



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103436360 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201310226777. 5

(22) 申请日 2010. 09. 03

(30) 优先权数据

2009-206504 2009. 09. 07 JP

(62) 分案原申请数据

201010277986. 9 2010. 09. 03

(73) 专利权人 日清奥利友集团株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 村野贤博 中泽祐人 平井浩

有本真 斋田利典 小森亮平

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51) Int. Cl.

C11B 3/00(2006. 01)

C11B 3/10(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1675344 A, 2005. 09. 28,

CN 100999695 A, 2007. 07. 18,

CN 1037535 A, 1989. 11. 29,

EP 0923304 A1, 1999. 06. 23,

EP 1104448 B1, 2005. 05. 11,

审查员 王丹蕊

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

甘油酯组合物的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种甘油酯组合物的制备方法以及减少甘油酯组合物中选自由缩水甘油的脂肪酸酯和3-氯丙烷-1, 2-二醇的脂肪酸酯组成的组中的至少一种或抑制其生成的方法。该甘油酯组合物的制备方法具有以下特点:在100℃~240℃的温度条件下对甘油酯组合物进行脱臭处理,所述甘油酯组合物含有选自由3-氯丙烷-1, 2-二醇、3-氯丙烷-1, 2-二醇的脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种和/或以质量计含有3%以上的甘油二酯,其中,在所述脱臭处理前、所述脱臭处理中和/或所述脱臭处理后,通过(1)的方法将所述甘油酯组合物暴露在酸性环境中,(1)在100℃~180℃使所述甘油酯组合物接触以质量计0.01%~10%的磷酸活化活性炭或以质量计0.001%~0.7%的无机酸。

1. 一种甘油酯组合物的制备方法,其特征在于,在 $100^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下对甘油酯组合物进行脱臭处理,所述甘油酯组合物含有选自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种和以质量计含有 3% 以上的甘油二酯,或者所述甘油酯组合物含有选自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种或以质量计含有 3% 以上的甘油二酯,其中,

在所述脱臭处理前、所述脱臭处理中和 / 或所述脱臭处理后,通过(1)的方法将所述甘油酯组合物暴露在酸性环境中,

(1)在 $100^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 使所述甘油酯组合物接触以质量计 0.01% $\sim$ 10% 的磷酸活化活性炭或以质量计 0.001% $\sim$ 0.7% 的无机酸。

2. 根据权利要求 1 所述的甘油酯组合物的制备方法,其特征在于,所述甘油酯组合物是精制油。

3. 根据权利要求 2 所述的甘油酯组合物的制备方法,其特征在于,所述无机酸是选自由硫酸、磷酸、硝酸和盐酸组成的组中的至少一种。

4. 一种减少甘油酯组合物中选自由缩水甘油的脂肪酸酯和 3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯组成的组中的至少一种或抑制其生成的方法,所述方法的特征在于,在 $100^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下对所述甘油酯组合物进行脱臭处理,所述甘油酯组合物含有选自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种和以质量计含有 3% 以上的甘油二酯、或者所述甘油酯组合物含有选自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种或以质量计含有 3% 以上的甘油二酯,其中,

在所述脱臭处理前、所述脱臭处理中和 / 或所述脱臭处理后,通过(1)的方法将所述甘油酯组合物暴露在酸性环境中,

(1)在 $100^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 使所述甘油酯组合物接触以质量计 0.01% $\sim$ 10% 的磷酸活化活性炭或以质量计 0.001% $\sim$ 0.7% 的无机酸。

甘油酯组合物的制备方法

[0001] 本申请是申请日为 2010 年 9 月 3 日、申请号为 201010277986.9、发明名称为“甘油酯组合物及其制备方法”的专利申请的分案申请，其全部内容结合于此作为参考

技术领域

[0002] 本发明涉及一种甘油酯组合物、甘油酯组合物的制备方法、减少甘油酯组合物中选自于由缩水甘油的脂肪酸酯和 3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯组成的组中的至少一种化合物的含量的方法、以及抑制选自于由缩水甘油的脂肪酸酯和 3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯组成的组中的至少一种化合物的生成的方法。

背景技术

[0003] 近年，为提高油脂的风味和稳定性做过各种尝试。油脂的风味和稳定性等品质的降低与各种因素有关，已披露了应对各种因素的方法。例如，作为抑制伴随热氧化分解物的生成的油炸用油脂劣化臭的尝试，专利文献 1 公开了一种使油脂中含有作为抗氧化剂的抗坏血酸等的方法。根据这种方法，通过将抗坏血酸等油脂难溶性有机酸以水溶液的状态加入油脂中，并在高温和高减压下进行脱水处理，能够使抗氧化剂含在油脂中，这样，即使长时间使用也难以产生加热劣化臭。

[0004] 然而，已知作为三元环醚的环氧乙烷结构化学性质不稳定且反应性高，会发生聚合等化学反应。并且，与卤素结合的 3-氯丙烷类也容易反应。在一部分甘油酯组合物中虽然是微量但却存在作为具有这样的环氧乙烷结构的环氧化物的一种的缩水甘油的脂肪酸酯，极可能引起聚合等化学变化。而且，可从缩水甘油的脂肪酸酯衍生出的 3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯也极可能引起同样的化学反应。由于聚合等而劣化的油脂在油炸时会产生泡沫和不愉快的气味，要尽量避免它的存在。

[0005] 但是，像专利文献 1 那样的添加抗氧化剂的方法无法减少油脂中已存在的缩水甘油的脂肪酸酯或 3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯。在其他现有方法中尚未报告减少油脂中的缩水甘油的脂肪酸酯或 3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯的具体方法，其研发一直受到期待。

[0006] 专利文献 1：国际公开第 01/096506 号。

发明内容

[0007] 本发明是鉴于上述问题而进行的，目的在于提供一种较少含有选自由缩水甘油的脂肪酸酯和 3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯组成的组中的至少一种化合物的甘油酯组合物、该甘油酯组合物的制备方法、减少甘油酯组合物中选自由缩水甘油的脂肪酸酯和 3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯组成的组中的至少一种化合物的含量的方法、以及抑制选自由缩水甘油的脂肪酸酯和 3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯组成的组中的至少一种化合物的生成的方法。

[0008] 本申请发明人为解决上述问题反复专研，发现通过在特定的温度下对甘油酯组

合物进行脱臭处理,或进一步暴露在酸性环境中,或在比通常温度低的低温条件下脱臭处理,或在规定范围的酸值内加热处理,能够减少甘油酯组合物中的缩水甘油的脂肪酸酯或 3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯,而且,通过同样的方法,可期待减少具有相同官能基的缩水甘油或 3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯,从而完成了本发明,其中,所述甘油酯组合物含有选自 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种,和/或以质量计含有 3% 以上的甘油二酯的。本发明具体如下。

[0009] (1) 一种甘油酯组合物的制备方法,其特征在于:在 100℃~240℃ 的温度条件下对甘油酯组合物进行脱臭处理,上述甘油酯组合物含有选自 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种和以质量计含有 3% 以上的甘油二酯,或者上述甘油酯组合物含有选自 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种或以质量计含有 3% 以上的甘油二酯。

[0010] (2) 根据(1)所述的甘油酯组合物的制备方法,其特征在于,上述甘油酯组合物含有选自缩水甘油的脂肪酸酯和 3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯组成的组中的至少一种。

[0011] (3) 根据(1)或(2)所述的甘油酯组合物的制备方法,其特征在于,上述甘油酯组合物是精制油。

[0012] (4) 根据(1)~(3)中任一项所述的甘油酯组合物的制备方法,其特征在于,上述甘油酯组合物的酸值为 2~30,在上述脱臭处理前,对上述甘油酯组合物进行加热处理。

[0013] (5) 根据(1)~(3)中任一项所述的甘油酯组合物的制备方法,其特征在于,在上述脱臭处理前,将上述甘油酯组合物暴露在酸性环境中。

[0014] (6) 根据(1)~(3)中任一项所述的甘油酯组合物的制备方法,其特征在于,在上述脱臭处理后,将上述甘油酯组合物暴露在酸性环境中。

[0015] (7) 根据(5)或(6)所述的甘油酯组合物的制备方法,其特征在于,上述暴露在酸性环境中是使上述甘油酯组合物接触酸性加工助剂。

[0016] (8) 根据(7)所述的甘油酯组合物的制备方法,其特征在于,上述酸性加工助剂是选自活性白土、酸性活性炭及无机酸组成的组中的至少一种。

[0017] (9) 根据(8)所述的甘油酯组合物的制备方法,其特征在于,上述无机酸是选自硫酸、磷酸、硝酸和盐酸组成的组中的至少一种。

[0018] (10) 根据(5)~(9)中任一项所述的甘油酯组合物的制备方法,其特征在于,上述暴露在酸性环境中是在 20℃~260℃ 下进行的。

[0019] (11) 一种根据(1)~(10)中任一项所述的制备方法得到的甘油酯组合物。

[0020] (12) 一种甘油酯组合物,其特征在于:以质量计含有 3% 以上的甘油二酯,且含有以 3-氯丙烷-1,2-二醇换算量计合计含量小于 10ppm 的选自 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种。

[0021] (13) 一种含有(11)或(12)所述的甘油酯组合物的食品。

[0022] (14) 一种减少甘油酯组合物中选自缩水甘油的脂肪酸酯和 3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯组成的组中的至少一种或抑制其生成的方法,上述方法的特征在于,在 100℃~240℃ 的温度条件下对上述甘油酯组合物进行脱臭处理,上述甘油酯组合物含有选

自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种和以质量计含有 3% 以上的甘油二酯、或者上述甘油酯组合物含有选自自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种或以质量计含有 3% 以上的甘油二酯。

[0023] (15)根据(14)所述的减少甘油酯组合物中选自由缩水甘油的脂肪酸酯和 3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯组成的组中的至少一种或抑制其生成的方法,上述方法的特征在于,将甘油酯组合物暴露在酸性环境中,在 100℃~240℃ 的温度条件下进行脱臭处理,上述甘油酯组合物含有选自自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种和以质量计含有 3% 以上的甘油二酯、或者上述甘油酯组合物含有选自自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种或以质量计含有 3% 以上的甘油二酯。

[0024] 根据本发明,可以得到较少含有选自自由缩水甘油的脂肪酸酯和 3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯组成的组中的至少一种化合物的甘油酯组合物。

具体实施方式

[0025] 以下,详细说明本发明的实施方式。在本发明中,甘油酯是脂肪酸以 1~3 个酯键结合在甘油上而形成的,除了油脂的主要成分甘油三酯(三脂酰甘油)外,它也应包括甘油二酯(二脂酰甘油)、甘油单酯(单脂酰甘油)。

[0026] 本发明的甘油酯组合物的制备方法的特征在于:在 100℃~240℃ 的温度条件下对甘油酯组合物进行脱臭处理,所述甘油酯组合物含有选自自由 3-氯丙烷-1,2-二醇(以下称为 3-MCPD)、3-氯丙烷-1,2-二醇的脂肪酸酯(以下称为 3-MCPD 脂肪酸酯)、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种,和/或以质量计含有 3% 以上的甘油二酯。即,在本发明的甘油酯组合物的制备方法中,对(A)含有选自自由 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种的甘油酯组合物;(B)以质量计含有 3% 以上的甘油二酯的甘油酯组合物;或(C)含有选自自由 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种且以质量计含有 3% 以上的甘油二酯的甘油酯组合物的任何一项甘油酯组合物在 100℃~240℃ 温度条件下进行脱臭处理。如果上述脱臭处理前的甘油酯组合物是以质量计含有 3% 以上的甘油二酯,则较优选甘油二酯的含量以质量计在 10%~98%,更优选以质量计在 60%~93%。这里,甘油酯组合物的甘油二酯含量可利用气相色谱法(AOCS Official Method Cd 11b-91)测定。

[0027] 并且如果上述脱臭处理前的甘油酯组合物是含有选自自由 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种,则利用后述方法以 3-MCPD 换算量计,甘油酯组合物中的 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯的合计含量优选 3ppm 以上,更优选 10ppm 以上,进一步优选 10ppm~200ppm,最优选 10ppm~100ppm。此外,本发明的甘油酯组合物的制备方法具有减少缩水甘油的脂肪酸酯和 3-MCPD 脂肪酸酯的效果,因此,如果上述甘油酯组合物中含有选自自由缩水甘油的脂肪酸酯和 3-MCPD 脂肪酸酯组成的组中的至少一种化合物就更加有效。

[0028] 并且,结构与缩水甘油的脂肪酸酯和 3-MCPD 脂肪酸酯类似的缩水甘油及 3-MCPD

虽然没有包含在通常的食用油脂中,但本发明的甘油酯组合物的制备方法也具有减少缩水甘油和 3-MCPD 的效果。

[0029] 在本发明中,作为缩水甘油、缩水甘油的脂肪酸酯、3-MCPD 及 3-MCPD 脂肪酸酯的含量测定方法,使用了以 3-MCPD 换算量计对上述物质进行测定的德国官方法(DGF Standard Methods C-III 18(09))。

[0030] 具体是,采集油脂样品并添加内标物,而后在其中加入甲醇钠的甲醇溶液,使之在室温下反应,进行酯的皂化分解。然后,加入并混合含微量醋酸的食盐水和己烷后,再除去己烷。此时,3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油、缩水甘油的脂肪酸酯全部被转换为 3-MCPD。之后,用苯硼酸衍生,用己烷提取,使用气相色谱质量分析装置测定。接着,使用气相色谱质量分析装置测定得到的色谱图比较内标和 3-MCPD 的离子强度,这样,就可通过游离 3-MCPD 换算而算出油脂中的缩水甘油、缩水甘油的脂肪酸酯、3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯的总量。

[0031] 这样,在上述德国官方法测定样品的调制方法中,3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油、缩水甘油的脂肪酸酯全部被转换为 3-MCPD。因此,利用德国官方法测出的值就成了 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油、缩水甘油的脂肪酸酯的合计含量的 3-MCPD 换算值。另外,因被测定物是植物油等甘油酯组合物,可推断上述用德国官方法测定的物质是缩水甘油的脂肪酸酯及 3-MCPD 脂肪酸酯。

[0032] 本发明的甘油酯组合物的制备方法的特征在于将上述(1)~(3)中任一项的甘油酯组合物在比通常的油脂制备方法所使用的脱臭温度 240℃~260℃低的 100℃~240℃的温度条件下进行脱臭处理,温度优选为 100℃~235℃,更优选为 160℃~225℃,最优选为 200℃~215℃。另外,从制备风味也良好的甘油酯组合物的方面出发,本发明的甘油酯组合物的制备方法优选经 240℃~260℃的水蒸气蒸馏处理(通常的脱臭处理)后,在 100℃~240℃的温度条件进行脱臭处理。对脱臭温度以外的条件没有特别限制,但是,优选减压或吹入水蒸气,更优选在减压下吹入水蒸气。而且,优选脱臭时间在 15~150 分钟,更优选在 40~100 分钟。

[0033] 在本发明的甘油酯组合物的制备方法中,上述甘油酯组合物也可以使用精制油。通过使用精制油,可制备风味更佳的甘油酯组合物。对于精制油,例如可使用按常规方法精制的菜籽油、大豆油、米油、红花油、葡萄籽油、葵花油、小麦胚芽油、玉米油、棉籽油、芝麻油、花生油、亚麻油、紫苏油、橄榄油、棕榈油和椰子油等植物油;上述植物油两种以上混合而成的调和油;或由上述植物油分提出来的棕榈液油、棕榈硬脂、棕榈超级液油和棕榈中间馏出物等分提食用油;上述植物油的氢化油和酯交换油等;以及中链脂肪酸甘油三酯这种直接由酯化反应制备出来的食用油。植物油的精制方法有化学精制(chemical refining)和物理精制(physical refining),使用其中任何一种精制方法都可以。前者的化学精制在植物油的精制中是通常采用的方法,从原料植物中压榨、提取后的原油经过脱胶处理、脱酸处理、脱色处理、脱蜡处理和脱臭处理等而被精制,成为精制油。而后的物理精制是棕榈油和椰子油等的精制上经常使用的方法,从原料棕榈和椰子等压榨的原油经过脱胶处理、脱色处理、脱酸、脱臭处理而被精制,成为精制油。

[0034] 在本发明的甘油酯组合物的制备方法中,优选在将酸值为 2~30 的上述甘油酯组合物进行上述脱臭处理前进行加热处理。酸值为 2~30 的上述甘油酯组合物可使用原来

酸值就高的甘油酯组合物和加酸调整酸值后的甘油酯组合物,优选使用酸值为 2 ~ 15 的上述甘油酯组合物。另外,在调整酸值时使用的酸优选是游离脂肪酸。这里所谓的游离脂肪酸是指游离脂肪酸及其盐。对于游离脂肪酸没有特别限制,但是,优选使用碳数 12 ~ 22 的脂肪酸,例如可以列举棕榈酸、油酸、亚油酸、硬脂酸和亚麻酸等。

[0035] 加热处理时的温度优选 100 °C ~ 260 °C,更优选 160 °C ~ 245 °C,进一步优选 200 °C ~ 225 °C。在本发明的甘油酯组合物的制备方法中,所谓加热处理,只要进行加热即可,并无其他特别的限制,但具体而言,可列举出简单加热、减压下加热、边吹入水蒸气边加热以及在减压下边吹入水蒸气边加热等加热方法。对于温度以外的条件并无特别限制,但优选减压或吹入水蒸气,更优选减压下吹入水蒸气。并且,对于加热处理的时间并无特别限制,但优选 40 ~ 100 分钟。

[0036] 在本发明的甘油酯组合物的制备方法中,也可以在上述脱臭处理前或者上述脱臭处理后,将上述甘油酯组合物暴露在酸性环境中。从风味这一点出发,优选在脱臭处理前暴露在酸性环境中,而如果在脱臭处理后暴露在酸性环境中,则减少缩水甘油的脂肪酸酯、3-氯丙烷-1,2-二醇上效果高。在本发明的甘油酯组合物的制备方法中,对于将上述甘油酯组合物暴露在酸性环境的方法并无特别限制,例如可列举使上述甘油酯组合物接触酸性的加工助剂的方法和在上述甘油酯组合物中加入碳数为 1 ~ 22 的有机酸的方法等,也可并用上述方法的二种以上。

[0037] 并且,暴露在酸性环境中优选在 20 °C ~ 260 °C 下进行。如果是使之接触酸性的加工助剂的方法,则更加优选在 20 °C ~ 200 °C 进行,最优选在 100 °C ~ 180 °C。如果采用加入碳数为 1 ~ 22 的有机酸的方法,则更加优选在 100 °C ~ 260 °C 进行,最优选在 180 °C ~ 260 °C 进行。

[0038] 在使上述甘油酯组合物接触酸性的加工助剂的方法中,对于酸性的加工助剂并无特别限制,例如可列举:呈酸性的加工助剂、水溶液呈酸性的加工助剂、内含酸性气体的加工助剂和酸残留的加工助剂等。具体可列举白土、活性炭、硅胶、离子交换树脂、助滤剂、沸石、纤维、催化剂、酶、将上述助剂进行酸处理后的助剂以及无机酸等,这些助剂既可单独使用也可合用。本发明中所谓的白土是指以蒙脱石为主的粘土。对白土并无特别限制,包括酸性白土或作为被施以活性化处理的酸性白土的活性白土的任何一种。本发明中所谓的活性炭原料可使用例如焦炭、人造石墨、木炭、骨炭、玻璃碳、碳纤维、炭黑和丝绸等。特别优选木材、种皮、谷物残渣、树皮和椰子柄等来源于植物的活性炭原料,最优选木材。活性炭原料的活化方法已知有水蒸气活化、气体活化和化学活化等多种方法,用其中任何一种活化法活化的原料都适于使用。上述活化法中优选化学活化。在化学活化法中,更优选用氯化锌、磷酸和氯化钙等活化,最优选用磷酸活化。并且,即使是碱活化的活性炭原料,若之后处理为呈酸性也适于使用。本发明中所谓的助滤剂可使用硅藻土、纤维素和珠光体等。纤维可使用化学纤维、植物纤维和动物纤维等。在这些加工助剂中,本发明的酸性加工助剂优选酸性白土或酸性活性炭,更加优选合用酸性白土和酸性活性炭。加工助剂的添加量并无特别限制,但如果是无机酸以外的加工助剂,优选以质量计相对于甘油酯组合物为 0.01% ~ 10%,更优选为 1% ~ 7%。无机酸以外的加工助剂一般是固体,优选使之接触后过滤去除。

[0039] 在使用无机酸作为酸性加工助剂的方法中,对无机酸的种类并无特别限制,例如可列举硫酸、磷酸、硝酸和盐酸等,可将上述酸单独使用或混合使用。在上述无机酸中,硫

酸、磷酸、硝酸及盐酸从容易得到这一点考虑是优选的。并且,优选向上述甘油酯组合物添加无机酸来使用,但因添加量少,所以从控制添加量方面出发,优选将无机酸以水溶液来添加。优选在刚刚完成脱臭处理后且上述甘油酯组合物的温度达 100℃ 以上时向上述甘油酯组合物添加无机酸的水溶液,更优选在 100℃ ~ 200℃。无机酸的添加量并无特别限制,优选以质量计相对于甘油酯组合物为 0.001% ~ 0.7%,更加优选为 0.001% ~ 0.05%。将无机酸添加并接触之后,优选通过水洗等去除无机酸。

[0040] 在把碳数 1 ~ 22 的有机酸加入上述甘油酯组合物的方法中,对有机酸并无特别限制,例如可列举枸橼酸、醋酸、苹果酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、廿二酸、油酸、亚油酸和亚麻酸等,可将上述酸单独或混合使用。在上述酸中,从在油脂中溶解性良好这一点出发,优选月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、廿二酸、油酸、亚油酸和亚麻酸等脂肪酸。并且,从提高分散性的方面出发,优选以水溶液的状态添加枸橼酸和苹果酸等结晶形式的水溶性有机酸。优选在脱臭处理刚结束后向上述甘油酯组合物添加有机酸水溶液。上述甘油酯组合物的温度优选在 100℃ 以上,更加优选为 100℃ ~ 260℃,最优选为 180℃ ~ 260℃。对有机酸添加量并无特别限制,优选以质量计相对于甘油酯组合物达 10ppm ~ 20%,更加优选添加至甘油酯组合物的酸值达 2 ~ 30。并且,在暴露在酸性环境后,优选对碳数 1 ~ 4 的有机酸采用过滤或水洗除去,对碳数 5 以上的有机酸采用蒸馏等手段除去。

[0041] 本发明的甘油酯组合物的特征在于是通过上述本发明的甘油酯组合物的制备方法得到的。利用本发明的甘油酯组合物可减少缩水甘油的脂肪酸酯、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油、3-MCPD,或可抑制缩水甘油的脂肪酸酯及 3-MCPD 脂肪酸酯的生成,所以,可期待在用所得到的甘油酯组合物油炸时不易产生泡沫且风味不易变差。

[0042] 本发明的甘油酯组合物的特征在于:以质量计含有 3% 以上的甘油二酯,且以 3-MCPD 换算量计,选自由 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种的合计含量不超过 10ppm。本发明的甘油酯组合物尽管含有一定量以上的甘油二酯,但因含缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯较少,所以可期待油炸时不易产生泡沫且风味不易变差。另外,优选甘油二酯的含量以质量计在 60% ~ 98%,且以 3-MCPD 换算量计,选自由 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种的合计含量小于 3ppm。

[0043] 本发明的食品的特征在于包括上述本发明的甘油酯组合物。由于用作原料使用的甘油酯组合物中的缩水甘油的脂肪酸酯和 3-MCPD 脂肪酸酯较少,所以利用本发明的食品可预待油炸时不易产生泡沫且风味不易变差。作为食品来说所有可能含有油脂的食品都可能成为对象。例如调味油、蛋黄酱、巧克力、调味汁、人造黄油、食用涂脂和奶油等。

[0044] 本发明的方法是减少甘油酯组合物中选自由缩水甘油的脂肪酸酯和 3-MCPD 脂肪酸酯组成的组中的至少一种化合物的含量或抑制其生成的方法。该方法是通过将甘油酯组合物在 100℃ ~ 240℃ 温度条件下进行脱臭处理,从而减少甘油酯组合物中的缩水甘油的脂肪酸酯 / 或 3-MCPD 的脂肪酸酯的含量或是抑制其生成,其中,所述甘油酯组合物含有选自由 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯组成的组中的至少一种,和 / 或以质量计含有 3% 以上的甘油二酯的甘油酯组合物。脱臭处理的条件与上述甘油酯组合物的制备方法相同。另外,通过将上述甘油酯组合物暴露在酸性环境中,进一步在 100℃ ~ 240℃ 温度条件下脱臭处理,可进一步减少选自由缩水甘油的脂肪酸酯和 3-MCPD

脂肪酸酯组成的组中的至少一种化合物或进一步抑制其生成。

[0045] [实施例]

[0046] 下面更详细地说明本发明的实施例,本发明不受这些记载的任何限制。

[0047] 对减少甘油酯组合中含有的 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯的可能性进行了研讨。

[0048] < 酸性环境下的暴露条件的研究 >

[0049] [原料甘油酯组合 1]

[0050] 在利用常规方法精制的大豆·菜籽混合精制油(大豆脱色油和菜籽脱色油的混合油)1600g 中添加 0.256g 缩水甘油的脂肪酸酯(缩水甘油硬脂酸酯,东京化成工业株式会社制)和 0.192g 的 3-MCPD 脂肪酸酯(1-硬脂酰基-3-氯丙烷二醇,和光纯药工业株式会社制),混合后得到原料甘油酯组合 1 (以 3-MCPD 换算量计为 85.35ppm)。

[0051] [比较例 1]

[0052] 将原料甘油酯组合 1 在减压下 110℃ 搅拌 20 分钟,得到比较例 1 的甘油酯组合 物。

[0053] [实施例 1]

[0054] 以质量计在原料甘油酯组合 1 中添加相对于该原料甘油酯组合 1 的量的 5% 的活性炭(磷酸活化活性炭:CA1,日本 NORIT 株式会社制),在减压下 110℃ 搅拌 20 分钟后,过滤去除活性炭,得到实施例 1 的甘油酯组合 物。

[0055] [实施例 2]

[0056] 除了以质量计用 5% 的活性白土(硫酸处理白土:水泽化学工业株式会社制)来代替 5% 的活性炭以外,用与实施例 1 同样的方法得到实施例 2 的甘油酯组合 物。

[0057] [实施例 3]

[0058] 以质量计在原料甘油酯组合 1 中添加相对于该原料甘油酯组合 1 的量的 5% 的活性白土(硫酸处理白土:水泽化学工业株式会社制),在减压下常温(28℃)搅拌 20 分钟后,过滤去除活性白土,得到实施例 3 的甘油酯组合 物。

[0059] [原料甘油酯组合 2]

[0060] 将原料甘油酯组合 1 和大豆脱色油以重量比 83:17 混合,得到原料甘油酯组合 物 2 (以 3-MCPD 换算量计为 14.30ppm)。

[0061] [实施例 4]

[0062] 以质量计在原料甘油酯组合 2 中添加相对于该原料甘油酯组合 2 的量的 5% 的活性炭(磷酸活化活性炭:CA1,日本 NORIT 株式会社制),减压下在 110℃ 搅拌 20 分钟后,过滤去除活性炭,得到实施例 4 的甘油酯组合 物。

[0063] [实施例 5]

[0064] 除了以质量计用 5% 的活性白土(硫酸处理白土:水泽化学工业株式会社制)来代替 5% 的活性炭以外,用与实施例 4 同样的方法得到实施例 5 的甘油酯组合 物。

[0065] [原料甘油酯组合 3]

[0066] 将原料甘油酯组合 1 和大豆脱色油以重量比 86:14 混合,得到原料甘油酯组合 物 3 (以 3-MCPD 换算量计为 11.65ppm)。

[0067] [实施例 6]

[0068] 以质量计在原料甘油酯组合物 3 中添加相对于该原料甘油酯组合物 3 的量的 5% 的活性炭(磷酸活化活性炭 :CA1, 日本 NORIT 株式会社制), 减压下在 110℃ 搅拌 20 分钟后, 过滤去除活性炭, 得到实施例 6 的甘油酯组合物。

[0069] [实施例 7]

[0070] 除了以质量计用 5% 的活性白土(硫酸处理白土 :水泽化学工业株式会社制) 来代替 5% 的活性炭以外, 用与实施例 6 同样的方法得到实施例 7 的甘油酯组合物。

[0071] (定量法)

[0072] 甘油酯组合物中的 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯的定量根据德国官方法(DGF Standard Methods C-III 18(09))进行。在该方法中, 由于在调制测定样品时缩水甘油的脂肪酸酯及 3-MCPD 脂肪酸酯转换为 3-MCPD, 所以 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯全部作为游离 3-MCPD 来测定。

[0073] 在原料甘油酯组合物 1~3、实施例 1~7 以及比较例 1 的样品 100mg 中加入 50 μ L 的内标物(3-MCPD-d5 20 μ g/mL 溶液)后, 在其中加入 1mL 的甲醇钠溶液(0.5mol/L 甲醇), 使之在室温下反应, 进行酯的皂化分解。随后, 加入 3mL 含微量醋酸的食盐水(20%), 混合之后, 去除己烷。接着, 加入并混合含微量醋酸的 3mL 食盐水(20%) 和 3mL 己烷后, 再除去己烷。此时, 缩水甘油转换为 3-MCPD, 缩水甘油的脂肪酸酯在酯键断开的同时转换为 3-MCPD。然后, 利用 250 μ L 的苯硼酸水溶液(25%) 衍生, 用 2mL 己烷提取, 用气相色谱质量分析装置测定。

[0074] 利用上述气相色谱质量分析装置的测定得到的色谱图, 比较作为内标的 3-MCPD-d5 和 3-MCPD 的离子强度, 再通过换算成游离 3-MCPD 而算出甘油酯组合物中的缩水甘油、缩水甘油的脂肪酸酯、3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯的总量。

[0075] (GC-MS 分析条件)

[0076] 分析装置 :Agilent Technology 公司制, 机型 6890GC

[0077] 圆柱 :Restek 公司制, 产品名 Rtx - 5MS (长 30m、直径 0.25mm)

[0078] 柱温 :60℃ (1 分) ~ 190℃ (升温速度 6℃ / 分) ~ 280℃ (升温速度 20℃ / 分)

[0079] 检测器 :MS (EI, SIM 模式)

[0080] 非分流式 :注入 1 μ L

[0081] 载气 :He

[0082] 表 1

[0083]

	处理条件	3-MCPD换算量 (ppm)
原料甘油酯组合物1	—	85.35
比较例1	未添加加工助剂 110℃, 20分	76.80
实施例1	磷酸活化活性炭 110℃, 20分, 以质量计5%	0.98
实施例2	硫酸处理白土 110℃, 20分, 以质量计5%	0.80
实施例3	硫酸处理白土 常温, 20分, 以质量计5%	25.65
原料甘油酯组合物2	—	14.30
实施例4	磷酸活化活性炭 110℃, 20分, 以质量计5%	6.10
实施例5	硫酸处理白土 110℃, 20分, 以质量计5%	6.05

[0084]

原料甘油酯组合物3	—	11.65
实施例6	磷酸活化活性炭 110℃, 20分, 以质量计5%	0.90
实施例7	硫酸处理白土 110℃, 20分, 以质量计5%	0.75

[0085] 证明了通过使用无机酸活化的活性炭和硫酸处理的白土进行处理, 甘油酯组合物中的 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯的总量(3-MCPD 换算量)显著降低(表 1: 实施例 1 ~ 7、原料甘油酯组合物 1 ~ 3、比较例 1)。另外, 考虑到在甘油酯组合物中添加的缩水甘油的脂肪酸酯及 3-MCPD 的量, 缩水甘油的脂肪酸酯及 3-MCPD 的减少是很明显的。

[0086] [原料甘油酯组合物 4]

[0087] 在利用常规方法精制的大豆·菜籽混合油(大豆脱色油和菜籽脱色油的混合油) 160g 中添加 20.8mg 的缩水甘油的脂肪酸酯(缩水甘油硬脂酸酯, 东京化成工业株式会社制)和 16.0mg 的 3-MCPD 脂肪酸酯(1-硬脂酰基-3-氯丙烷二醇, 和光纯药工业株式会社制), 混合后得到原料甘油酯组合物 4 (以 3-MCPD 换算量计为 70.61ppm)。

[0088] < 酸处理的研究 >

[0089] [实施例 8]

[0090] 对于原料甘油酯组合物 4, 以质量计添加相对于其 0.025% 的硫酸, 在常压下 150℃ 搅拌 10 分钟, 得到实施例 8 的甘油酯组合物。

[0091] 表 2

[0092]

	处理条件	3-MCPD换算量 (ppm)
原料甘油酯组合物4	—	70.61
实施例8	添加硫酸 (以质量计0.025%)	11.35

[0093]

	150℃, 10分	
--	-----------	--

[0094] 已证明利用硫酸进行酸处理的甘油酯组合物其 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯的总量 (3-MCPD 换算量) 显著减少 (表 2 : 实施例 8)。另外, 考虑到在甘油酯组合物中添加的缩水甘油的脂肪酸酯及 3-MCPD 脂肪酸酯的量, 两者的降低是很明显的。

[0095] < 脱臭条件的研究 >

[0096] [实施例 9]

[0097] 对原料甘油酯组合物 1 的甘油酯组合物一边吹入水蒸气 (合计量 : 以质量计相对于甘油酯组合物量的 3%) 一边在减压下 (4torr) 210℃ 脱臭 90 分钟, 得到实施例 9 的甘油酯组合物。

[0098] 表 3

[0099]

	处理条件	3-MCPD换算量 (ppm)
原料甘油酯组合物1	—	85.35
实施例9	脱臭 210℃	54.15

[0100] 根据上述记载的定量法算出 3-MCPD 换算量。证明通过在低温下进行脱臭处理减少了 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯的总量 (表 3 : 实施例 9)。

[0101] < 脱臭条件和酸值及加热处理条件的研究 >

[0102] 调制含有大量甘油二酯的甘油酯组合物, 通过用活性白土处理, 即可调制出 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯的合计含量减少的样品。然后, 研究了加热处理的温度 and 有无添加游离脂肪酸对 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯的生成抑制产生的影响。

[0103] [原料甘油酯组合物 5]

[0104] 用脂肪酶对按常规方法精制的大豆脱色油和菜籽脱色油的混合油进行部分水解并进行分子蒸馏。进一步向在 250℃ 下脱臭 1.5 小时的甘油酯组合物加入以质量计 5% 的活性白土 (V2F, 硫酸处理白土, 水泽化学工业株式会社制), 在减压下 110℃ 搅拌 20 分钟后, 过滤除去活性白土, 得到原料甘油酯组合物 5 (甘油酯组成是以重量计单甘酯 0.6%、甘油二酯 88.7% 以及甘油三酯 10.7%, 以 3-MCPD 换算量计为 0.76ppm)。

[0105] [实施例 10]

[0106] 将甘油酯组合物 5 (甘油酯组合物的酸值 : 0.2) 在常压下 220℃ 处理 90 分钟, 得到实施例 10 的甘油酯组合物。

[0107] [实施例 11]

[0108] 除了为使甘油酯组合物的酸值达 5.8 而添加棕榈酸之外,采用与实施例 10 同样的方法得到实施例 11 的甘油酯组合物。

[0109] [实施例 12]

[0110] 除了为使甘油酯组合物的酸值达 10.9 而添加棕榈酸之外,采用与实施例 10 同样的方法得到实施例 12 的甘油酯组合物。

[0111] [实施例 13]

[0112] 除了使温度达 230℃ 以外,采用与实施例 10 同样的方法得到实施例 13 的甘油酯组合物。

[0113] [实施例 14]

[0114] 除了使温度达 230℃ 以外,采用与实施例 11 同样的方法得到实施例 14 的甘油酯组合物。

[0115] [实施例 15]

[0116] 除了使温度达 230℃ 以外,采用与实施例 12 同样的方法得到实施例 15 的甘油酯组合物。

[0117] [比较例 2]

[0118] 除了使温度达 240℃ 以外,采用与实施例 10 同样的方法得到比较例 2 的甘油酯组合物。

[0119] [实施例 16]

[0120] 除了使温度达 240℃ 以外,采用与实施例 11 同样的方法得到实施例 16 的甘油酯组合物。

[0121] [实施例 17]

[0122] 除了使温度达 240℃ 以外,采用与实施例 12 同样的方法得到实施例 17 的甘油酯组合物。

[0123] 表 4

[0124]

	处理条件	3-MCPD 换算量 (PPM)
原料甘油酯组合物5	硫酸处理白土 (以质量计5%), 110℃, 20分	0.76
实施例10	硫酸处理白土 (以质量计5%), 110℃, 20分	30.80
	未添加棕榈酸, 酸值: 0.2 220℃, 90分, 常压	
实施例11	硫酸处理白土 (以质量计5%), 110℃, 20分	4.50
	添加棕榈酸, 酸值: 5.8 220℃, 90分, 常压	

[0125]

实施例12	硫酸处理白土（以质量计5%），110℃，20分	2.78
	添加棕榈酸，酸值：10.9 220℃，90分，常压	
实施例13	硫酸处理白土（以质量计5%），110℃，20分	56.01
	未添加棕榈酸，酸值：0.2 230℃，90分，常压	
实施例14	硫酸处理白土（以质量计5%），110℃，20分	7.01
	添加棕榈酸，酸值：5.8 230℃，90分，常压	
实施例15	硫酸处理白土（以质量计5%），110℃，20分	3.91
	添加棕榈酸，酸值：10.9 230℃，90分，常压	
比较例2	硫酸处理白土（以质量计5%），110℃，20分	87.31
	未添加棕榈酸，酸值：0.2 240℃，90分，常压	
实施例16	硫酸处理白土（以质量计5%），110℃，20分	11.02
	添加棕榈酸，酸值：5.8 240℃，90分，常压	
实施例17	硫酸处理白土（以质量计5%），110℃，20分	6.03
	添加棕榈酸，酸值：10.9 240℃，90分，常压	

[0126] 根据上述记载的定量法算出 3-MCPD 换算量。在加热处理中温度越低越能抑制 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯的总量（3-MCPD 换算量）（表 3：原料甘油酯组合物 5、实施例 10～17、比较例 2）。在进行脱臭处理这样的高温处理时，为使酸值达到 5.8 或 10.9 而添加棕榈酸，证明了这样一来随着高温，3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、缩水甘油及缩水甘油的脂肪酸酯的生成受到显著抑制（表 3：实施例 10～12、实施例 13～15、比较例 2 及实施例 16～17）。

[0127] [原料甘油酯组合物 6]

[0128] 用脂肪酶对按常规方法提取的米油进行部分水解，脱酸后，以质量计对该脱酸的米油添加 2% 的活性白土（V2F，硫酸处理白土，水泽化学工业株式会社制），在减压下 105℃ 搅拌 20 分钟后，过滤去除活性白土，得到脱色的米油。接着，对该脱色的米油一边吹入水蒸气（以质量计对油 3%）一边在减压下（4torr）240℃ 脱臭 90 分钟，得到精制油（原料甘油酯组合物 6）。另外，利用气相色谱法（AOCS Official Method Cd 11b-91）测定原料甘油酯组合物 6 中的甘油二酯含量是以质量计 7%。

[0129] [参考例 1]

[0130] 以质量计对原料甘油酯组合物 6 添加 0.1% 的活性白土（V2F，硫酸处理白土，水泽化学工业株式会社制），在减压下 110℃ 搅拌 20 分钟后，过滤去除活性白土，得到再脱色油（参考例 1 的甘油酯组合物）。

[0131] [实施例 18]

[0132] 以质量计对原料甘油酯组合物 6 添加 0.5% 的活性白土(V2F, 硫酸处理白土, 水泽化学工业株式会社制), 在减压下 110℃搅拌 20 分钟后, 过滤去除活性白土, 得到再脱色油。接着, 对该再脱色油一边吹入水蒸气(以质量计对油 3%)一边在减压下(4torr) 240℃脱臭 90 分钟, 得到实施例 18 的甘油酯组合物。

[0133] [实施例 19]

[0134] 以质量计对原料甘油酯组合物 6 添加 0.5% 的活性白土(V2F, 硫酸处理白土, 水泽化学工业株式会社制), 在减压下 110℃搅拌 20 分钟后, 过滤去除活性白土, 得到再脱色油。接着, 对该再脱色油一边吹入水蒸气(以质量计对油 3%)一边在减压下(4torr) 230℃脱臭 90 分钟, 得到实施例 19 的甘油酯组合物。

[0135] [实施例 20]

[0136] 以质量计对原料甘油酯组合物 6 添加 1% 的活性白土(V2F, 硫酸处理白土, 水泽化学工业株式会社制), 在减压下 110℃搅拌 20 分钟后, 过滤去除活性白土, 得到再脱色油。接着, 对该再脱色油一边吹入水蒸气(以质量计对油 3%)一边在减压下(4torr) 220℃脱臭 90 分钟, 得到实施例 20 的甘油酯组合物。

[0137] [实施例 21]

[0138] 以质量计对原料甘油酯组合物 6 添加 1% 的活性白土(V2F, 硫酸处理白土, 水泽化学工业株式会社制), 在减压下 110℃搅拌 20 分钟后, 过滤去除活性白土, 得到再脱色油。接着, 对该再脱色油一边吹入水蒸气(以质量计对油 3%)一边在减压下(4torr) 200℃脱臭 90 分钟, 得到实施例 21 的甘油酯组合物。

[0139] 表 5

[0140]

	参考例1	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21
原料甘油酯组合物	原料甘油酯组合物6 (甘油二酯含量: 以质量计7%)				
原料甘油酯组合物3-MCPD换算量 (ppm)	3.6				
再脱色时的活性白土量 (以质量计%)	0.1	0.5		1	
再脱色油的3-MCPD换算量 (ppm)	0.8	0.6		1.8	
再脱臭时的脱臭温度 (℃)	—	240	230	220	200
再脱臭油的3-MCPD换算量 (ppm)	—	1.9	1.4	1.3	0.9

[0141] ※ 参考例 1 风味略差, 实施例 18 ~ 21 风味良好。

[0142] 根据上述记载的定量法算出 3-MCPD 换算量。已证明实施例 18 ~ 21 可减小精制油中的 3-MCPD 换算量, 还可精制出风味良好的食用油。此外, 再脱臭温度越低, 减小 3-MCPD 换算量的效果越好, 以质量计再脱色时的活性白土量如果是 0.5%, 则减小 3-MCPD 换算量的

效果显著。

[0143] [原料甘油酯组合物 7]

[0144] 将以质量计 85% 的菜籽脱色油(日清奥利友株式会社制)和 15% 的甘油酯组合物 5 混合,对得到的混合油一边吹入水蒸气(以质量计对油 3%)一边在减压下(4torr) 240℃脱臭 90 分钟,得到精制油(原料甘油酯组合物 7)。用气相色谱法(AOCS Official Method CD 11b — 91)测定原料甘油酯组合物 7 中的甘油二酯含量以质量计是 13.3%。

[0145] [参考例 2]

[0146] 以质量计对原料甘油酯组合物 7 添加 0.1% 的活性白土(V2F,硫酸处理白土,水泽化学工业株式会社制),在减压下 110℃搅拌 20 分钟后,过滤去除活性白土,得到再脱色油(参考例 2 的甘油酯组合物)。

[0147] [实施例 22]

[0148] 以质量计对原料甘油酯组合物 7 添加 0.5% 的活性白土(V2F,硫酸处理白土,水泽化学工业株式会社制),在减压下 110℃搅拌 20 分钟后,过滤去除活性白土,得到再脱色油。接着,对该再脱色油一边吹入水蒸气(以质量计对油 3%)一边在减压下(4torr) 240℃脱臭 90 分钟,得到实施例 22 的甘油酯组合物。

[0149] [实施例 23]

[0150] 以质量计对原料甘油酯组合物 7 添加 0.5% 的活性白土(V2F,硫酸处理白土,水泽化学工业株式会社制),在减压下 110℃搅拌 20 分钟后,过滤去除活性白土,得到再脱色油。接着,对该再脱色油一边吹入水蒸气(以质量计对油 3%)一边在减压下(4torr) 230℃脱臭 90 分钟,得到实施例 23 的甘油酯组合物。

[0151] [实施例 24]

[0152] 以质量计对原料甘油酯组合物 7 添加 1% 的活性白土(V2F,硫酸处理白土,水泽化学工业株式会社制),在减压下 110℃搅拌 20 分钟后,过滤去除活性白土,得到再脱色油。接着,对该再脱色油一边吹入水蒸气(以质量计对油 3%)一边在减压下(4torr) 220℃脱臭 90 分钟,得到实施例 24 的甘油酯组合物。

[0153] [实施例 25]

[0154] 以质量计对原料甘油酯组合物 7 添加 1% 的活性白土(V2F,硫酸处理白土,水泽化学工业株式会社制),在减压下 110℃搅拌 20 分钟后,过滤去除活性白土,得到再脱色油。接着,对该再脱色油一边吹入水蒸气(以质量计对油 3%)一边在减压下(4torr) 200℃脱臭 90 分钟,得到实施例 25 的甘油酯组合物。

[0155] 表 6

[0156]

	参考例2	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25
原料甘油酯组合物	原料甘油酯组合物7 (甘油二酯含量: 以质量计13.3%)				
原料甘油酯组合物3-MCPD换算量 (ppm)	7.3				
再脱色时的活性白土量 (以质量计%)	0.1	0.5		1	
再脱色油的3-MCPD换算量 (ppm)	1.4	0.3		0.5	
再脱臭时的脱臭温度 (°C)	—	240	230	220	200
再脱臭油的3-MCPD换算量 (ppm)	—	3.9	3.1	1.9	0.8

[0157] ※ 参考例 2 风味略差, 实施例 22 ~ 25 风味良好。

[0158] 根据上述记载的定量法算出 3-MCPD 换算量。已证明实施例 22 ~ 25 可减小精制油中的 3-MCPD 换算量, 还可精制出风味良好的食用油。此外, 再脱臭温度越低, 减小 3-MCPD 换算量的效果越好, 再脱色时的活性白土量如果以质量计是 0.5%, 则减小 3-MCPD 换算量的效果显著。