝固し、それにより凝縮器を詰まらせることがある。これはコレステロールの高融点（ $136$ ）によるものである。従来技術では、この課題に対して2つの解決策が提供されており、両方とも何らかの補助流体（AF: auxiliary fluid）に頼っている。1つの解決策では、AFを魚油と接触させて混合物を形成し、その混合物を上記の温度および圧力の条件で蒸留する。第2の解決策は、凝縮器表面上に直接AFを供給することである。

30

## 【0030】

補助流体（AF）は、魚油との混合物で利用される場合、上記に開示された真空蒸留条件において蒸留し、また、凝縮器の温度で液体状態にあり、コレステロールを溶解するか、またはコレステロールと混和性である任意の流体または流体の混合物を含み、それにより凝縮膜中のその濃度を低減させ、したがって、凝縮器において自由に下向きに流れる流体混合物を形成し、凝縮器の目詰まりまたは汚れを防止する。上記の要件を満たす任意の流体または流体混合物を補助流体として使用することができるが、本発明の好ましい補助流体としては、不飽和脂肪酸のエチルエステルまたは不飽和脂肪酸から主に構成される脂肪酸のエチルエステルの混合物が挙げられる。なぜならこのような補助流体は、低い凝縮器の温度の使用を可能にし、次に真空システムの性能を改善し、凝縮物の再蒸発速度を低減させ、それによって所望の蒸留物の全体的な除去収率を改善するからである。

40

## 【0031】

50

A Fが魚油との混合物で利用される場合、混合物中の魚油に対する補助流体の割合は、約1～10%、好ましくは約2～8%である。混合物は、補助流体を含まない基準で、上記の速度で真空蒸留カラムに供給され、蒸留条件は補助流体なしで上記のものと同じであるが、第1の蒸留物は同様に補助流体をさらに含む。

【0032】

b) 第1の蒸留物の蒸留

第1の蒸留物は、蒸発表面積 $1\text{ m}^2$ 当たり $10\sim 350\text{ kg/h}$ 、好ましくは $1\text{ m}^2$ 当たり $50\sim 200\text{ kg/h}$ の速度で真空蒸留カラムに供給される。

【0033】

一実施形態において、蒸発温度は、 $100\sim 250$ 、好ましくは $140\sim 220$ である。一実施形態において、カラム圧力は、 $0.0001\text{ mbar}\sim 0.5\text{ mbar}$ 、好ましくは $0.001\sim 0.1\text{ mbar}$ である。一実施形態において、蒸発温度は、 $100\sim 250$ 、好ましくは $140\sim 220$ であり、カラム圧力は、 $0.0001\text{ mbar}\sim 0.5\text{ mbar}$ 、好ましくは $0.001\sim 0.1\text{ mbar}$ である。

10

【0034】

第1の蒸留物の蒸留プロセスは、内部凝縮器において凝縮する第2の蒸留物、ならびにコレステロールおよび遊離脂肪酸を含む第2の残留物の生成をもたらす。

【0035】

第2の蒸留物および第2の残留物は、別々に真空蒸留カラムを出て、カラム出口で回収される。

20

【0036】

第2の残留物は、少なくとも20%のコレステロールおよび少なくとも15%の多価不飽和脂肪酸を含む組成物であり、主な多価不飽和脂肪酸はエイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸であり、シュリンプおよびブロン飼料のためのコレステロール含有成分として使用することができ、必須脂肪酸含有成分でもあるというさらなる利点を有し、驚くべきことに魚油よりも低いレベルの人為的汚染物質を有する。

【0037】

所望であれば、コレステロール含有量を増加させ、また、組成物の色を改善するために、第2の残留物を上記条件で真空蒸留カラムにおいて1回以上再蒸留することができる。

【0038】

方法2の詳細な説明

a) 魚油の蒸留

魚油は、通常、蒸発器面積 $1\text{ m}^2$ 当たり $1\sim 150\text{ kg/h}$ の範囲の速度、好ましくは蒸発器面積 $1\text{ m}^2$ 当たり $10\sim 100\text{ kg/h}$ の範囲の速度にて真空蒸留カラムに供給される。

30

【0039】

一実施形態において、蒸発温度は、 $150\sim 300$ 、好ましくは $180\sim 280$ である。一実施形態において、カラム圧力は、 $0.0001\text{ mbar}\sim 0.5\text{ mbar}$ 、好ましくは $0.001\sim 0.1\text{ mbar}$ である。一実施形態において、蒸発温度は、 $150\sim 300$ 、好ましくは $180\sim 280$ であり、カラム圧力は、 $0.0001\text{ mbar}\sim 0.5\text{ mbar}$ 、好ましくは $0.001\sim 0.1\text{ mbar}$ である。

40

【0040】

蒸留プロセスは、コレステロール、魚油の他の非鹼化成分、遊離脂肪酸、ならびに人為的および天然に存在する不純物を含む第1の蒸留物、ならびにコレステロールの含有量が減少した魚油、非鹼化成分および人為的汚染物質を含む第1の残留物の分離をもたらす。第1の蒸留物は内部凝縮器において凝縮する。第1の蒸留物および第1の残留物は、別々にカラムを出て、カラム出口で回収される。第1の残留物は、ヒトもしくは動物の摂取、またはEPAおよびDHA濃縮物の調製に適した高品質の魚油である。

【0041】

魚油の遊離脂肪酸含有量が約6%未満である場合、コレステロールに富む第1の蒸留物

50

は、常時60 未満である凝縮器の温度にて、凝縮器において非常に粘性のあるゆっくりと流れる膜を形成するか、またはさらに凝固し、それにより凝縮器を詰まらせることがある。これは、コレステロールの高融点(136 )によるものである。従来技術では、この課題に対して2つの解決策が提供されており、両方とも何らかの補助流体(AF)に頼っている。1つの解決策では、魚油をAFと混合し、混合物を上記の温度および圧力の条件にて蒸留する。第2の解決策は、凝縮器表面上に直接AFを供給することである。

#### 【0042】

補助流体(AF)は、魚油との混合物で利用される場合、以下に開示される真空蒸留条件において蒸留し、また、凝縮器の温度で液体状態にあり、コレステロールを溶解するか、またはコレステロールと混和性である任意の流体または流体の混合物を含み、それにより凝縮膜中のその濃度を低減させ、したがって、凝縮器において自由に下向きに流れる流体混合物を形成し、凝縮器の目詰まりまたは汚れを防止する。上記の要件を満たす任意の流体または流体混合物を補助流体として使用することができるが、本発明の好ましい補助流体としては、不飽和脂肪酸のエチルエステルまたは不飽和脂肪酸から主に構成される脂肪酸のエチルエステルの混合物が挙げられる。なぜならこのような補助流体は、低い凝縮器の温度の使用を可能にし、次に凝縮物の再蒸発速度を低減させ、それによって所望の蒸留物の全体的な除去収率を改善するからである。

#### 【0043】

上記に示されるようにAFが利用される場合、魚油に対する補助流体の割合は、約1~10%、好ましくは約2~8%である。混合物は、補助流体を含まない基準で、上記の速度で真空蒸留カラムに供給され、蒸留条件は補助流体なしで上記のものと同じであるが、第1の蒸留物は同様に補助流体をさらに含む。

#### 【0044】

##### b) 第1の蒸留物の蒸留

第1の蒸留物は、蒸発表面積1m<sup>2</sup>当たり10~350kg/h、好ましくは1m<sup>2</sup>当たり50~200kg/hの速度で真空蒸留カラムに供給される。

#### 【0045】

一実施形態において、蒸発温度は、100~250、好ましくは140~220である。一実施形態において、カラム圧力は、0.0001mbar~0.5mbar、好ましくは0.001~0.1mbarである。一実施形態において、蒸発温度は、100~250、好ましくは140~220であり、カラム圧力は、0.0001mbar~0.5mbar、好ましくは0.001~0.1mbarである。

#### 【0046】

第1の蒸留物の蒸留プロセスは、内部凝縮器において凝縮する第2の蒸留物、ならびにコレステロールおよび遊離脂肪酸を含む第2の残留物の生成をもたらす。

#### 【0047】

第2の蒸留物および第2の残留物は、別々に真空蒸留カラムを出て、カラム出口で回収される。

#### 【0048】

##### c) 第2の残留物のエステル化

第2の残留物は密閉容器に供給される。一実施形態において、密閉容器圧力は、250mbar未満、好ましくは50mbar未満、最も好ましくは5mbar未満である。一実施形態において、コレステロールエステルを含むエステル化混合物を形成するためにコレステロールおよび遊離脂肪酸を反応させるのに必要な時間の間、密閉容器温度は50~250、好ましくは100~180である。一実施形態において、コレステロールエステルを含むエステル化混合物を形成するためにコレステロールおよび遊離脂肪酸を反応させるのに必要な時間の間、密閉容器圧力は、250mbar未満、好ましくは50mbar未満、最も好ましくは5mbar未満であり、リアクタ温度は、50~250、好ましくは100~180である。通常、上記の条件にて反応する約1~72時間の時間は、エステル化反応を完了し、エステル化混合物を得るのに十分である。

10

20

30

40

50

## 【0049】

所望により、エステル化反応は、硫酸、p-トルエンスルホン酸、アンバーライト、リパーゼなどの触媒を使用することによって促進することができる。エステル化反応後、触媒は、当業者に周知の技術によって除去されて、触媒を含まないエステル化混合物を得る。

## 【0050】

## d) エステル化混合物の蒸留

エステル化混合物は、通常、蒸発表面積  $1\text{ m}^2$  当たり  $50 \sim 300\text{ kg/h}$ 、好ましくは  $1\text{ m}^2$  当たり  $100 \sim 250\text{ kg/h}$  の速度で、真空蒸留カラムに供給される。一実施形態において、蒸発温度は、 $150 \sim 260$ 、好ましくは  $170 \sim 240$  である。一実施形態において、カラム圧力は、 $0.0001\text{ mbar} \sim 0.5\text{ mbar}$ 、好ましくは  $0.001 \sim 0.05\text{ mbar}$  である。一実施形態において、蒸発温度は、 $150 \sim 260$ 、好ましくは  $170 \sim 240$  であり、カラム圧力は、 $0.0001\text{ mbar} \sim 0.5\text{ mbar}$ 、好ましくは  $0.001 \sim 0.05\text{ mbar}$  である。蒸留プロセスは、第3の蒸留物および第3の残留物をもたらす。第3の蒸留物は内部凝縮器にて凝縮し、脂肪酸のコレステロールエステルを含む第3の残留物は、別々にカラムを出て、カラム出口で回収される。

10

## 【0051】

第3の残留物は、少なくとも50%のコレステロールエステルを含む組成物であり、コレステロールエステルは少なくとも20%の多価不飽和脂肪酸のコレステロールエステル、主としてエイコサペンタエン酸のコレステロールエステルおよびドコサヘキサエン酸のコレステロールエステルを含み、シュリンプおよびプローン飼料用のコレステロール含有成分として使用することができ、同様に必須脂肪酸含有成分であり、驚くべきことに、定量限界 (LOQ) 未満の人為的汚染物質のレベルを有するというさらなる利点を有する。

20

## 【0052】

両方のプロセスの第1の蒸留物は、高濃度の残留性有機汚染物質 (POP) を有する廃棄物であり、これは燃料として処理することができる。したがって、本発明の方法によって、魚油の不純物とみなされるコレステロールおよび遊離脂肪酸が付加価値製品に変わり、POP含有量が現在の規制基準をはるかに下回り、シュリンプおよびプローン用の飼料成分として十分に適する。

30

## 【0053】

本発明のより良い理解は、例示のために記載されているが、本発明を限定するように解釈されるべきではない以下の実施例に照らして得られ得る。

## 【実施例】

## 【0054】

## 実施例1.

イワシ油由来のシュリンプおよびプローン飼料用のコレステロール、EPAおよびDHAを含有する成分

$240\text{ kg}$  のイワシ油を  $VK83$  短行程蒸留カラムに供給し、 $253$  の温度および  $0.03\text{ mbar}$  の圧力で蒸留した。凝縮器温度を  $50$  に設定した。残留イワシ油  $R1$  と一緒に  $18.6\text{ kg}$  の量の蒸留物  $D1$  を得た。

40

## 【0055】

次に、 $10\text{ kg}$  の蒸留物  $D1$  を、 $170$  の温度および  $0.01\text{ mbar}$  の圧力で  $VK83$  短行程蒸留カラムに供給した。凝縮器温度を  $40$  に設定した。 $3.3\text{ kg}$  の量の残留物  $R2$  を得た。表1は、実施例1についての分析結果を示す。

## 【0056】

## 【表 1】

表 1. 実施例 1 についての分析結果

|  | イワシ油  | 蒸留物 D1 | 残留物 R2 |
|--|-------|--------|--------|
| 遊離コレステロール、mg/g                             | 9.3   | 118.6  | 288.4  |
| 総コレステロール、mg/g                              | 9.6   | 118.9  | 298.5  |
| コレステロールエステル <sup>1</sup> 、mg/g             | 0.5   | 0.5    | 17.0   |
| 非鹼化性物質、%                                   | 1.47  | 16.01  | 30.47  |
| 酸価、mg KOH/g                                | 14.4  | 171.3  | 133.4  |
| 遊離 (EPA + DHA) %                           | 0.5   | 6.8    | 18.2   |
| ダイオキシン類、フランおよび PCB のようなダイオキシン、TEQ ppt (下限) | 1.61  | 16.96  | 0.35   |
| PCB 209、ppb (下限)                           | 17.21 | 218.12 | 4.28   |
| 総 PAH、ppb                                  | 28.15 | 328.63 | 6.50   |
| 農薬、ppb                                     | 21.0  | 248.5  | <LOQ   |
| 無機 As、ppm                                  | 3.2   | <LOQ   | <LOQ   |
| 重金属、ppm                                    | 0.06  | <LOQ   | <LOQ   |

<sup>1</sup> 試料 1 g 当たりのオレイン酸コレステリルの mg として ; LOQ : 定量下限

## 【 0 0 5 7 】

観察され得るように、方法 1 の生成物である最大 3 % の残留物 R 2 を含む製剤化したペレットは、シュリンプおよびプローンのコレステロール要件を満たすのに十分であり、それによってラノリン由来のコレステロールを使用する必要性を排除し、魚油を飼料に含める必要なく、前記甲殻類の EPA および DHA 要件を満たすのに十分である。さらに、シュリンプおよびプローンのための製剤化されたペレット中の総脂肪または脂質含量が 6 ~ 9 % であると仮定すると、甲殻類の 2 つのさらなる必須脂肪酸要件、リノール酸 (LA)、および - リノレン酸 (ALA) を満たすために、植物油などの脂質のさらなる供給源の十分な選択肢が残る。

## 【 0 0 5 8 】

R 1 において、トランス脂肪酸の増加はなく、EPA および DHA の合計は利用したイワシ油より 2 % 高く、毒性および / または有害な人為的汚染物質は魚油中の POP の規制限度を下回っていた。

## 【 0 0 5 9 】

## 実施例 2

アンチヨビ油由来のシュリンプおよびプローン飼料用のコレステロール、EPA および DHA を含有する成分

240 kg のアンチヨビ油を表 2 に示す組成を有する 14.4 kg の補助流体と混合し、混合物を VK 83 短行程蒸留カラムに供給し、245 の温度および 0.01 mbar の圧力で蒸留した。凝縮器温度を 20 に設定した。25.9 kg の量の蒸留物 D 1 を、残留アンチヨビ油 R 1 と一緒に得た。

## 【 0 0 6 0 】

次に、2.2 kg の蒸留物 D 1 を、164 の温度および 0.005 mbar の圧力で VK 83 短行程蒸留カラムに供給した。凝縮器温度を 20 に設定した。6.0 kg の量の

10

20

30

40

50

残留物 R 2 を得た。表 3 は、実施例 2 の分析結果を示す。

【 0 0 6 1 】

【表 2】

表 2 : 実施例 2 における補助流体組成

| 脂肪酸エチルエステル                     | 組成濃度、% |
|--------------------------------|--------|
| ミリスチン酸(C14:0)エチルエステル           | 6.6    |
| パルミチン酸 (C16:0)エチルエステル          | 8.2    |
| パルミトレイン酸 (C16:1)エチルエステル        | 46.4   |
| ステアリン酸 (C18:0)エチルエステル          | 1.9    |
| オレイン酸 (C18:1) エチルエステル          | 29.3   |
| リノール酸 (C18:2) エチルエステル          | 4.1    |
| $\alpha$ -リノレン酸 (18:3) エチルエステル | 3.5    |

10

【 0 0 6 2 】

【表 3】

表 3. 実施例 2 についての分析結果

|  | アンチョビ油 | 蒸留物 D1 | 残留物 R2 |
|--|--------|--------|--------|
| 遊離コレステロール、mg/g                             | 9.1    | 81.4   | 246.3  |
| 総コレステロール、mg/g                              | 10.2   | 81.7   | 254.5  |
| コレステロールエステル <sup>1</sup> 、mg/g             | 1.8    | 0.5    | 13.8   |
| 非鹸化性物質、%                                   | 1.71   | 12.28  | 26.09  |
| 酸価、mg KOH/g                                | 7.1    | 168.4  | 133.5  |
| 遊離(EPA + DHA) %                            | 0.5    | 4.3    | 15.5   |
| ダイオキシン類、フランおよび PCB のようなダイオキシン、TEQ ppt (下限) | 2.87   | 18.96  | 0.28   |
| PCB 209、ppb (下限)                           | 24.97  | 168.21 | 2.72   |
| 総 PAH、ppb                                  | 27.3   | 231.2  | 3.4    |
| 農薬、ppb                                     | 8.1    | 77.3   | <LOQ   |
| 無機 As、ppm                                  | 3.5    | <LOQ   | <LOQ   |
| 重金属、ppm                                    | 0.02   | <LOQ   | <LOQ   |

30

40

<sup>1</sup> 試料 1 g 当たりのオレイン酸コレステリルの mg として ; LOQ : 定量下限

【 0 0 6 3 】

観察され得るように、方法 1 の生成物である最大 3 % の残留物 R 2 を含む製剤化したペレットは、シュリンプおよびブローンのコレステロール要件を満たすのに十分であり、それによってラノリン由来のコレステロールを使用する必要性を排除し、魚油を飼料に含める必要なく、前記甲殻類の EPA および DHA 要件を満たすのに十分である。さらに、

50

シュリンプおよびプローンのための製剤化されたペレット中の総脂肪または脂質含量が6～9%であると仮定すると、甲殻類の2つのさらなる必須脂肪酸要件、リノール酸(LA)、およびα-リノレン酸(ALA)を満たすために、植物油などの脂質のさらなる供給源の十分な選択肢が残る。

【0064】

R1において、トランス脂肪酸の増加はなく、EPAおよびDHAの合計は利用したアンチョビ油より3%高く、毒性および/または有害な人為的汚染物質は魚油中のPOPの規限量を下回っていた。

【0065】

実施例3

イワシ油由来のシュリンプおよびプローン飼料用のコレステロール、EPAおよびDHAを含有する成分

2kgの漂白土を含む250kgのイワシ油を、攪拌容器中で70℃および50mbarの減圧で30分間加熱した。濾過により粘土を分離した後、脱色したイワシ油245kgを得た。

【0066】

240kgの脱色したイワシ油を、上記表2に示す組成の補助流体10kgと混合し、混合物をVK83短行程蒸留カラムに供給し、245℃の温度および0.008mbarの圧力で蒸留した。凝縮器温度を20℃に設定した。21.3kgの量の蒸留物D1を、残留イワシ油R1と一緒に得た。

【0067】

次に、15kgの蒸留物D1を、167℃の温度および0.004mbarの圧力でVK83短行程蒸留カラムに供給した。凝縮器温度を20℃に設定した。4.4kgの量の残留物R2を得た。表4は、実施例3の分析結果を示す。

【0068】

【表4】

表4. 実施例3についての分析結果

|  | イワシ油  | 蒸留物 D1 | 残留物 R2 |
|--|-------|--------|--------|
| 遊離コレステロール、mg/g                             | 7.5   | 82.5   | 224.1  |
| 総コレステロール、mg/g                              | 8.2   | 83.9   | 239.4  |
| コレステロールエステル <sup>1</sup> 、mg/g             | 1.2   | 2.4    | 25.7   |
| 非鹼化性物質、%                                   | 1.66  | 13.04  | 24.70  |
| 酸価、mg KOH/g                                | 7.3   | 171.0  | 148.6  |
| 遊離 (EPA + DHA) %                           | 0.7   | 7.6    | 26.8   |
| ダイオキシン類、フランおよび PCB のようなダイオキシン、TEQ ppt (下限) | 3.61  | 17.08  | 0.21   |
| PCB 209、ppb (下限)                           | 17.45 | 247.49 | 1.87   |
| 総 PAH、ppb                                  | 22.1  | 256.4  | 4.9    |
| 農薬、ppb                                     | 12.9  | 142.7  | <LOQ   |
| 無機 As、ppm                                  | 5.2   | <LOQ   | <LOQ   |
| 重金属、ppm                                    | 0.04  | <LOQ   | <LOQ   |

<sup>1</sup> 試料 1 g 当たりのオレイン酸コレステリルの mg として；LOQ：定量下限

10

20

30

40

50

## 【0069】

観察され得るように、方法1の生成物である最大3%の残留物R2を含む製剤化したペレットは、シュリンプおよびブローンのコレステロール要件を満たすのに十分であり、それによってラノリン由来のコレステロールを使用する必要性を排除し、魚油を飼料に含める必要なく、前記甲殻類のEPAおよびDHA要件を満たすのに十分である。POPレベルはこれらの汚染物質の国際規制限度をはるかに下回り、開始イワシ油よりもさらに低い。コレステロールとは異なる元の非鹼化性物質の95%超がイワシ油から除去される。

## 【0070】

R1において、トランス脂肪酸の増加はなく、EPAおよびDHAの合計は利用したイワシ油よりも3%高く、毒性および/または有害な人為的汚染物質は魚油中のPOPの規制限度を下回っていた。

10

## 【0071】

## 実施例4

## サバ油由来のコレステリルエステル

250kgのサバ油を表2に示す組成を有する15kgの補助流体と混合し、混合物をVK83短行程蒸留カラムに供給し、241の温度および0.006mbarの圧力で蒸留した。凝縮器温度を20に設定した。23.2kgの量の蒸留物D1を、残存サバ油R1と一緒に得た。

## 【0072】

次に、15kgの蒸留物D1を、155の温度および0.004mbarの圧力でVK83短行程蒸留カラムに供給した。凝縮器温度を20に設定した。4.1kgの量の残留物R2を得た。

20

## 【0073】

3kgの残留物R2を、攪拌容器中で160および60mbarの減圧で12時間加熱し、約2.9kgのエステル化生成物を得た。

## 【0074】

次に、2kgのエステル化生成物を、252の温度および0.02mbarの圧力でVK83短行程蒸留カラムに供給した。1.4kgの量の蒸留残留物R3を得た。表5は、実施例4の分析結果を示す。

## 【0075】

30

## 【表 5】

表 5. 実施例 4 についての分析結果

|   | サバ油      | 残留物 R3                |
|---|----------|-----------------------|
| 遊離コレステロール、mg/g                            | 10.5     | 1.0                   |
| 総コレステロール、mg/g                             | 11.4     | 503.2                 |
| コレステロールエステル <sup>1</sup> 、mg/g            | 1.6      | 873.4                 |
| 非鹼化性物質、%                                  | 1.42     | 51.05                 |
| 酸価、mg KOH/g                               | 5.1      | 0.6                   |
| (EPA + DHA) %                             | 0.4 (遊離) | 26.7 (合計、主に<br>エステル化) |
| ダイオキシン類、フランおよび PCB<br>のようなダイオキシン、ppt (下限) | 3.09     | <LOQ                  |
| PCB 209、ppb (下限)                          | 16.04    | <LOQ                  |
| 総 PAH、ppb                                 | 14.2     | <LOQ                  |
| 農薬、ppb                                    | 4.7      | <LOQ                  |
| 無機 As、ppm                                 | 5.7      | <LOQ                  |
| 重金属、ppm                                   | 0.03     | <LOQ                  |

<sup>1</sup> 試料 1 g 当たりのエイコサペンタエン酸コレステリルの mg として；LOQ：定量下限

## 【0076】

観察され得るように、方法 2 の生成物である最大 3 % の残留物 R 3 を含む製剤化したペレットは、シュリンプおよびプローンのコレステロール要件を満たすのに十分であり、それによってラノリン由来のコレステロールを使用する必要性を排除し、魚油を飼料に含める必要なく、前記甲殻類の EPA および DHA 要件を満たすのに十分である。さらに、シュリンプおよびプローン用の製剤化したペレット中の総脂肪または脂質含有量が 6 ~ 9 % であると仮定すると、甲殻類の 2 つのさらなる必須脂肪酸要件である、リノール酸 (LA) および  $\alpha$ -リノレン酸 (ALA) を満たすために、植物油などのさらなる脂質源についての十分な選択肢が残る。

## 【0077】

ダイオキシン類、フラン、PCB 様ダイオキシン、PAH および無機ヒ素の濃度は検出限界以下であった。コレステロールと異なる生成物中の非鹼化性物質含有量は 1 % 未満である。

## 【0078】

R 1 において、トランス脂肪酸の増加はなく、EPA および DHA の合計は利用したサバ油よりも 2 % 高く、毒性および / または有害な人為的汚染物質は魚油中の POP の規制限界を下回っていた。

## 【0079】

## 実施例 5

アンチョビ油由来のコレステリルエステルの汚染物質分析

アンチョビ油を実施例 4 のように処理して、51.7 % の総コレステロールおよび 25.3 % の EPA + DHA を有する R 3 生成物を得た。R 3 中のコレステロールを含まない

非鹼化性物質含有量は1%未満であった。

【0080】

以下の表6に示す包括的な汚染物質分析を、蒸留物D1、残留物R3およびアンチョビ油について実施した。

【0081】

【表6】

表6

|   |  | アンチョ<br>ビ油 | D1    | R3   |
|---|--|------------|-------|------|
| ダイオキシン類および<br>フラン (17 PCDD/F)   | WHO(2005)-PCDD/F<br>TEQ (下限), pg/g       | 0.114      | 1.09  | <LOQ |
| ポリ塩化ビフェニル<br>(12 WHO PCB)   | WHO(2005)-PCB TEQ<br>(下限), pg/g          | 1.87       | 7.87  | <LOQ |
| ポリ塩化ビフェニル<br>(6 ICES PCB)   | 総 6 ndl-PCB (下限),<br>ng/g                | 8.58       | 47.3  | <LOQ |
| TEQ-総 WHO-PCDD/F<br>および PCB   | WHO(2005)-PCDD/F +<br>PCB TEQ (下限), pg/g | 1.98       | 8.96  | <LOQ |
| PCB 209, ポリ塩化ビフ<br>ェニル 209、合計   | 総 モノ- から デカ CB<br>(下限), ng/g             | 31.2       | 177.9 | <LOQ |
| ポリ臭化ビフェニルエ<br>ーテル (24 PBDE)   | 24 BDE の合計 (LOQ 除<br>く), ng/g            | 0.532      | 5.65  | <LOQ |
| エステル結合 2-クロロ<br>プロパン-1,3-ジオール<br>(2-MCPD エステル)                              | 総 2-MCPD (遊離および<br>結合), µg/kg            | 220        | 1100  | <LOQ |
| エステル結合 3-クロロ<br>プロパン-1,2-ジオール<br>(3-MCPD エステル)                              | 総 3-MCPD (遊離および<br>結合), µg/kg            | 160        | 4400  | <LOQ |
| エステル結合 3-クロロ<br>プロパン-1,2-ジオール<br>(3-MCPD エステル)およ<br>び グリシドール(グリシ<br>ジルエステル) | 総 3-MCPD (遊離および<br>結合), µg/kg            | 460        | 7000  | <LOQ |
| ヒ素 (As)   | ヒ素 (As), mg/kg                           | 8.3        | 0.7   | <LOQ |

【0082】

【表 7】

|                       |                     |      |       |      |
|-----------------------|---------------------|------|-------|------|
| ベンゾ(a)ピレン             | ベンゾ (a)ピレン, µg/kg   | 0.7  | 6.3   | <LOQ |
| 有機塩素系農薬および<br>ピレスロイド  | DDT (合計), mg/kg     | 0.01 | 0.077 | <LOQ |
| 有機塩素系農薬および<br>ピレスロイド  | DDE, p,p', mg/kg    | 0.01 | 0.069 | <LOQ |
| メトキシル化(MeO-)<br>PBDE  | 2-MeO-PBDE-68, ng/g | 0.3  | 21.9  | <LOQ |
| メトキシル化 (MeO-)<br>PBDE | 2-MeO-PBDE-47, ng/g | 0.2  | 22.6  | <LOQ |

LOQ:定量下限

## 【 0 0 8 3 】

2 - Me O - P B D E - 6 8 および 2 - Me O - P B D E - 4 7 は、海洋食物網を介して魚油に蓄積するが、P B D E の生物学的変換によっても生じ得る、天然に存在するメトキシル化 P B D E である。

## 【 0 0 8 4 】

実施例 5 は、人為的汚染物質を含まず、また、同様に天然に存在する汚染物質を含まない魚油からコレステロール組成物を生成し、同時に動物もしくはヒトの摂取または E P A および D H A 濃縮物の調製に適した高品質の汚染物質を含まない魚油を生じる方法 2 の高い有効性をさらに証明する。

10

20

## フロントページの続き

- (72)発明者 メサ アルメンドラ フリオ セサル  
チリ国 アリカ アヴェニェーダ コマンダンテ サン マルティン ナンバー 3460 ゴール  
デン オメガ エス.エー.内
- (72)発明者 ロペス カステイーリョ ホセ ルイス  
チリ国 アリカ アヴェニェーダ コマンダンテ サン マルティン ナンバー 3460 ゴール  
デン オメガ エス.エー.内
- (72)発明者 ナポリターノ フェイト パプロ  
チリ国 アリカ アヴェニェーダ コマンダンテ サン マルティン ナンバー 3460 ゴール  
デン オメガ エス.エー.内
- (72)発明者 ドルリアク シルヴァ グスタヴォ アドルフォ  
チリ国 アリカ アヴェニェーダ コマンダンテ サン マルティン ナンバー 3460 ゴール  
デン オメガ エス.エー.内
- (72)発明者 ピンチェイラ ヴァラス ルイス トマス  
チリ国 アリカ アヴェニェーダ コマンダンテ サン マルティン ナンバー 3460 ゴール  
デン オメガ エス.エー.内
- (72)発明者 マルコヴィッツ ロハス アレハンドロ  
チリ国 アリカ アヴェニェーダ コマンダンテ サン マルティン ナンバー 3460 ゴール  
デン オメガ エス.エー.内

審査官 山本 悦司

- (56)参考文献 特表2014-523470(JP,A)  
特表2016-502573(JP,A)  
特表2014-514264(JP,A)  
特表2005-532460(JP,A)  
特開平08-311482(JP,A)  
特開平09-084527(JP,A)  
OTERHALS, A. et al., Effects of Refining and Removal of Persistent Organic Pollutants  
by Short-Path Distillation on Nutri, JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, (2010  
) , Vol.58, p.12250-12259  
SUSENO, S.H. et al., Optimaization of Sardine Oil Neutralization Process from Fish Mea  
I Industry by-product, ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY, (2015), Vol.31, No.4, p.2507-251  
4  
OLLI, J.J. et al., Removal of persistent organic pollutants in fish oils using short-p  
ath distillation with a working fluid, Chemosphere, 2013年 7月, Volume 92, Issue  
3, p.273-278

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11B 1/00-15/00  
C11C 1/00-5/02  
A23K 10/00-50/90  
A01K 61/00-61/95  
JSTPlus(JDreamIII)  
JST7580(JDreamIII)