

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-501851

(P2015-501851A)

(43) 公表日 平成27年1月19日(2015.1.19)

(51) Int.Cl.

**C 11 B** 3/16 (2006.01)  
**A 23 D** 9/02 (2006.01)

F 1

C 11 B 3/16  
A 23 D 9/02

テーマコード(参考)

4 B 02 6  
4 H 05 9

## 審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2014-540451 (P2014-540451)  
(86) (22) 出願日 平成24年11月8日 (2012.11.8)  
(85) 翻訳文提出日 平成26年7月9日 (2014.7.9)  
(86) 國際出願番号 PCT/EP2012/072103  
(87) 國際公開番号 WO2013/068443  
(87) 國際公開日 平成25年5月16日 (2013.5.16)  
(31) 優先権主張番号 61/557,577  
(32) 優先日 平成23年11月9日 (2011.11.9)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 514116936  
エボニック メンブレイン イクストラクション テクノロジー リミテッド  
E v o n i k M e m b r a n e E x t r a c t i o n T e c h n o l o g y L t d.  
イギリス国 グレーター・ロンドン ウェンブリー ローズモント ロード ウォーフサイド ユニット 8  
U n i t 8, W h a r f s i d e,  
R o s e m o n t R o a d, W e m b l e y, G r e a t e r L o n d o n H A O 4 P E, U n i t e d K i n g d o m

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非海産脂肪酸油混合物から少なくとも1種の不純物を低下させる及び少なくとも1種の天然成分を含んでなる濃縮物を製造するための膜に基づく方法及びそれから生じる組成物

## (57) 【要約】

当該開示は一般に、非海産脂肪酸油混合物から、少なくとも1つの選択膜を用いて、不純物を低下させる及び天然成分を分離する方法及びそれらの組成物に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

非海産脂肪酸油混合物から、少なくとも 1 種の不純物を低下させる及び / 又は少なくとも 1 種の不純物を含んでなる濃縮物を製造する方法であって、該不純物はこの場合に天然成分であり、該方法は、以下の工程：

- (a) 該非海産脂肪酸油混合物を有機溶剤と混合して、溶液を形成する工程；
- (b) 該溶液が、少なくとも 1 つの選択膜を通過する工程、その際に形成される保持液が、油分を含んでなり、かつ形成される透過液が、少なくとも 1 種の不純物成分を含んでなり；かつ
- (c) 該保持液から該有機溶剤を除去して、精製非海産油を形成する工程

10

を含んでなり、

該精製非海産油中の少なくとも 1 種の該不純物が、該非海産脂肪酸油混合物と比較して低下され、

該非海産脂肪酸油混合物が、トリグリセリド油、リン脂質油及びそれらのいずれかの組合せから選択される非海産油を含んでなり；かつ

使用される膜が、該不純物の該膜阻止率  $R_{Imp}$  よりも大きい、標的化合物であるトリグリセリド油、リン脂質油及び / 又はそれらの混合物の阻止率  $R_{TG}$  により特徴づけられている、

前記方法。

20

## 【請求項 2】

該溶液が、少なくとも 1 つの該選択膜を通過する工程が、ダイアフィルトレーション又はクロスフロー / タンジェンシャルフローろ過、好ましくは約 0 . 1 m / s ~ 約 5 m / s にわたる線速度で、特に好ましくは約 0 . 5 m / s ~ 約 3 m / s で、又はダイアフィルトレーションとクロスフローろ過との組合せを含んでなり、

及び / 又は

該方法が、約 - 10 ~ 約 60 、好ましくは約 25 ~ 約 50 にわたる温度で実施され、

及び / 又は

該溶液が、少なくとも 1 つの該選択膜を、約 5 バール ~ 約 70 バール、好ましくは約 15 バール ~ 約 60 バールにわたるろ過圧力で通過する、

30

請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

更に、該精製非海産油を、少なくとも 1 種の吸着剤又は吸着剤を含んでなる少なくとも 1 種の吸着プロセスで処理することを含んでなり、

及び / 又は

更に、いずれの溶剤分を該透過液及び / 又は保持液から回収することを含んでなり、及び / 又は

更に、混合、通過及び除去のプロセスを約 10 分 ~ 約 20 時間にわたる期間にわたって繰り返すことを含んでなる、

請求項 1 又は 2 記載の方法。

40

## 【請求項 4】

更に、該透過液を、少なくとも 1 種の付加的な処理工程にかけ、好ましくは該透過液を、少なくとも 1 つの第二選択膜を介して通過させて、油分を含んでなる第二保持液と少なくとも 1 種の不純物 / 天然化合物を含んでなる第二透過液とを形成させることを含んでなり、その際に、少なくとも 1 つの第二選択膜は、少なくとも 1 つの該選択膜と同じであつてよく、又は異なつていてよい、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 5】

該非海産脂肪酸油混合物が、10 mg KOH / g 以上、好ましくは 10 ~ 25 mg KOH / g の酸価を有し、

及び / 又は

50

該非海産脂肪酸油混合物が、20%超、好ましくは30%超、特に好ましくは40%超、極めて特に好ましくは50%超、殊に好ましくは60%超の、トリグリセリド及び／又はリン脂質油を含んでなり、及び／又は該トリグリセリド及び／又はリン脂質油分の上限が、好ましくは95%、特に好ましくは90%及び極めて特に好ましくは80%である、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項6】**

請求項5に定義される酸価とトリグリセリド及び／又はリン脂質油の含量とを有する該非海産脂肪酸油混合物が、膜ろ過により脱酸される、請求項5記載の方法。

**【請求項7】**

該非海産脂肪酸油混合物が、少なくとも約10質量%～約30質量%の-3脂肪酸を含んでなり、

及び／又は

該非海産脂肪酸油混合物が、植物油、好ましくは、パーム油、大豆油、なたね油、ひまわり油、落花生油、綿実油、パーム核油、やし油、オリーブ油、とうもろこし油、グレープシード油、ヘーゼルナッツ油、あまに油、米ぬか油、サフラワー油、ごま油、扁桃油、ペカン油、ピスタチオ油、くるみ油、ひまし油及びホホバ油から選択される植物油を含んでなり、

及び／又は

該非海産脂肪酸油混合物が、非海産藻類からの油を含んでなり、

及び／又は

該非海産脂肪酸油混合物が、動物の脂肪又は油、好ましくは乳の脂肪又は油を含んでなる、

請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項8】**

少なくとも1種の該不純物が、遊離コレステロール、エステル化されたコレステロール、ステロール、エステル化されたステロール、フェノール系化合物、遊離脂肪酸、モノグリセリド、酸化生成物、該油混合物中の望ましくない臭い及び／又は味を引き起こす成分、ビタミンA、ビタミンD、ビタミンE、アスタキサンチン、カントキサンチン及びその他のカロテノイドから選択され、

及び／又は

少なくとも1種の該不純物が、環境汚染物質、特にポリ塩化ビフェニル(P C B s)、ポリ臭化ジフェニルエーテル(P B D E s)、農薬、塩素系農薬、多環式芳香族炭化水素(P A H s)、ヘキサクロロシクロヘキサン(H C H)、ジクロロジフェニルトリクロロエタン(D D T)、ダイオキシン類、フラン類及びノンオルトP C B sである、

請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項9】**

該方法が、該精製非海産油中の50%～約100%にわたる、好ましくは約70%～100%及び特に80%～100%の、少なくとも1種の不純物のレベルの低下を生じさせ、特に好ましくは該非海産脂肪酸油混合物に比べて約70%～約99%の低下である、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項10】**

該有機溶剤が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン、エステル及びアルコールから、好ましくはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノールから、特に好ましくはヘキサン、アセトン、酢酸エチル及びイソプロパノールから、殊に好ましくはアセトン、酢酸エチル及びイソプロパノールから、選択される、請求項1から9までのいずれか1項記載の方法。

**【請求項11】**

少なくとも1つの該選択膜が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)、ポリフッ化ビニリデン(P V D F)、ポリスルホン、ポリエーテル

10

20

30

40

50

スルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、酢酸セルロース、ポリアニリン、ポリピロール、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリベンゾイミダゾール及びそれらの混合物から選択される材料を含んでなる、請求項1から10までのいずれか1項記載の方法。

#### 【請求項12】

少なくとも1つの該選択膜が、約150g/mol～約1500g/mol、好ましくは約200g/mol～約700g/mol及び特に好ましくは300～600g/molにわたる分画分子量を有し、

及び／又は

少なくとも1つの該選択膜が、静滴法を用いて測定される、25で70°より大きい、好ましくは25で75°より大きい及び特に好ましくは25で95°より大きい、水との接触角を与える、

及び／又は

当該発明の特に好ましい疎水性膜が、ポリイミド膜、特に好ましくはCAS登録番号が9046-51-9であるP84及び／又はCAS登録番号が134119-41-8であるP84HT及び／又はそれらの混合物製のものであり、これらは任意に、架橋されていてよい及び／又は有機コートされていてよい、特にコート剤としてシリコーンアクリラートで有機コートされていてよい、

請求項11記載の方法。

#### 【請求項13】

該透過液が、遊離コレステロール、エステル化されたコレステロール、ステロール、エステル化されたステロール、フェノール系化合物、酸化生成物、該油混合物中で望ましくない臭い及び／又は味を引き起こす成分、ビタミンA、ビタミンD、ビタミンE、アスタキサンチン、カンタキサンチン及びその他のカロテノイドのうち少なくとも1種を、該非海産脂肪酸油混合物と比較して増加される濃度で含んでなる、請求項1から12までのいずれか1項記載の方法。

#### 【請求項14】

以下の工程：

(a) 該非海産脂肪酸油混合物を有機溶剤と混合して、溶液を形成する工程；

(b) 該溶液が、少なくとも1つの選択膜を通過する工程、その際に、形成される保持液が、油分を含んでなり、かつ形成される透過液が、少なくとも1種の該天然成分を含んでなり；かつ

(c) 該透過液から該有機溶剤を除去して、少なくとも1種の該天然成分を含んでなる非海産濃縮物を形成する工程

を含んでなり、

少なくとも1種の該天然成分が、遊離コレステロール、エステル化されたコレステロール、ステロール、エステル化されたステロール、フェノール系化合物、酸化生成物、該油混合物中の望ましくない臭い及び／又は味を引き起こす成分、ビタミンA、ビタミンD、ビタミンE、アスタキサンチン、カンタキサンチン及びその他のカロテノイドから選択され、かつ

該脂肪酸油混合物が、トリグリセリド油、リン脂質油及びそれらのいずれかの組合せを含んでなる非海産油を含んでなる、請求項1から8まで及び9から13までのいずれか1項記載の方法。

#### 【請求項15】

更に、該非海産濃縮物を、HPLC、超臨界流体クロマトグラフィー、蒸留、分子蒸留、短行程蒸発、薄膜蒸発、抽出、吸収及びそれらのいずれかの組合せから選択される方法を用いて精製することを含んでなる、請求項14記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

10

20

30

40

50

当該開示は一般に、非海産脂肪酸油混合物、例えばトリグリセリド又はリン脂質油から、少なくとも1つの選択膜を用いて、(1)少なくとも1種の不純物、すなわち、望ましくない天然成分及び望ましくない合成材料を低下させる、又は(2)少なくとも1種の天然成分を含んでなる濃縮物を製造する、方法に関する。

【0002】

脂肪酸油混合物処理における合成膜の多数の使用は、文献に記載されている。

【0003】

幾人かの研究者は、特定のタイプのトリアシルグリセリド油からリン脂質を除去するために、合成膜、とりわけ限外ろ過膜の使用を記載している（例えばUS5310487；US5545329；US6797172；de Carvalho et al. (2006), Desalination, 200, pp. 543-545；de Souza et al (2008), Journal of Food Engineering, 86, pp. 557-564；Akin et al, (2012) Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 52, pp. 347-371）。このプロセスにおいて、大量の有機溶剤（典型的にはヘキサン）が、該油に添加されて、該リン脂質を有するミセラが形成される。該ミセラは、該リン脂質を、該溶剤とトリアシルグリセリド油との界面で凝集させ、直径が典型的には数十nmであるミセラをもたらす（時にはミセラのサイズは、分子量に関して数万とも見積もられる）。5000Daを上回る分画分子量を有するセラミック及びポリマーの限外ろ過膜の双方が、このプロセスに適用されている。該ミセラは、該トリアシルグリセリドに比べて大きいので、該リン脂質ミセラは、該膜により保持され、かつ該トリアシルグリセリド分は、該膜を通過する。限外ろ過膜は、該トリアシルグリセリド油の実用的で経済的な透過速度を提供するために適用されている。この基本的なプロセスの一部の変型、例えば、植物油を脱ガム及び脱酸するための膜の使用（Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils, Innovative Food Science and Emerging Technologies 6 (2005) 203-212）が刊行されているが、しかしながら、これらのプロセスの鍵となる態様は、該膜が、該リン脂質ミセラを保持し、かつ該トリアシルグリセリドが該膜を通過することである。

10

20

30

30

40

【0004】

精密ろ過膜を脂肪酸油混合物処理に適用することも記載されている。WO0208368A1には、粗植物油から粒子を除去するための精密ろ過膜の使用が記載されている。WO0208368A1にも、該粗油からカチオン種、特にDNAを除去するための、ガラス、ナイロン又はナイロン+ガラスのフィルターの使用が教示されている。

【0005】

その他の多数の研究者は、所望の分離を達成するために、その他の単位操作と組み合わせた、ろ過の使用を記載する。

【0006】

例えば、US20110195168A1には、けいそう土材料の形成と、この材料の、ろ過を増強するか又はフィルターを形成するための使用とが記載されている。このタイプのフィルターは、油から微細な粒子を除去する問題を取り扱う。このプロセスの二次的効果は、限られた範囲の不純物も、該フィルター材料に吸着しうることである。例えば該フィルターメディアは、US20110195168A1に記載されたようなけいそう土でありうるか、US5229013に記載されたような粘土及びシリカでもありうるか、又はUS6165519に記載されたようなポリスチレン-ジビニルベンゼン粒子と官能化シリカ粒子との配合物でありうる。

【0007】

当工業界においてに記載された別の吸着技術である、PCT/N02007/000385は、天然油から残留性で生物蓄積性の毒素、例えばPCBsを除去するための、炭素吸着剤の使用を教示する。PCT/N02007/000385に記載されたプロセスは、吸着を、膜ろ過、とりわけセラミック限外ろ過膜と組み合わせて、該炭素吸着剤をその溶液から分離する。このプロセスにおいて、該吸着剤は、該油からの不純物の除去を行い、かつ該膜はとりわけ、該吸着剤を該油から分離するのに使用される。

【0008】

更に、米国特許出願公開第2010/0130761号明細書（WO 2008/002154）には、魚油及び他

50

のグリセリド油を脱酸するための膜の使用が記載されている。この開示は、遊離脂肪酸が、トリグリセリドよりも、非混和性アルコール溶剤（例えばエタノール）中により溶解しやすいので、遊離脂肪酸に富んだ抽出物が生じるということを利用する。該遊離脂肪酸に加えて、一部の該トリグリセリド油も、該アルコール溶剤中に溶解する。ナノろ過膜は、該遊離脂肪酸を該トリグリセリド油から該エタノール性抽出物中に分離して、該トリグリセリド油の回収率を最大限にするのに使用される。低い分画分子量のポリイミド膜（400 g・モル<sup>-1</sup>未満の分画分子量）は、このプロセスにおいて選択されて、該遊離脂肪酸を透過するが、しかしトリグリセリドを保持することを可能にする。WO'154において、該粗魚油の脱酸は溶剤抽出により行われる。該抽出方法の残留物の更なる後処理は、該精製魚油を得るために必要である。膜ろ過は、その副生成物流の後処理のためにのみ使用される。ゆえに、このプロセスは、非常に効率的でなく、かつ粗油から高度に精製されたリン脂質及びトリグリセリド油を得るために、より経済的な方法への需要が依然としてある。

## 【0009】

Allegre et al. (Cholesterol removal by nanofiltration: Applications in nutraceutics and nutritional supplements, Journal of Membrane Science 269 (2006) 109-117) は、米国特許出願公開第2010/0130761号明細書 (WO 2008/002154) に類似するプロセスを記載する。Allegre et al. は、卵黄から標的脂質化合物を選択的に抽出するためのエタノールの使用、引き続き第二工程においてナノろ過膜を適用することにより、該脂質化合物をコレステロールから分別することを開示する。この研究は、溶剤中に溶解されるフィード材料（この場合に卵黄）をナノろ過膜で直接処理して、コレステロールを除去することを教示するのではなくて、むしろ、少なくとも2つの別個の分離単位操作を、所望の分離を行うために実施しなければならないことを教示する。ゆえに、コレステロール及び他の不純物からの脂質化合物の直接分離を行うための、より単純でより効率的な方法への需要が依然としてある。

## 【0010】

粗トリグリセリド油は通常、前処理加工にかけられて、所望の含量の遊離脂肪酸、色、におい及び／又は味を有する油が得られる。粗トリグリセリド油の前処理加工は典型的には、脱酸、漂白及び脱臭の3つのプロセス工程を含む。各前処理加工工程は、油の損失を生じ、かつ更なる加工工程は、望ましくない不純物を除去するために必要でありうる。

## 【0011】

トリグリセリド及びリン脂質油、例えば植物系油、微生物油及び藻油は、高価値な脂肪酸、例えば - 3、 - 6 及び - 9 脂肪酸の源でありうる。 - 3 脂肪酸は特に、薬剤学的製品及び／又は栄養補助製品を含め、多数の用途において有用である。

## 【0012】

- 3 脂肪酸の幾つかの配合物が開発されている。例えば、 - 3 脂肪酸油混合物の一形態は、DHA 及び EPA を含有する魚油からの、主に - 3 の、長鎖多不飽和脂肪酸の濃縮物、例えば商標Omacor（登録商標）/ Lovaza（商標）/ Zodin（登録商標）/ Seacor（登録商標）で販売されているものである。例えば、米国特許第5,502,077号、5,656,667号及び5,698,594号明細書を参照。特に、Lovaza（商標）の1000 mg のカプセルは、 - 3 エチルエステル脂肪酸（84% EPA / DHA）少なくとも90%；EPA エチルエステル約465 mg 及びDHA エチルエステル約375 mg を含有する。

## 【0013】

ゆえに、非海産脂肪酸油混合物、例えばトリグリセリド又はリン脂質油から不純物を除去するための、より効率的な方法への当工業界における需要が依然としてある。本明細書に開示されるのは、不純物、例えば、コレステロール及び／又は環境汚染物質を除去する追加の効果と共に、单一方法において脱酸、漂白及び脱臭の前処理プロセス工程の1つ、2つ又は3つ全ての組み合わされた効果を達成しうる方法である。開示される方法はゆえに、油収率及び品質を改善しながらも、非海産脂肪酸油混合物の該前処理を簡素化しうる。付加的に、該方法は、少なくとも1種の天然成分を含んでなる濃縮物を製造するために使用されうる。

## 【0014】

当該開示は一般に、非海産脂肪酸油混合物から少なくとも1種の不純物を低下させる方法に関し、該方法は以下の工程：(a) 該非海産脂肪酸油混合物を有機溶剤と混合して、溶液を形成する工程；(b) 該溶液が少なくとも1つの選択膜を通過する工程、その際に、形成される保持液が油分を含んでなり、かつ形成される透過液が少なくとも1種の不純物を含んでなり；かつ(c) 該保持液から該有機溶剤を除去して、精製非海産油を形成する工程を含んでなり、その際に、該精製非海産油中の少なくとも1種の不純物が、該非海産脂肪酸油混合物と比較して低下し、該非海産脂肪酸油混合物が、トリグリセリド油、リン脂質油及びそれらのいずれかの組合せを含んでなり、かつ使用される該膜が、該不純物の膜阻止率 $R_{Imp}$ よりも大きい、標的化合物であるトリグリセリド油、リン脂質油及び／又はそれらの混合物の阻止率 $R_{TG}$ により特徴づけられている。ゆえに、大部分の量のトリグリセリド油及びリン脂質油は、該膜により保持される。

10

## 【0015】

例えは、当該開示は、非海産トリグリセリド油から少なくとも1種の不純物を低下させる方法に関し、該方法は以下の工程：(a) 該非海産トリグリセリド油を有機溶剤と混合して、溶液を形成する工程、その際に、該有機溶剤は、酢酸エチル、イソプロパノール及びアセトンから選択され；(b) 該溶液が少なくとも1つの選択膜を通過する工程、その際に、少なくとも1つの該選択膜が、約200g/mol～約800g/molにわたる分画分子量を有し、形成される保持液が油分を含んでなり、かつ形成される透過液が少なくとも1種の該不純物を含んでなり；かつ(c) 該保持液から該有機溶剤を除去して、精製油を形成する工程を含んでなり、その際に、該トリグリセリド油が、ジグリセリド及びトリグリセリドを含んでなり、かつ該方法が、30～50にわたる温度で実施される。

20

## 【0016】

当該開示は更に、非海産脂肪酸油混合物から、少なくとも1種の天然成分を含んでなる濃縮物を製造する方法に関し、該方法は以下の工程：(a) 該非海産脂肪酸油混合物を有機溶剤と混合して、溶液を形成する工程；(b) 該溶液が少なくとも1つの選択膜を通過する工程、その際に、形成される保持液が油分を含んでなり、かつ形成される透過液が少なくとも1種の天然成分を含んでなり；かつ(c) 該透過液から該有機溶剤を除去して、少なくとも1種の該天然成分を含んでなる濃縮物を形成する工程を含んでなり、その際に、少なくとも1種の該天然成分が、脂溶性ビタミンA、D又はE、コレステロール、フィトステロール、他のステロール、親油性ホルモン、アスタキサンチン、カンタキサンチン、-カロテン、キサントフィル、他のカロテノイド及び他の脂溶性着色成分から選択され、かつ該非海産脂肪酸油混合物が、トリグリセリド油、リン脂質油及びそれらのいずれかの組合せから選択される。

30

## 【0017】

上記の一般的な記載及び下記の詳細な説明の双方ともが、例示的かつ説明上に過ぎず、かつ請求の範囲に記載されるように、本開示を限定するものではないことが理解されうる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0018】

40

【図1】例1に記載されるような、クロスフローナノろ過システムを示す概略図。

【図2】本明細書に開示されるダイアフィルトレーションシステムの実施態様を示す概略図。

【図3】本明細書に開示されるダイアフィルトレーションシステムの変型を示す概略図。

【図4】本明細書に開示されるダイアフィルトレーションシステムの別の変型を示す概略図。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0019】

該開示の特別な態様は、以下により詳細に記載される。当該明細書において使用されるような、かつ本明細書において明らかにされるような、用語及び定義は、当該開示の範囲

50

内の意味を表すことを意図するものである。本明細書に挙げられ、かつ上記で参照される特許及び科学文献は、これにより参照により取り入れられる。参照により取り入れられる用語及び／又は定義と矛盾している場合には、本明細書で与えられる用語及び定義が支配する。

#### 【0020】

単数形 “a”、“an” 及び “the” は、本文脈が他に規定しない限り、複数への参照 (plural reference) を含む。

#### 【0021】

“%” は、本文脈が他に規定しない限り、“質量 %” を意味する。

#### 【0022】

“ほぼ” 及び “約” という用語は、参照される数又は値とほとんど同じであることを意味する。本明細書で使用されるように、“ほぼ” 及び “約” という用語は一般に、明記される量、度数又は値の ± 30 % を包含すると理解されるべきである。

#### 【0023】

本明細書で使用されるように、脂肪又は油の “酸価” という用語は、該油 1 g を中和するのに必要とされる水酸化カリウムのミリグラム数に等しい、脂肪又は油中に存在する遊離酸の量を意味し、すなわち該用語は、精製の効率の指標として役立つ。これは、高い酸価が、低品質の油製品又は脂肪製品に特徴的であることを意味する。

#### 【0024】

“脂肪酸(類)” という用語は、例えば、1 個のカルボン酸基を含んでなる、短鎖及び長鎖の飽和及び不飽和(例えば、单不飽和及び多不飽和)の炭化水素を含む。

#### 【0025】

“ - 3 脂肪酸(類)”、“ - 6 脂肪酸(類)” 及び “ - 9 脂肪酸(類)” という用語は、“脂肪酸”的下位分類を表し、かつ天然及び合成の、それぞれ - 3、 - 6 及び - 9 脂肪酸を含む。

#### 【0026】

“ - 3 脂肪酸(類)油” 及び “ - 6 脂肪酸(類)油” 及び “ - 9 脂肪酸(類)油” という用語は、“脂肪酸油”的下位分類を表す。

#### 【0027】

- 3 脂肪酸(類)油は、次の化合物のうち少なくとも 1 種を含む：天然及び合成の - 3 脂肪酸、それらの薬剤学的に受け入れられるエステル、遊離酸、トリグリセリド、誘導体、抱合体(例えば、Zaloga et al., 米国特許出願公開第2004/0254357号明細書、及びHorrobin et al., 米国特許第6,245,811号明細書を参照、それぞれがこれにより参照により取り入れられる)、前駆物質、塩及び混合物。 - 3 脂肪酸油の例は、 - 3 多不飽和脂肪酸、例えば - リノレン酸 (ALA、18 : 3 n - 3)、オクタデカテトラエン酸(すなわち、ステアリドン酸、STA、18 : 4 n - 3)、エイコサトリエン酸 (ETA、20 : 3 n - 3)、エイコサテトラエン酸 (ETA、20 : 4 n - 3)、エイコサペンタエン酸 (EPA、20 : 5 n - 3)、ヘンエイコサペンタエン酸 (HPA、21 : 5 n - 3)、ドコサペンタエン酸 (DPA、イワシ酸、22 : 5 n - 3) 及びドコサヘキサエン酸 (DHA、22 : 6 n - 3)；及び - 3 脂肪酸とグリセリンとのエステル、例えばモノグリセリド、ジグリセリド及びトリグリセリド；及び該 - 3 脂肪酸と第一級、第二級及び／又は第三級のアルコールとのエステル、例えば、脂肪酸メチルエステル及び脂肪酸エチルエステルを含むが、しかしこれらに限定されない。

#### 【0028】

- 6 脂肪酸油(類)は、次の化合物のうち少なくとも 1 種を含む：天然及び合成の - 6 脂肪酸、並びにそれらの薬剤学的に受け入れられるエステル、遊離酸、トリグリセリド、誘導体、抱合体、前駆物質、塩及び混合物。 - 6 脂肪酸油の例は、 - 6 多不飽和長鎖脂肪酸、例えばリノール酸 (18 : 2 n - 6)、 - リノレン酸 (18 : 3 n - 6)、エイコサジエン酸 (20 : 2 n - 6)、ジホモ - リノレン酸 (20 : 3 n - 6)、アラキドン酸 (20 : 4 n - 6)、ドコサジエン酸 (22 : 2 n - 6)、アドレン酸 (2

10

20

30

40

50

2 : 4 n - 6 ) 及びドコサペンタエン酸( すなわち、オズボンド酸、22 : 5 n - 6 ) ; 及びそれらのエステル、トリグリセリド、誘導体、抱合体、前駆物質、塩及び / 又は混合物を含むが、しかしこれらに限定されない。

#### 【 0 0 2 9 】

- 9 脂肪酸油(類)は、次の化合物のうち少なくとも 1 種を含む：天然及び合成の - 9 脂肪酸、並びにそれらの薬剤学的に受け入れられるエステル、遊離酸、トリグリセリド、誘導体、抱合体、前駆物質、塩及び混合物。 - 9 脂肪酸油の例は、 - 9 多不飽和長鎖脂肪酸、例えばオレイン酸(18 : 1 n - 9)、エライジン酸(18 : 1 n - 9)、エイコセン酸(20 : 1 n - 9)、ミード酸(20 : 3 n - 9)、エルカ酸(22 : 1 n - 9)、ネルボン酸(24 : 1 n - 9)及びそれらのエステル、トリグリセリド、誘導体、抱合体、前駆物質、塩及び / 又は混合物を含むが、しかしこれらに限定されない。  
10

#### 【 0 0 3 0 】

“非海産脂肪酸油(類)”又は“非海産系脂肪酸油(類)”という用語は、双方の用語とも当該発明において類似して使用され、トリグリセリド油、リン脂質油又はそれらの混合物を含んでなる、全ての種類の非海産由来油を含む。“非海産由来”は、該油が、海洋水もしくは塩水中で生活も成長もしない種から得られたことを意味する。ゆえに、“非海産脂肪酸油”は、“海産油”もしくは“海産系油”とは区別されなければならず、双方の用語は、当該発明において類似して使用され、これらは、種、例えば海中又は塩水中で生活している動物又は植物から誘導される。“非海産(系)脂肪酸油(類)”及び“非海産油”という用語は、当該明細書において等価に使用され、かつ同じ意味を有する。類似して、“海産脂肪酸油(類)”及び“海産油”という用語は、等価に使用される。  
20

#### 【 0 0 3 1 】

“天然(由来)化合物”又は“天然(由来)成分”という用語は、当該発明において、該非海産脂肪酸油中に不純物として存在する非合成化合物を定義するのに使用される。これらの天然化合物の一部は、ヒト又は動物の栄養に又はその他の目的のために使用されうる。ゆえに、該天然化合物を単離することにも興味がありうるだろう。当該発明の方法において、これらの天然化合物が、その他の不純物と一緒に該膜を通過し、かつ該透過液中に濃縮される。有用な天然化合物が、濃縮された(透過液)溶液中に存在する場合には、該透過液は、除去されうる及び商品化されうるか、又は更に加工されうる。当該発明の前記部分は、標的化合物、すなわち該精製非海産油の生産への付加価値を包含する。ゆえに、当該発明は、前記天然成分の濃縮物が、製品として又は更なる処理用の中間製品として生じ、かつ除去される方法も含んでなる。“天然化合物”又は“天然成分”という用語によってカバーされないのは、グリセリド油、リン脂質油及び脂肪酸である。  
30

#### 【 0 0 3 2 】

##### 非海産脂肪酸油混合物

当該開示による、非海産脂肪酸油混合物、例えばトリグリセリド又はリン脂質油は、非海産油(類)であり、非海産の動物油(類)及び / 又は非動物油(類)又はこれらの油のいずれかから誘導される非海産油を含む。当該開示の一部の実施態様において、該非海産脂肪酸油混合物は、動物脂肪又は動物油、単細胞油、藻油、植物系油、微生物油及びこれらの組合せから選択される、少なくとも 1 種の油を含んでなる。

#### 【 0 0 3 3 】

当該発明において使用される油は、海産油から、例えば、魚、貝、オキアミ(krill)又はその他の甲殻類、イカ、海獣、海産藻類、動物プランクトンに由来する油及び魚から誘導される脂質組成物を含め、区別しなければならない。  
40

#### 【 0 0 3 4 】

植物系非海産油は、例えば、あまに油、キャノーラ油、からし油及び大豆油を含む。単細胞 / 微生物油は、例えば、Martek, Nutrinova及びNagase & Co.による製品を含む。単細胞油はしばしば、微生物細胞から誘導され、かつヒトの摂取が運命づけられる油として定義される。例えば、Wynn and Ratledge, “Microbial oils: production, processing and markets for specialty long-chain omega-3 polyunsaturated fatty acids”, pp.  
50

43-76, Breivik (Ed.), Long-Chain Omega-3 Specialty Oils, The Oily Press, P.J. Barnes & Associates, Bridgewater UK, 2007を参照。

【0035】

一部の実施態様において、当該発明において使用される非海産脂肪酸油混合物は、海中で生活又は成長しない植物から得られる、少なくとも1種の植物油を含んでなる。非海産植物油は、長鎖トリグリセリドとして通常知られる、トリグリセリド植物油、例えばひまし油、とうもろこし油、綿実油、オリーブ油、落花生油、サフラワー油、ひまわり油、ごま油、大豆油、水素化大豆油及び水素化植物油；及び中鎖トリグリセリド、例えばやし油又はパーム核油から誘導されるものを含む。そのうえ、一部の特殊な植物油は、幅広い範囲の植物からの穀粒又は種子から生産することができる。そのような油は、小麦油、パンプキンシード油、あまに油、グレープシード油、ブラックベリーシード油、ナッツ油及び他の多様な油を含む。ゆえに、少なくとも1つの実施態様において、該非海産脂肪酸混合物は、パーム油、大豆油、なたね油、ひまわり油、落花生油、綿実油、パーム核油、やし油、オリーブ油、とうもろこし油、グレープシード油、ヘーゼルナッツ油、あまに油、米ぬか油、サフラワー油、ごま油、扁桃油、ペカン油、ピスタチオ油、くるみ油、ひまし油及びホホバ油から選択される、植物油を含んでなる。更に、該非海産油は、リン脂質油でありうるか又はリン脂質（類）を含有しうる。リン脂質は、しばしば“レシチン（類）”として知られる物質中に見出され、化合物、例えばホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミン及びホスファチジルイノシトールを含む。リン脂質の非海産源は、大豆、ひまわり及び卵黄を含む。

10

20

【0036】

当該開示のその他の実施態様において、該非海産脂肪酸油混合物は、少なくとも1種の非海産の動物脂肪又は動物油、例えば乳脂肪又はバター脂、又は動物、例えば、ウシ、ブタ、ヒツジ又は家禽からの、脂肪を含有する組織又は器官を含んでなる。特殊な用途、例えばホルモンの分離のためには、ヒトの器官からの脂肪も使用されうるだろう。該非海産脂肪は、除去されうる殺虫剤を含有しうるかもしれない、子羊又は羊の毛からの脂肪であってもよい。非海産油の限定されない例は、非海産藻類からの油を含む。

30

【0037】

当該開示の更なる実施態様において、該非海産脂肪酸油混合物は、非海産由来の細菌又は酵母に（例えば、発酵プロセスに）由来する油を含んでなる。

40

【0038】

当該発明において使用される非海産脂肪酸油混合物は、トリグリセリド油及び／又はリン脂質油又はそれらのいずれかの組合せを含んでなる。更に、該非海産脂肪酸油混合物は、20%超、好ましくは30%超、特に好ましくは40%超、極めて特に好ましくは60%超、殊に好ましくは60%超の、トリグリセリド及び／又はリン脂質油を含みうる。該トリグリセリド及び／又はリン脂質油分の上限は、好ましくは95%、特に好ましくは90%及び極めて特に好ましくは80%である。極めて特殊な実施態様において、該非海産脂肪酸油混合物は既に、80%よりも多い、かつ最も好ましくは90%よりも多いトリグリセリド及び／又はリン脂質油を含んでなる。該トリグリセリド油は、遊離脂肪酸並びに該トリグリセリドの加水分解からのモノグリセリド及びジグリセリドを含有しうる。しかしながら、モノグリセリドは、当該発明における不純物であるとみなされる。好ましい標的生成物は、該粗油に依存して、主成分としてジグリセリド及びトリグリセリド及び／又はリン脂質を含んでなる。好ましくは、該精製油中のジグリセリド及びトリグリセリド及び／又はリン脂質の含量は、90%よりも多く、特に好ましくは96～99%であるか、又は99%よりも多い。

50

【0039】

一部の実施態様において、該非海産脂肪酸油混合物は、10mg KOH / g以上の酸価を有しうる。例えば、少なくとも1つの実施態様において、該非海産脂肪酸油混合物の酸価は、10～25mg KOH / gにわたっている。その他の実施態様において、該非海産脂肪酸油混合物は、0～25mg KOH / gにわたる酸価を有しうる。

50

## 【0040】

本発明の方法は、高いグリセリド又はリン脂質分を有する粗非海産脂肪酸油混合物を、前の段落において定義されるように、膜プロセスにより、かつ先行技術、例えばWO 2008/002154に記載されるような抽出によらずに、脱酸するのに特に適している。本方法は、ゆえに、これまで知られた方法よりも、はるかに単純でより効率的である。

## 【0041】

特殊な実施態様において、該非海産脂肪酸油混合物は少なくとも、約10質量%～約30質量%の-3脂肪酸を含んでなる。

## 【0042】

膜

10

当該開示により使用するために適した選択膜は、ポリマー膜及びセラミック膜及び混合ポリマー／無機膜を含む。膜阻止率 $R_i$ は、以下の式として定義される技術用語である：

## 【数1】

$$R_i = \left(1 - \frac{C_{Pi}}{C_{Ri}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

ここで、 $C_{Pi}$  = その透過液中の種*i*の濃度、その際に“透過液”は該膜を通過した液体であり、かつ $C_{Ri}$  = その保持液中の種*i*の濃度、その際に“保持液”は該膜を通過しなかった液体である。膜が、 $R$ （非海産脂肪酸油混合物）> $R$ （不純物）の場合に、本明細書に開示される方法に適していると評価される。トリグリセリド油、リン脂質油及びそれらの混合物が、標的化合物（TG）であるので、 $R_{TG}$ は、 $R_{Imp}$ よりも大きくなければならない。

20

## 【0043】

当該開示による少なくとも1つの該選択膜は、いずれのポリマー材料又はセラミック材料から形成されていてよく、該材料は該非海産脂肪酸油混合物中に存在する、少なくとも1種の天然不純物及び／又は合成不純物から所望の油分を分離することのできる分離層を与える。例えば、少なくとも1つの該選択膜は、精密ろ過、限外ろ過、ナノろ過又は逆浸透膜を製造するのに適しているポリマー材料から、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、酢酸セルロース、ポリアニリン、ポリピロール、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリベンゾイミダゾール及びそれらの混合物を含め、選択される材料から形成されうるか又は該材料を含みうる。少なくとも1つの該選択膜は、当工業界において公知のいずれの技術により、焼結、延伸、トラックエッティング、テンプレートリーチング、界面重合又は転相を含め、製造することができる。少なくとも1つの実施態様において、少なくとも1つの該選択膜は、該プロセス溶剤中でのその安定性を改善するために、架橋又は処理されうる。例えば、GB2437519に記載される該膜が挙げられうるが、それに限定されるものではなく、該内容は、本明細書に参照により取り入れられる。

30

## 【0044】

少なくとも1つの実施態様において、少なくとも1つの該選択膜は、支持体と、薄い非多孔質の選択透過層とを含んでなる複合材料である。薄い非多孔質の選択透過層は、例えば、変性ポリシロキサン系エラストマー、これはポリジメチルシロキサン（PDMS）系エラストマーを含む、エチレン-プロピレンジエン（EPDM）系エラストマー、ポリノルボルネン系エラストマー、ポリオクテナマー系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ブタジエン及びニトリルブタジエンゴム系エラストマー、天然ゴム、ブチルゴム系エラストマー、ポリクロロブレン（ネオブレン）系エラストマー、エピクロロヒドリンエラストマー、ポリアクリラートエラストマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテト

40

50

ラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)系エラストマー、ポリエーテルブロックアミド(PEBAX)、ポリウレタンエラストマー、架橋ポリエーテル、ポリアミド、ポリアニリン、ポリピロール及びそれらの混合物から選択される材料から形成されうるか又は該材料を含みうる。

【0045】

別の実施態様において、少なくとも1つの該選択膜は、無機材料、例えば、炭化ケイ素、酸化ケイ素、酸化ジルコニアム、酸化チタン及びゼオライトから、当業者に公知のいずれの技術、例えば焼結、リーチング又はゾル-ゲル処理を用いて、調製される。

【0046】

更なる実施態様において、少なくとも1つの該選択膜はポリマー膜を含んでなり、該ポリマー膜は、該ポリマー膜の20質量%までの量で存在する粉末化された固体の形で分散される有機又は無機のマトリックスを有する。炭素モレキュラーシーブマトリックスは、米国特許第6,585,802号明細書に記載されるようないずれの適した材料の熱分解により調製することができる。米国特許第6,755,900号明細書に記載されるようなゼオライトも、無機マトリックスとして使用されうる。金属酸化物、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛及び二酸化ケイ素、例えばEvonik Industries AG(独国)からそれらのAEROSIL及びADNANO商標で入手可能な材料が使用されうる。混合金属酸化物、例えばセリウム、ジルコニアム及びマグネシウムの酸化物の混合物も使用されうる。少なくとも1つの実施態様において、該マトリックスは、直径が約1.0μm未満、例えば直径が約0.1ミクロンμm未満、例えば直径が約0.01μm未満の粒子である。

10

20

【0047】

少なくとも1つの実施態様において、少なくとも1つの該選択膜は、2つの膜を含んでなる。別の実施態様において、少なくとも1つの該選択膜は、3つの膜を含んでなる。

【0048】

少なくとも1つの実施態様において、少なくとも1つの該選択膜は、ナノろ過膜を含んでなる。本明細書で使用されるように、“ナノろ過”という用語は、約150～約1500Daにわたるモル質量を有する粒子を分離する、膜ろ過を意味する。少なくとも1つの実施態様において、その圧力は約0.5MPa～約7MPaにわたる。

【0049】

少なくとも1つの実施態様において、少なくとも1つの該選択膜は、約150g/mol～約1500g/molにわたる分画分子量を有する。本明細書のためには、分画分子量は、See-Toh et al (2007)の方法論に従い定義され(Journal of Membrane Science, 291 (1-2), pp. 120-125)、ここで、該分画分子量は、一連のスチレンオリゴマーの90%阻止率が達成される分子量であるとみなされる。好ましい実施態様において、少なくとも1つの該選択膜は、約200g/mol～約700g/mol、特に好ましくは300～600g/molにわたる分画分子量を有する。

30

【0050】

特に良好な結果は、当該発明の方法において、該選択膜が疎水性膜である場合に見出されている。本明細書のためには、“疎水性”は、該選択膜が、ASTM D7334に記載される静滴法(static sessile drop method)を用いて測定されるような、25で70°より大きい水との接触角を与るべきであることを意味する。好ましい選択膜は、25で70°より大きい水との接触角を有する。特に好ましくは、25で90°より大きい水との接触角を有する選択膜である。

40

【0051】

当該発明の特に好ましい疎水性膜は、ポリイミド膜、特に好ましくはP84(CAS番号9046-51-9)及びP84HT(CAS番号134119-41-8)及び/又はそれらの混合物製のものである。該ポリイミド膜は任意に、GB2437519に従い架橋されうる。長く文章を繰返すのを避けるために、GB 2437519の内容は、これと共に参照により全体として当該明細書の詳細な説明に取り入れられる。また、当該発明において特に好ましいのは、有機コートしたポリイミド膜、特に好ましくは前記の架橋又は非架橋のP84及び/又はP84HT膜製の

50

ものである。極めて良好な結果は、架橋又は非架橋の、コートしたポリイミド膜、殊にP84及び/P84HT及び/又はそれらの混合物製のもので達成され、その際に、該コートは、シリコーンアクリラートを含んでなる。該膜をコートするための特に好ましいシリコーンアクリラートは、US 6368382、US 5,733,663、JP62-136212、JP 59-225705、DE102009047351及びEP 1741481 A1に記載されている。長く繰返しを避けるために、該特許出願公開明細書の内容は、参照により当該明細書に取り入れられる。それは、当該発明の詳細な説明及び特に請求の範囲の一部である。当該発明において特に好ましいのは、前記の殊に好ましいポリイミドと、DE102009047351に及びEP 1741481 A1の請求の範囲に記載されたようなシリコーンアクリラートとの組合せである。これらの組合せは、当該発明の請求の範囲の一部である。

10

### 【0052】

#### 不純物

当該発明の方法は、非海産油を不純物から精製するのに使用される。“不純物”という用語は、例えば、該粗油中に存在する望ましくない天然及び非天然の成分を含むが、しかしこれらに限定されない。“望ましくない”は、ヒト又は動物にとって“有害”ではないが、しかし標的生成物中で必要としない不純物を意味する。例は、着色剤であるか、又はまずい味又は悪臭を引き起こす化合物等である。しかしながら、“不純物”は、該粗油中に存在し、ヒトの摂取又は動物飼料に適していない、すなわち、例えば有害であるか、又はまずい味又は悪臭等を引き起こす、天然及び非天然の成分も含んでなる。特に不純物は、ヒトの摂取のための規制上の限界を有する化合物である、なぜなら、例えば、それらは、生物蓄積するかもしれない、かつ時間と共に毒性、変異原性、発がん性等の作用を与えるかもしれないからである。

20

### 【0053】

明示的に当該発明における不純物とみなされないのは、ジグリセリド、トリグリセリド、リン脂質及び脂肪酸である。

### 【0054】

本明細書に開示される方法は、ゆえに、非海産脂肪酸油混合物から不純物を分離することを記載し、その際に例えば、ヒトの摂取のための、所望の及び/又は規制上の限界内の不純物レベルを有する油を生じる。

30

### 【0055】

該非海産脂肪酸油混合物中に見出される該不純物の濃度及び組成は変動してよい。例えば、地勢、種等に基づき変動しうる。一部の場合に、該不純物は、不在でありうるか又は検出限界未満でありうるが、しかし該油が濃縮される場合には、該不純物も濃縮されうる。付加的に、該非海産脂肪酸油混合物並びに該精製油中に見出される該不純物のレベル又は濃度を決定するために使用される方法（例えば、その分析方法）は、検出の限界及び定量化の限界に関して変動する。確立された方法、すなわち承認された方法は、一部の該不純物のために利用可能でありうるけれども、それらは、他のものためには利用不可能でありうる。

### 【0056】

不純物の限定されない更なる例は、遊離の及び/又はエステル化されたコレステロール、着色成分、酸化生成物、ビタミンA、D及びE（例えば-、-及び-トコフェロール及びトコトリエノール）、フィトステロール、その他のステロール、親油性ホルモン、モノグリセリド、アスタキサンチン、カントキサンチン、その他のカロテノイド、キサントフィル及び該油中の不要な臭い及び味を引き起こす成分、例えばアルデヒド及び/又はケトンである。少なくとも1つの実施態様において、着色成分の除去は、改善される色を有する油を生じ、かつ不要の臭い及び味を引き起こす成分の除去は、改善される味プロフィールを有する油を生じる。

40

### 【0057】

該非海産脂肪酸油混合物が、非海産油、例えば植物油又は動物油から選択される場合に、“不純物”は、フィトステロール（植物油から）、コレステロール（動物源油から）、

50

親油性ホルモン及び、例えば該カロテノイドに属している、天然着色剤を含みうる。少なくとも1つの実施態様において、本明細書に開示される方法は、50%～約100%にわたる該精製油中の少なくとも1種の不純物のレベルの低下、特に約70%～100%及び殊に80%～100%の低下を生じる。極めて好ましい実施態様において、該非海産脂肪酸油混合物と比べて、70%～約99%にわたる該精製油中の少なくとも1種の不純物のレベルの低下である。別の実施態様において、本明細書に開示される方法は、該非海産脂肪酸油混合物に対して、増加された濃度の、脂溶性ビタミン、フィトステロール、コレステロール、親油性ホルモン、アスタキサンチン、カンタキサンチン、-カロテン、キサントフィル、その他のカロテノイド及びその他の脂溶性着色成分から選択される少なくとも1種の成分を含んでなる透過液を生じる。例えば、そのような少なくとも1つの実施態様において、該方法は、該非海産脂肪酸油混合物に対して、増加された濃度の、アスタキサンチン、フィトステロール、ビタミンE、ビタミンD及びビタミンAから選択される少なくとも1種の成分を生じる。

10

## 【0058】

不純物の一つの重要な分類は、環境汚染物質である。汚染された地域からの非海産油は、例えば、ヒトの摂取又は動物飼料に適していない油にする、高いレベルの環境汚染物質を含有しうる。本発明の方法は、そのような油から幅広い範囲の環境汚染物質を効果的に除去することができ、それにより、高度に汚染された油からヒトの摂取のため又は動物及び/又は魚の飼料としての使用に適している油を生じる。

20

## 【0059】

“環境汚染物質”という用語は、例えば、ポリ塩化ビフェニル（P C B s）、ポリ臭化ジフェニルエーテル（P B D E s）、農薬（塩素系農薬を含む）、多環式芳香族炭化水素（P A H s）、ヘキサクロロシクロヘキサン（H C H s）、ジクロロジフェニルトリクロロエタン（D D T）、ダイオキシン類、フラン類及びノンオルトP C B sを含むが、しかしこれらに限定されない。

30

## 【0060】

“多環式芳香族炭化水素”又は“P A H s”は、ヘテロ原子も置換基も有しない縮合芳香族環化合物を含んでなる。P A H sの限定されない例として、アセナフテン、アセナフチレン、アントラセン、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[a]アントラセン、クリセン、コロネン、コラヌレン、フルオレン、フルオランテン、テトラセン、ナフタレン、ペニタセン、フェナントレン、ピレン、トリフェニレン、インデノ(1,2,3-cd)ピレン、ジベンゾ[az/ah]アントラセン、ベンゾ[ghi]ペリレン及びオバレンが挙げられる。一実施態様によれば、該未処理油は、P A H s、例えばベンゾ[a]ピレン、アントラセン及び/又はピレンを含んでなる。例えば、該未処理油は、ベンゾ[a]ピレン0.3ng/g、アントラセン0.1ng/g及び/又はピレン2～4ng/gを含みうる。

30

## 【0061】

“ダイオキシン類”は、ダイオキシンコンジェナー、例えば、12378-P C D D、2378-T C D D、123478-H C D D、123678-H C D D、123789-H C D D及び1234678-H C D Dを呼ぶ。少なくとも1つの実施態様において、本明細書に開示される方法は、該非海産脂肪酸油混合物と比較して、該精製油中のダイオキシン類の約80%～約99%の低下を生じる。

40

## 【0062】

“フラン類”は、例えば、ジベンゾフラン類を含み、その際に4、5、6又は7個の塩素原子を有する次のコンジェナーを含む：2378-T C D F、12378/12348-P e C D F、23478-P e C D F、123478/123479-H x C D F、123678-H x C D F、123789-H x C D F、234678-H x C D F、1234678-H p C D F及び1234789-H p C D F。

## 【0063】

“ポリ塩化ビフェニル”又は“P C B s”は、209個の異なるP C Bコンジェナーを

50

含み、その際に、例えば、コンジェナー番号 18 ( 2 , 2 ' , 5 - トリクロロビフェニル ) 、 28 ( 2 , 4 , 4 ' - トリクロロビフェニル ) 、 31 ( 2 , 4 ' , 5 - トリクロロビフェニル ) 、 33 ( 2 ' , 3 , 4 - トリクロロビフェニル ) 、 37 ( 3 , 4 , 4 ' - トリクロロビフェニル ) 、 47 ( 2 , 2 ' , 4 , 4 ' - テトラクロロビフェニル ) 、 52 ( 2 , 2 ' , 5 , 5 ' - テトラクロロビフェニル ) 、 66 ( 2 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラクロロビフェニル ) 、 74 ( 2 , 4 , 4 ' , 5 - テトラクロロビフェニル ) 、 99 ( 2 , 2 ' , 4 , 4 ' , 5 - ペンタクロロビフェニル ) 、 101 ( 2 , 2 ' , 4 , 5 , 5 ' - ペンタクロロビフェニル ) 、 105 ( 2 , 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ペンタクロロビフェニル ) 、 114 ( 2 , 3 , 4 , 4 ' , 5 - ペンタクロロビフェニル ) 、 118 ( 2 , 3 ' , 4 , 4 ' , 5 - ペンタクロロビフェニル ) 、 122 ( 2 ' , 3 , 3 ' , 4 , 5 - ペンタクロロビフェニル ) 、 123 ( 2 ' , 3 , 4 , 4 ' , 5 - ペンタクロロビフェニル ) 、 128 ( 2 , 2 ' , 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ヘキサクロロビフェニル ) 、 138 ( 2 , 2 ' , 3 , 5 , 4 ' , 5 ' - ヘキサクロロビフェニル ) 、 141 ( 2 , 2 ' , 3 , 5 , 5 ' - ヘキサクロロビフェニル ) 、 149 ( 2 , 2 ' , 3 , 4 ' , 5 ' , 6 - ヘキサクロロビフェニル ) 、 153 ( 2 , 2 ' , 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - ヘキサクロロビフェニル ) 、 157 ( 2 , 3 , 3 ' , 4 , 4 ' , 5 ' - ヘキサクロロビフェニル ) 、 167 ( 2 , 3 ' , 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - ヘキサクロロビフェニル ) 、 170 ( 2 , 2 ' , 3 , 3 ' , 4 , 4 ' , 5 - ヘプタクロロビフェニル ) 、 180 ( 2 , 2 ' , 3 , 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - ヘプタクロロビフェニル ) 、 183 ( 2 , 2 ' , 3 , 4 , 4 ' , 5 ' , 6 - ヘプタクロロビフェニル ) 、 187 ( 2 , 2 ' , 3 , 4 ' , 5 , 5 ' , 6 - ヘプタクロロビフェニル ) 、 189 ( 2 , 3 , 3 ' , 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - ヘプタクロロビフェニル ) 、 194 ( 2 , 2 ' , 3 , 3 ' , 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - オクタクロロビフェニル ) 、 206 ( 2 , 2 ' , 3 , 3 ' , 4 , 4 ' , 5 , 5 ' , 6 - ノナクロロビフェニル ) 及び 209 ( デカクロロビフェニル ) を含む。一実施態様によれば、該非海産脂肪酸油混合物は、PCBsを5~20ng/gの濃度で含んでなる。少なくとも1つの実施態様において、本明細書に開示される方法は、PCBsの全濃度の約3ng/gの最大濃度を含んでなる精製油を生じる。例えば、少なくとも1つの実施態様において、該精製油は、PCB 28、PCB 52、PCB 101、PCB 118、PCB 153、PCB 138及びPCB 180の濃度の合計の約1ng/gの最大濃度を含んでなる。

## 【0064】

“ノンオルトPCBs”は、例えば、33'44' - TeCB ( PCB - 77 ) 、 34'5 - TeCB ( PCB - 81 ) 、 33'44'5 - PeCB ( PCB - 126 ) 及び 33'44'55' - HCB ( PCB - 169 ) を含む。少なくとも1つの実施態様において、本明細書に開示される方法は、ノンオルトPCB 77、ノンオルトPCB 81、ノンオルトPCB 126及びノンオルトPCB 169の濃度の合計の約30ng/gの最大濃度を含んでなる精製油を生じる。

## 【0065】

“ポリ臭化ジフェニルエーテル”又は“PBDEs”は、209個の異なるコンジェナーを含み、その際に、例えばコンジェナー番号 28 ( 2 , 4 , 4 ' - トリブロモジフェニルエーテル ) 、 47 ( 2 , 2 ' , 4 , 4 ' - テトラブロモジフェニルエーテル ) 、 66 ( 2 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラブロモジフェニルエーテル ) 、 49 + 71 ( 2 , 2 ' , 4 , 5 ' + 2 , 3 ' , 4 ' , 6 - テトラブロモジフェニルエーテル ) 、 77 ( 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラブロモジフェニルエーテル ) 、 85 ( 2 , 2 ' , 3 , 4 , 4 ' - ペンタブロモジフェニルエーテル ) 、 99 ( 2 , 2 ' , 4 , 4 ' , 5 - ペンタブロモジフェニルエーテル ) 、 100 ( 2 , 2 ' , 4 , 4 ' , 6 - ペンタブロモジフェニルエーテル ) 、 119 ( 2 , 3 ' , 4 , 4 ' , 6 - ペンタブロモジフェニルエーテル ) 、 138 ( 2 , 2 ' , 3 , 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - ヘキサブロモジフェニルエーテル ) 、 153 ( 2 , 2 ' , 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - ヘキサブロモジフェニルエーテル ) 、 154 ( 2 , 2 ' , 4 , 4 ' , 5 , 6 ' - ヘキサブロモジフェニルエーテル ) 、 183 ( 2 , 2 ' , 3 , 4 , 4 ' , 5 ' , 6 - ヘプタブロモジフェニルエーテル ) 、 196 ( 2 , 2 ' , 3 , 3 ' , 4 , 4 ' , 5 , 6 ' - オ

10

20

30

40

50

クタブロモジフェニルエーテル)、206(2,2',3,3',4,4',5,5',6'-ノナブロモジフェニルエーテル)及び209(デカブロモジフェニルエーテル)を含む。一実施態様によれば、該非海産脂肪酸油混合物は、PBDGsを0.1~3ng/gの濃度で含んでなる。少なくとも1つの実施態様において、本明細書に開示される方法は、PBDE47の約0.1ng/gの最大濃度を含んでなる精製油を生じる。別の実施態様において、本明細書に開示される方法は、PBDE99の約0.05ng/gの最大濃度を含んでなる精製油を生じる。更に別の実施態様において、本明細書に開示される方法は、PBDE100の約0.05ng/gの最大濃度を含んである精製油を生じる。更なる実施態様において、本明細書に開示される方法は、PBDE209の約0.5ng/gの最大濃度を含んでなる精製油を生じる。更に別の実施態様において、本明細書に開示される方法は、PBDE47、PBDE99及びPBDE100の濃度の合計の約0.1ng/gの最大濃度を含んでなる精製油を生じる。少なくとも1つの実施態様において、本明細書に開示される方法は、PBDE28、PBDE47、PBDE49、PBDE71、PBDE99、PBDE100及びPBDE154の濃度の合計の約0.1ng/gの最大濃度を含んでなる精製油を生じる。

10

## 【0066】

該非海産脂肪酸油混合物は、多様な不純物を多様な濃度で含みうる。例えば、少なくとも1つの実施態様において、該非海産脂肪酸油混合物は、次のいずれか又は全てを含みうる：

- ・約0.1ng/g~約5ng/gにわたる濃度のPBDE47、
- ・約0.05ng/g~約5ng/gにわたる濃度のPBDE99、
- ・約0.05ng/g~約5ng/gにわたる濃度のPBDE100、
- ・約0.05ng/g~約5ng/gにわたる濃度のPBDE209、
- ・約0.1ng/g~約10ng/gにわたるPBDE47、PBDE99及びPBDE100の濃度の合計、
- ・約0.2ng/g~約20ng/gにわたるPBDE28、PBDE47、PBDE49、PBDE71、PBDE99、PBDE100及びPBDE154の濃度の合計、
- ・約5ng/g~約1000ng/gにわたる全PCB濃度、
- ・約2ng/g~約300ng/gにわたるPCB28、PCB52、PCB101、PCB105、PCB118、PCB138、PCB153及びPCB180の濃度の合計、及び/又は
- ・約20pg/g~約1700pg/gにわたるノンオルトPCB77、ノンオルトPCB81、ノンオルトPCB126及びノンオルトPCB169の濃度の合計。
- ・約0.2pg/g~約20pg/gにわたるダイオキシン類の合計(PCDD合計、TE2005)。

20

30

## 【0067】

“ヘキサクロロシクロヘキサン”又は“HCHs”は、例えば、次の型を含む：-HCH、-HCH、-HCH及び-HCH。

40

## 【0068】

“DDT”は、例えば、次の型を呼ぶ：o,p'-DDE、p,p'-DDE、o,p'-DDD、p,p'-DDD、o,p'-DDT及びp,p'-DDT。

## 【0069】

“塩素系農薬”は、例えば、リンデン、エンドリン、ディルドリン、アルドリン、イソドリン、ヘプタクロル-エキソ-エポキシド、ヘプタクロル-エンド-エポキシド、トランス-クロルデン、シス-クロルデン、オキシ-クロルデン、クロルデン、ヘプタクロル、エンドスルファン-1及びマイレックス(mirex)を含む。

## 【0070】

一実施態様によれば、“環境汚染物質”は、例えば、DDT及び/又は塩素系農薬、例えばリンデン及びエンドリンを含む。例えば、該非海産脂肪酸油混合物は、DDT10

50

~ 100 ng / g (合計)、リンデン 0.1 ~ 1 ng / g 及び / 又はエンドリン 3 ng / g を含みうる。

【0071】

不純物及び不純物レベルの上記の例は、しかしながら、限定することを意図するものではない。本明細書で考察されるように、非海産油中の不純物のタイプ及び量は、地勢、季節、汚染等で有意に変動する。開示される方法は、不純物を含んでなる非海産脂肪酸油混合物中の不純物を、上記で開示されたものよりもはるかにより大きなレベルで低下させるのに使用されうる：例えばその際に、非海産脂肪酸油混合物は、不純物を上記で挙げたレベルの 20 倍で含んでなる。

【0072】

少なくとも 1 種の不純物を低下させる方法及び少なくとも 1 種の天然成分を含んでなる濃縮物を製造する方法

当該開示の一部の実施態様は、非海産脂肪酸油混合物、例えばトリグリセリド又はリン脂質油から、不純物を、少なくとも 1 つの選択膜を用いて低下させる方法に関する。付加的に、当該開示の一部の実施態様は、非海産脂肪酸油混合物、例えばトリグリセリド又はリン脂質油から、少なくとも 1 種の天然成分を含んでなる濃縮物を、少なくとも 1 つの選択膜を用いて製造する方法に関する。

【0073】

一実施態様によれば、該非海産脂肪酸油混合物は、有機溶剤と混合されて、油と溶剤との溶液を形成する。該混合は、当業者に知られたいずれの技術により、例えば、スタティックラインミキサー、ダイナミックラインミキサー及び / 又は機械攪拌機を有する混合容器により、達成されうる。少なくとも 1 つの実施態様において、該溶剤は、該非海産脂肪酸油混合物と混和性であり、かつ溶液、例えば均質な溶液を形成する。例えば、該溶液は、該油を 1 ~ 60 v / v %、例えば 5 ~ 50 v / v % にわたる量で含有しうる。

【0074】

“有機溶剤”という用語は例えば、300 ダルトン未満の分子量を有する有機液体を含む。“溶剤”という用語は、有機溶剤の混合物、並びに有機溶剤と水との混合物を含む。

【0075】

限定されない例として、溶剤は、芳香族化合物、アルカン、ケトン、グリコール、塩素系溶剤、エステル、エーテル、アミン、ニトリル、アルデヒド、アルコール、フェノール類、アミド、カルボン酸、アルコール、フラン類及び双極性非プロトン性溶剤、及びそれらの混合物及び水との混合物を含む。

【0076】

限定されない例として、溶剤は、トルエン、キシレン、ベンゼン、スチレン、アニソール、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン (M E K)、メチルイソブチルケトン (M I B K)、アセトン、エチレングリコール類、エタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ジメトキシエタン、メチル - t - ブチルエーテル (M T B E)、ジエチルエーテル、アジポニトリル、N , N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N , N - ジメチルアセトアミド、ジオキサン、ニトロメタン、ニトロベンゼン、ピリジン、二硫化炭素、テトラヒドロフラン、メチル - テトラヒドロフラン、N - メチルピロリドン、N - エチルピロリドン、アセトニトリル、及びそれらの混合物及び水との混合物を含む。

【0077】

極めて良好な結果は、該溶剤が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン、エステル及びアルコールから選択される場合に達成されている。特に好ましい溶剤は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノールから選択される。極めて特に好ましい溶剤は、ヘキサン、アセトン、酢酸エチル及びイソプロパノールから選択され、かつ殊に好ましい溶剤は、アセトン、酢酸エチル及びイソプロパノー

ルである。

【0078】

該不純物、特に望ましくない天然及び合成の不純物の分離は、該溶剤・油溶液が、少なくとも1つの選択膜を通過することにより達成することができ、該選択膜は、所望の油分を保持する、すなわち保持液の形で、かつ望ましくない不純物の透過を可能にする、すなわち透過液の形で。推進力、例えば適用される圧力は、内容物を該膜を介して透過させるのに使用される。少なくとも1つの実施態様において、適用される圧力は、1~100バールにわたる。例えば、適用される圧力は、5~70バール、例えば15~60バールにわたりうる。

【0079】

好ましい実施態様において、当該開示は、トリグリセリド又はリン脂質油中に存在する不純物、特に望ましくない天然成分（例えば、コレステロール、酸化生成物及び着色成分）及び／又は望ましくない合成材料（例えば、ダイオキシン類、PCBs、PbDes、PAHs、農薬）を、該油と適した溶剤とを混合し、かつ膜ろ過を適用することによって低下させる方法を提供し、該方法は以下の工程：(i) 溶剤中に溶解させた該油の溶液を準備する工程；(ii) 第一表面と、第二表面とを有する選択透過膜を準備する工程；(iii) 該油を溶液中の望ましくない種から、該油溶液を第一表面と接触させることにより、望ましくない種を、第一表面から第二表面へ該膜を介して移動させることによって分離する工程を含んでなり、その際に、第一表面での圧力は、第二表面での圧力よりも大きく、かつ該膜は、該油種の該膜阻止率( $R_{TG}$ )が、望ましくない種の阻止率( $R_{Imp}$ )よりも大きいような選択透過膜である。

【0080】

前に示されるように、開示される方法は、非海産脂肪酸油混合物から、少なくとも1種の天然成分、例えばビタミンA、D及びEのような脂溶性ビタミン、親油性ホルモン、フィトステロール、その他のステロール、コレステロール、アスタキサンチン、カンタキサンチン、-カロテン、キサントフィル、他のカロテノイド及び／又は着色成分を含んでなる濃縮物を、開示される選択膜を用いて製造するのにも使用することができ、その際に少なくとも1種の天然成分を含んでなる濃縮物の形成を生じる。少なくとも1種の天然成分を含有する該非海産脂肪酸油混合物は、例えば、細菌又は酵母に（例えば発酵プロセスに）由来する油を含みうる。

【0081】

濃縮されうる所望の成分の該膜阻止率( $R_{des}$ )が、該トリグリセリド又はリン脂質油の膜阻止率よりも小さい場合には、該透過液は、所望の成分で豊富化されることになり、すなわち、その際に少なくとも1種の該天然成分の濃縮物を形成する。

【0082】

好ましい実施態様において、該油溶液は、該膜の第一表面と、該溶液を接線方向で第一表面全体に流すことによって、接触される。これは、通常、“クロスフロー”ろ過又は“タンジェンシャルフロー”ろ過として知られる。結果として、該油分は、該保持液として保持され、かつ不純物は、少なくとも1つの該選択膜を透過して、透過液材料を形成する。一実施態様において、該非海産脂肪酸油溶液は、少なくとも1つの選択膜、例えば、2つ又は3つの選択膜の少なくとも1つの表面と接触される。限定されない例として、該非海産脂肪酸油溶液は、最初に、第一選択膜の1つの表面と接触されてよく、この第一膜を透過する不純物を除去し、次いで第一選択膜からの該非海産脂肪酸油分を含んでなる該保持液は、第二選択膜の第一表面と接触されて、この第二膜を透過する不純物を除去する。選択される第一及び第二膜は、同じでありうるか、又は選択される膜は、異なる不純物の透過を異なる膜で達成するために異なりうる。該非海産脂肪酸油溶液を3つ以上の選択膜と接触させることは、所望の生成物を与えるために必要でありうることが当業者により理解される。

【0083】

更なる実施態様において、該非海産脂肪酸油溶液は、第一選択膜の第一表面と接触され

10

20

30

40

50

てよく、該非海産脂肪酸油分を含んでなる保持液と、非海産脂肪酸油の減損された透過液とを生成する。該透過液は、十分な濃度の該非海産脂肪酸油を含有してよく、第一選択膜からの該透過液溶液は、次いで第二選択膜の第一表面と接触されて、該非海産脂肪酸油分を含んでなる更なる保持液と、該不純物を含有する透過液流とを生成する。第二膜での第一透過液溶液の処理により、所望の非海産脂肪酸油溶液の収率が増加されることは当業者に明らかである。更に、該非海産脂肪酸油溶液と、該非海産脂肪酸油分を含んでなる保持液とを処理する一連の選択膜と、その他のいずれかの選択膜からの該透過液溶液を処理する一連の選択膜との双方を含むプロセス配置が、実現可能であることは、当業者に明らかである。

## 【0084】

10

ゆえに、少なくとも1つの実施態様において、本明細書に開示される方法は更に、以下の工程：(d) 該保持液を有機溶剤と混合して、保持液溶液を形成する工程；(e) 該保持液溶液が、少なくとも1つの該選択膜を通過する工程、その際に、形成される第二保持液が油分を含んでなり、かつ形成される第二透過液が少なくとも1種の不純物を含んでなり；かつ(f) 該有機溶剤を第二保持液から除去して、第二精製油を形成する工程を含んでなる。更に別の実施態様において、本明細書に開示される方法は更に、以下の工程を含んでなる：(d) 該透過液を有機溶剤と混合して、透過液溶液を形成する工程；かつ(e) 該透過液溶液が、少なくとも1つの該選択膜を通過する工程、その際に、形成される第二保持液が油分を含んでなり、かつ形成される第二透過液が少なくとも1種の不純物を含んでなる。

20

## 【0085】

少なくとも1つの実施態様において、混合、通過及び除去のプロセスの繰返しは、約10分～約20時間にわたる期間にわたって続きうる。例えば、一実施態様において、混合、通過及び除去のプロセスの繰返しは、約30分～約5時間にわたる期間にわたって続く。タンジェンシャルフローろ過（時にはクロスフローろ過とも呼ばれる）が、該溶液が少なくとも1つの選択膜の表面を通過するのに使用される場合には、該方法は、約0.1m/s～約5m/s、例えば約0.5m/s～約3m/sにわたる該膜表面での線速度を含みうる。

## 【0086】

30

本明細書に開示される方法において、ダイアフィルトレーションは、好ましくは、該非海産脂肪酸油溶液からの不純物の除去を高めるために、使用される。ダイアフィルトレーションは、当業者に知られており、かつ新鮮な溶剤が、ろ過を受ける溶液に添加されて、該膜を透過するより低分子量の種の量を高めることによるプロセスである。ダイアフィルトレーションは、少なくとも2種の溶質を含有するフィード液が、膜と接触しており、かつ加圧されて、該液体の一部のフラクションが、該膜を通過することによる、液体ろ過プロセスであり、その際に、少なくとも1種の溶質が、少なくとも1種のその他の溶質よりも、該膜上でより高い阻止率を有する。付加的な液体は、該膜の加圧側に供給されて、該膜を透過する液体を補充する。該透過液及び保持液中でより多く保持される溶質の濃度と、あまり保持されない溶質の濃度との比は動的に変動し、その際に該保持液中で増加し、かつ該透過液中で減少する。ゆえに、少なくとも1つの実施態様において、該溶液が少なくとも1つの該選択膜を通過することは、ダイアフィルトレーションを含んでなる。

40

## 【0087】

当該発明にとって極めて特に好ましい方法は、クロスフロー及びダイアフィルトレーションの組合せである。全量ろ過のようなその他の公知の方法と比較して、当該発明の好ましい方法は、幾つかの利点、例えば：より少ないファウリング；より少ない材料損失、該装置のより長い寿命を与える。要するに、より高い効率を達成することができる。

## 【0088】

50

任意に、該保持液中に残っているいづれの溶剤分は除去され、その際に該精製油の形成を生じる。該精製油は次いで、任意に、付加的な成分及び／又は残っている不純物を除去するために、少なくとも1種の吸着剤又は吸着剤を含んでなる少なくとも1つの吸着プロ

セスで処理されうる。例えば、少なくとも1つの実施態様において、該精製油は、活性炭又は別の適切な吸収剤又は吸着剤、例えばシリカの形態で処理され、これらは例えば、該生成物中に残っているダイオキシン類を除去しうる。

#### 【0089】

例えば、ダイアフィルトレーションシステムは、図2に説明される。最初に、加工されうる該非海産脂肪酸油混合物溶液のバッチは、タンク13中へ供給される。ポンプ15は次いで、該非海産脂肪酸油混合物溶液(14及び16)を膜モジュールハウジング(17)に循環させるのに使用され、該ハウジング中に、該分離用の適した膜を含有するモジュールが位置している。該分離のための推進力は、背圧弁(18)により発生され、該弁は、一部の該フィード流体を、該膜を介して輸送することを可能にする膜間差圧を維持する、ろ過圧力を与えて、透過液流(19)及び保持液流(20)を生成する。該保持液流(20)は、フィードタンク(13)に返送される。このシステムにおいて一定の体積を維持するために、溶剤は、ポンプ12によりリザーバ11からフィードタンク13へ、液体が該膜(19)を透過しているのと同じ速度で、供給される。この方法を適用することにより、不純物は、該膜を介してフラッシングされるのに対し、該油分は保持され、ゆえにその際に精製油が生成する。

10

#### 【0090】

ダイアフィルトレーションシステムの別の変型は、図3に示される。この概略図において、V1は、該有機溶剤用の貯蔵容器を表し；V2は、該非海産脂肪酸油混合物フィード用の貯蔵容器を表し；V3は、処理される非海産脂肪酸油混合物の溶液(保持液)用の貯蔵容器を表し；V4は、該非海産脂肪酸油混合物から除去される不純物の溶液(透過液)用の貯蔵容器を表し；V5は、該有機溶剤の除去後の処理される非海産脂肪酸油混合物(精製油)の貯蔵容器を表し；C1は、溶剤不含の処理される非海産脂肪酸油混合物を生成するための、熱による溶剤除去技術(例えばフラッシュ蒸発容器又は薄膜型蒸発缶)を表し；F1は、該非海産脂肪酸油混合物から不純物を除去する膜ろ過ユニットを表し；F2は、F1において該膜を透過した、より大分子量の化合物(例えば不純物)保持することにより、該有機溶剤の回収を可能にする膜ろ過ユニットを表し；かつM1は、該有機溶剤及び該フィード非海産脂肪酸油混合物の溶液を生成するミキサー技術(例えばスタティックラインミキサー又は混合タンク)を表す。

20

#### 【0091】

ダイアフィルトレーションシステムの更に別の図は、図4に説明される。この概略図において、V1は、該有機溶剤用の貯蔵容器を表し；V2は、該非海産脂肪酸油混合物フィード用の貯蔵容器を表し；V3は、処理される非海産脂肪酸油混合物の溶液(保持液)用の貯蔵容器を表し；V4は、該非海産脂肪酸油混合物から除去される不純物の溶液(透過液)用の貯蔵容器を表し；V5は、該有機溶剤の除去後の処理される非海産脂肪酸油混合物(精製油)の貯蔵容器を表し；C1は、溶剤不含の処理される非海産脂肪酸油混合物を生成するための、熱による溶剤除去技術(例えばフラッシュ蒸発容器又は薄膜型蒸発缶)を表し；C2は、例えば、F1において該膜を透過した該溶液中のより揮発性の低い種に對して、該有機溶剤を蒸発させることにより、該有機溶剤の回収を可能にする熱による溶剤回収技術(例えばフラッシュ蒸発又は蒸留塔)を表し；F1は、該非海産脂肪酸油混合物から不純物を除去する膜ろ過ユニットを表し；かつM1は、該有機溶剤及び該フィード非海産脂肪酸油混合物の溶液を生成するミキサー技術(例えばスタティックラインミキサー又は混合タンク)を表す。

30

40

#### 【0092】

少なくとも1つの実施態様において、該透過液材料中の溶剤分は、任意に回収される。回収された溶剤分は次いで、該非海産脂肪酸油混合物を溶解させるのに再使用されうる。限定されない例として、該溶剤は、熱による方法、例えばフラッシュ蒸発又は薄膜蒸発により回収されうるか、又は該不純物が該ろ過膜により保持される膜ろ過プロセスを用いて回収されうる。そのうえ、少なくとも1つの実施態様において、該透過液材料は、付加的な処理にかけられて、所望の成分が回収される。所望の化合物のその後の回収は、その用

50

途に応じて、例えば、分子蒸留、短行程蒸発又はクロマトグラフィーによる方法、例えば HPLC (高压液体クロマトグラフィー) 又は超臨界クロマトグラフィーにより、実施されうる。

#### 【0093】

更に、該粗非海産脂肪酸油は、前記のような該膜プロセスにおいて該出発物質を構成する前に、1つ又は幾つかの工程において、前処理されうる。そのような処理工程の例は、該非海産脂肪酸油混合物が、水での洗浄及び乾燥にかけられることである。洗浄及び乾燥の前処理工程は、該膜上のファウリングを引き起こしうる、該システムにおける成分の蓄積を防止しうる。代替法として、苛性精製が同じ目的に使用されうる。

#### 【0094】

該非海産脂肪酸油混合物を水で洗浄し、かつ乾燥する工程を実施するためには、例えば、該非海産脂肪酸油混合物は、スタティックミキサーにより水と混合されうる。該非海産脂肪酸油混合物と水との分離は、例えば、遠心機中又はタンク中の重力分離により、実施されうる。残留水は次いで、例えば、乾燥機中で真空下で、除去されうる。

#### 【0095】

特定のタイプの活性炭が、油からダイオキシン類、フラン類及びダイオキシン様 PCB's (ノンオルトPCBs) を除去するのに使用できることは知られている。しかしながら、活性炭は、その他のタイプの汚染物質を除去するのに効果的であり得ない。ゆえに、活性炭は、組み合わせて、例えば、水蒸気脱臭と共に、使用されうる、それというのも、水蒸気脱臭は、活性炭により除去されない一部の該汚染物質の濃度を低下させうるからである。一般に水蒸気脱臭は、該非海産脂肪酸油混合物から一部の相対的に低沸点の環境汚染物質、例えばDDT及び多くのPCBsを除去するのに効果的でありうるのに対し、より高い分子量を有する分子、例えば多くのPBDEsは、効果的に除去されない。しかしながら、全てのタイプの環境汚染物質について、水蒸気脱臭からの除去速度は、開示される方法を用いて達成することができるよりも有意に低い。これは、例えば、高い含量の多不飽和脂肪酸を有するトリグリセリド油（例えば大豆及びひまわり油）についての場合であってよく、その場合に脱臭温度は、該多不飽和脂肪酸の熱劣化を低下させるために、より低い温度が環境汚染物質についての除去速度を低下させる場合でさえも、低い含量の多不飽和脂肪酸を有する植物油、例えばやし油又はパーム核油の脱臭についてよりも低く維持しなければならない。そのような油の脱臭のための温度の選択は、しばしば、プロセス効果と、劣化生成物の形成のリスクとの間の妥協である。ゆえに、多不飽和脂肪酸油のための脱臭温度は、通常、約170℃又はより高くすらある。本明細書に開示される方法は典型的に、選択される該溶剤への該非海産脂肪酸油混合物の溶解度に応じて、30～50℃にわたる温度で、汚染物質についての卓越した除去速度で実施することができる。少なくとも1つの実施態様において、本方法は、約-10℃～約60℃、例えば、約25℃～約50℃にわたる温度で実施されうる。

#### 【0096】

本明細書に開示される方法は、環境汚染物質、例えば、PCBs、PBDE's、ダイオキシン類、フラン類、ノンオルトPCBs、PAH's、HCH、DDT、農薬及び塩素系農薬についての卓越した除去速度を、トリグリセリド油の大きいに受け入れられる収率で達成するように調節することができる。完全な又は完全に近い、遊離コレステロールの除去を達成することができる。本方法は、エステル化されたコレステロールの有意な低下を達成するのに使用することもできる。

#### 【0097】

当該発明の方法の利点は、特に上記で明記された分画分子量を有する上記で明記された疎水性膜が使用される場合に、先行技術におけるよりも幅広い、極めて幅広い範囲の不純物が、該膜を通過することができ、かつ除去することができたことである。該膜を通過することが予測されなかった分子量を有する不純物、すなわち、900Da以上の分子量を有する不純物でさえも、該膜を通過できたのに対し、該グリセリド油及びリン脂質油は保持される。当該発明の方法は、ゆえに、先行技術の方法よりもはるかに効果的である。そ

10

20

30

40

50

のような性能が達成できたことは予測されなかった。本発明の方法の大きな利点は、前記の卓越した結果が、該粗油の前記の前処理工程なしでさえも、達成されたことである。

#### 【0098】

開示される方法は、実際にいずれのレベルの遊離脂肪酸を有するトリグリセリド油、並びに高い酸価を有する油、例えば、約0～約25mg KOH/g、好ましくは約0.2～約25mg KOH/gにわたる酸価を有する油を処理するのに使用することができる。

#### 【0099】

多不飽和脂肪酸は、熱劣化を受けやすいことが知られている。環境汚染物質及び／又はコレステロールの除去のためのその他の公知の方法と比べて、本明細書に開示される方法は、“温和な”温度条件で効果的に実施されうる。その他の公知方法は、多不飽和脂肪酸に有害でありうる、より高い温度を包含する。一例として、膜ろ過は、温度感受性材料の熱損傷を最小限にする“温和な”温度であるとみなされる、-10～+60の範囲内の近周囲温度で実施されうる。100を上回る温度及び例えば、150を上回る温度は、-3多不飽和脂肪酸にとって、該油中での酸化及び異性化の急速発生のために“有害である”とみなされ、その際に該油の品質を低下させる不要な化合物をまねく。

10

#### 【0100】

そのうえ、本明細書に開示される方法は、所望の汚染物質の低下の程度についての異なる要件に適合させることができる。例えば、環境汚染物質、例えばPCBs、DDT及び塩素系農薬の99%超が、所望の場合には除去することができる。限定されない例として、個々の不純物及び／又は個々の天然成分の除去の程度は、該不純物除去プロセス中のダイアフィルトレーションを行うための多少の溶剤を用いて制御されてよく、すなわちより多くの溶剤がダイアフィルトレーションに使用される場合には、不純物／天然成分のより多くの除去が達成される。付加的な限定されない例として、個々の不純物及び／又は個々の天然成分の除去速度は、該膜面積の増加又は減少によるか、又はろ過時間の増加又は減少により、該温度を変えることなく、変更されうる。ゆえに、本明細書に開示される方法は、大いにフレキシブルである：除去速度は、異なる生成物要件を与えるため並びに異なる出発非海産脂肪酸油混合物（例えば、異なる濃度の非海産脂肪酸油分、環境汚染物質及び／又は天然成分を含みうる）を処理するために、変動されうる。

20

#### 【0101】

本発明の別の実施態様において、該膜精製プロセスに続き、精製トリグリセリド非海産油を、触媒を用いて実質的に無水の条件下でのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコール、例えばエタノール又はメタノールとの少なくとも1つのエステル交換反応にかけ、その後、該エステル交換反応において生じた該モノエステルを1つ以上の蒸留、好ましくは1つ以上の分子蒸留又は短行程蒸留にかけるプロセス工程が行われる。プロセス工程のこの組合せは、該膜精製工程による遊離コレステロールの完全な又は完全に近い除去、並びに1つ／複数の該蒸留工程におけるエステル化されたコレステロールの完全に近い除去を可能にする。それにより、極めて低い濃度の全コレステロールを有するモノエステル、例えばエチルエステルを得ることが可能である。膜精製なしで分子蒸留にかけられた、コレステロールを含有する油のモノエステルは、より高い濃度の全コレステロールを有する、なぜなら分子蒸留は、遊離コレステロールを除去するのにあまり効率的でないからである。特殊な一実施態様において、0～0.5mg/gの全コレステロールを有するエチルエステルを達成することができる。開示される方法を用いて達成できる全コレステロールのレベルは、US 2006/0134303の方法を用いて実際に達成できるよりも、低くなる。この章に記載される開示される方法を用いて生じる油のモノエステルは、例えば商業的に入手可能な酵素（例えばNovozyme 435）により触媒される反応により、トリグリセリドに変換することができ、その際に全コレステロールの極めて低い濃度、例えば0～0.5mg/gを有する-3脂肪酸の濃縮されるトリグリセリドが生じうる。

30

40

#### 【0102】

更に、開示される方法は、約90～100%の該遊離コレステロールを効果的に除去することができ、かつ同時にエステル化されたコレステロールを、トリグリセリド又はリン

50

脂質油から 1 つのプロセス工程において直接、その初期値の 50 % 未満に低下させることができる。その他の公知方法（例えば、US 7678930 B2 / WO/2004/007655 を参照）は、そのトリグリセリド型の油からエステル化されたコレステロールを除去するのに効果的ではない。

#### 【 0103 】

少なくとも 1 つの実施態様において、該非海産脂肪酸油混合物は、非海産油、例えば天然油を含んでなる。そのような少なくとも 1 つの実施態様において、例えば、本明細書に開示される方法は、約 10 ppmまでの脂肪酸の 2 - 及び 3 - モノクロロジプロパノールエステル、及びより高い量の脂肪酸のグリシジルエステルでさえも、除去しうる。

#### 【 0104 】

開示される方法は、トリグリセリド又はリン脂質油中の少なくとも 1 種の所望の天然成分、例えば脂溶性ビタミン、親油性ホルモン、フィトステロール、コレステロール及び／又は着色成分の量を低下させる方法にも関する。少なくとも 1 種の所望の天然成分を含んでなる生じる濃縮物（類）は、該溶剤の除去直後に使用されうるか、又は更なる精製プロセス、例えばクロマトグラフィーによる方法、例えば HPLC（高圧液体クロマトグラフィー）、超臨界流体クロマトグラフィー、蒸留、分子蒸留、短行程蒸発、薄膜蒸発、適した溶剤を用いる抽出又はそれらのいずれの組合せのためのとして中間体として使用することができます。

#### 【 0105 】

生じる組成（物）

当該開示は、本明細書に開示される方法から生じる組成物にも関する。そのような組成物は、該保持液、該精製油及び／又は該透過液材料を含みうる。本開示は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>アルコールとエステル交換してモノエステルとし、続いて典型的な蒸留プロセスを行い、その際に - 3 脂肪酸を含有するモノエステルの濃縮物を形成する、該精製非海産油（開示される方法からの該保持液）にも関する。

#### 【 0106 】

その他の少なくとも 1 つの実施態様において、開示される方法は、該粗油に対して、少なくとも 1 種の不純物の 90 % 低下を生じる。更に別の実施態様において、開示される方法は、該粗油に対して、増加される濃度の、ビタミン A、ビタミン D、ビタミン E、フィトステロール（植物油から）、コレステロール（動物源油から）、アスタキサンチン、カンタキサンチン、天然着色剤、例えば - カロテン又は他のカロテノイド、親油性ホルモン及びキサントフィルのうち少なくとも 1 種を含んでなる、組成物、例えば該透過液を生じる。

#### 【 0107 】

別の実施態様において、開示される方法は、以下を含んでなる精製非海産油を生じる：

- ・ 2 . 0 mg / g 未満の全コレステロール；及び／又は
- ・ 1 mg KOH / g 未満の酸価；及び／又は
- ・ 該非海産脂肪酸油混合物と比べて、より低いレベルの少なくとも 1 種の環境汚染物質。

#### 【 0108 】

別の実施態様において、該粗油は、非海産リン脂質である。そのような実施態様において、開示される方法は、2 mg / g 未満の全コレステロール及び該粗油と比べてより低いレベルの少なくとも 1 種の環境汚染物質を含んでなる精製油を生じうる。開示される方法は、該非海産脂肪酸油混合物に対して、増加される濃度のアスタキサンチンを含んでなる、組成物、例えば該透過液も生じうる。

#### 【 0109 】

本明細書に開示される方法によれば、本方法により生じる精製非海産油は、歐州薬局方（例えば - 3 エチルエステル 90 、 - 3 エチルエステル／トリグリセリド 60 、魚油の各条）の基準及び特定の汚染物質に従い、かつコレステロール約 1 mg / g 未満を含んでなる組成でありうる。更なる実施態様において、本明細書に開示される方法は、活性炭を含んでなる吸着プロセス及び少なくとも 1 つの濃度を増加させる処理工程と任意に

10

20

30

40

50

組み合わされて、80質量%を上回る - 3 脂肪酸及び少なくとも1:2~2:1のEPA:DHA比を含んでなる精製油を生じうる。更に、エチルエステル型の高 - 3 濃縮物、モノグリセリド、ジグリセリド及びトリグリセリド型、遊離脂肪酸型又はリン脂質型の組合せ物も、本方法により生じうる。

#### 【実施例】

##### 【0110】

###### 例1：粗バーム油からの有色化合物（カロテン）の除去

粗バーム油は、その赤色の原因である有色化合物（カロテン）に本来富んでいる。それらは高価値の化合物であるけれども、それらは典型的には、常用の工業的な油精製プロセスにおいて、高温蒸留を用いて破壊される。

10

##### 【0111】

ゆえに、本発明の方法を、該有色化合物を粗バーム油組成物から、圧力推進型のろ過プロセスにおいて分離する能力について試験した。異なる有機溶剤を、本プロセスにおいて適用した。

##### 【0112】

###### 材料及び方法

METcellクロスフローろ過装置（Evonik Membrane Extraction Technology Ltd.、London, U.K.）は、800mL容量のフィード容器と、直列に接続される2~5個のクロスフローセルを介してポンプ輸送される再循環ループとからなっていた。該クロスフローシステムは、図1に概略的に示されている。該クロスフローセル中の混合は、その歯車ポンプからの流れにより与えられる：該流れは、該膜ディスクの外径で該膜表面の接線方向で導入され、引き続きスパイラルフローパターンを追従し、該ろ過セル/ディスクの中心点で排出された。該ナノろ過膜ディスクを、一定の流束が得られるまで、操作圧力及び30

20

で実験用溶剤を用いてコンディショニングして、いずれの防腐剤/コンディショニング剤が該膜から洗い流され、かつ該膜の最大の圧密化が得られたことを保証した。

##### 【0113】

該試験混合物を次いで、コンディショニングされた各膜ディスクを介して、所望の操作温度及び圧力で透過させた。フィード透過液及び保持液溶液の試料を、分析のために捕集した。

##### 【0114】

30

###### 膜性能

膜性能を、(i)固定された期間中に該膜を介した該透過液流束；及び(ii)該透過液流中の該グリセリド及び不純物の阻止率値を観察することにより評価した。これらのパラメーターを用いることにより、該グリセリド及び不純物の分離効率を評価した。

##### 【0115】

(i)該溶剤の流束、J(L/m<sup>2</sup>・時又はLMHで測定)を、次の式を用いて計算した：

##### 【数2】

$$\text{流束, } J = \left( \frac{V_p}{A_m t} \right) \quad (\text{式1})$$

40

ここで、V<sub>p</sub>は、該膜を透過した体積(L)であり；A<sub>m</sub>は、該膜面積(m<sup>2</sup>)であり；かつt(時)は、該体積が透過するのにかかった時間である。

(ii)種の阻止率は、その種を、該透過液と、保持液溶液とで分離する、該膜の能力を測定するのに使用される。それは、次の式により定義される：

## 【数3】

$$\text{阻止率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{透過液濃度}}{\text{保持液濃度}}\right) \times 100 \% \quad (\text{式2})$$

## 【0116】

第1表は、該研究に使用される膜及びそれらのそれぞれの公称分画分子量を列記する。

## 【0117】

第1表 使用される膜

## 【表1】

10

| エン<br>トリ | 膜のタイプ    | 膜の公称分画分子量<br>(g/mol) | 短縮名      |
|----------|----------|----------------------|----------|
| 1        | DuraMem™ | 500                  | DM 500   |
| 2        | DuraMem™ | 500                  | DM S XP1 |

20

## 【0118】

## 分析方法論

該粗パーム油組成物の該膜分離を実施するために、該パーム油を、適した有機溶剤で希釈した。これは、該油の高い粘度のためである。該有機溶剤は、食品グレードであるべきであり、かつ該油と均質な混合物を形成すべきである。

## 【0119】

該保持液及び透過液試料中の油の百分率を、該膜の“乾燥質量”阻止率を計算するのに使用した。油の濃度を、該試料中の該溶剤を蒸発させた後に測定した。真空下での回転蒸発(Rotavap)を、40の水浴温度で、該試料を“乾燥させる”のに使用した。

## 【0120】

有色化合物阻止率を、該透過液及び保持液試料の色の強さを比較することにより求めた。これは、540 nmでの可視光の吸光光度分析法により測定した。

30

## 【0121】

## 結果

酢酸エチルを、この研究において溶剤として使用した。

## 【0122】

第2表は、溶剤として酢酸エチルを用いるスクリーニング試験からのデータを示す。

## 【0123】

第2表：スクリーニング実験 パーム油 / 酢酸エチル

## 【表2】

| パーム油/酢酸エチル |        |            |         |                |                |
|------------|--------|------------|---------|----------------|----------------|
|            | フィード   |            |         |                |                |
| 膜          | 油, vol | EA,<br>vol | 流束, LMH | 乾燥質量<br>阻止率, % | "有色"<br>阻止率, % |
| DM XP1     | 1      | 3          | 29      | 96.4           | 90.4           |
| DM 500     | 1      | 3          | 64      | 88.1           | 81.5           |

## 【0124】

工業的に適切な透過液流束値が得られる。酢酸エチル／パーム油については、優れた阻止率差及び乾燥質量（本質的に該油のグリセリド分）の高い（> 95%）阻止率は、酢酸エチルが、好ましいプロセス溶剤であり、かつDuraMem S XP1（DM XP1）が、該パーム油から該有色化合物を除去するプロセスにとって好ましい膜であろうことを示す。

## 【0125】

例2：エクストラ・バージンオリーブ油からのフェノール系化合物の除去

エクストラ・バージンオリーブ油は、ポリフェノール系化合物を含め、フェノール系化合物に本来富んでいる植物油であり、これらの化合物は卓越した酸化防止剤活性を与えるが、しかし該油の苦味の原因でもある。

## 【0126】

本発明の方法を、圧力推進型のろ過プロセスにおいて該エクストラ・バージンオリーブ油組成物から高価値なフェノール系化合物を分離する能力について試験した。酢酸エチルを、該オリーブ油の溶液を与えるために使用した。

## 【0127】

第3表は、該研究に使用される膜及びそれらのそれぞれの公称分画分子量を列記する。

30

## 【0128】

第3表 使用される膜

## 【表3】

| エントリ | 膜のタイプ    | 膜の公称分画分子量<br>(g/mol) | 短縮名      |
|------|----------|----------------------|----------|
| 2    | DuraMem™ | 500                  | DM 500   |
| 3    | DuraMem™ | 500                  | DM S XP1 |

40

## 【0129】

分析方法論

該エクストラ・バージンオリーブ油組成物を、例1に記載されるように、適した有機溶剤で希釈した。該膜の“乾燥質量”阻止率も、例1に記載されるようにして決定した。

## 【0130】

該オリーブ油中のフェノール系化合物濃度を、メタノール／水（80 / 20、体積%）混合物での液-液抽出後に求めた。該親水性溶液を次いで、コリン・フォリン(Colin-fol

50

lein)試薬を用いて分析し、380 nmでの該試料の光の吸光度を測定した。

【0131】

結果

第4表は、溶剤として酢酸エチルを用いる該スクリーニング試験からのデータを示す。このデータは、試験される該膜が、工業的に適切な透過液流束及び該フェノール系化合物の極端に低い阻止率(17%)を提供することを示す。該膜は、乾燥質量(本質的に該油のグリセリド分)の相対的に高い阻止率も示す。

【0132】

第4表：スクリーニング実験 オリーブ油 / 酢酸エチル

【表4】

10

| オリーブ油/酢酸エチル |        |            |         |                |                  |
|-------------|--------|------------|---------|----------------|------------------|
|             | フィード   |            |         |                |                  |
| 膜           | 油, vol | EA,<br>vol | 流束, LMH | 乾燥質量<br>阻止率, % | フェノール類<br>阻止率, % |
| DM 500      | 1      | 2          | 16      | 85             | 17               |

20

【0133】

この実験の第二部において、一定の体積のダイアフィルトレーション実験を、DM XP1膜を用いてオリーブ油 / 酢酸エチル溶液で実施した。酢酸エチルを、該プロセスのためのダイアフィルトレーション(“洗浄”)溶剤としても使用した。

【0134】

該フィード溶液の5個のダイアフィルトレーション体積(DVs)は、該保持液溶液中の該フェノール系化合物含量の低下を証明するために、該膜を透過させた。(1つのダイアフィルトレーション体積は、該設備中の液体のホールドアップ体積に等しく定義される。)該ダイアフィルトレーションを、一定の体積のダイアフィルトレーションとして操作した。すなわち、該ダイアフィルトレーション溶剤を、該透過液流量に等しい、ゆえに該ろ過システムにおいて一定の体積に維持する速度で、該システムに添加した。

30

【0135】

第5表は、オリーブ油 : 酢酸エチル(それぞれの体積比1:2)フィード溶液のダイアフィルトレーション実験の結果を要約する。DuraMem S XP1と該オリーブ油の酢酸エチル溶液との組合せからわかるように、ダイアフィルトレーションプロセス中にクロスフローにおいて操作される場合には、該オリーブ油の該不純物(フェノール類)含量を低下させることができる。フェノール類含量のより高められた低下を達成するために、付加的なダイアフィルトレーション体積の溶剤が、該保持液中のフェノール類の含量を更に低下させるために透過される。

40

【0136】

第5表：オリーブ油 / 酢酸エチルのダイアフィルトレーション結果

## 【表5】

|      | 流束,<br>LMH | 乾燥質量<br>阻止率,% | フェノール類<br>阻止率,% | フェノール類<br>低下, % |
|------|------------|---------------|-----------------|-----------------|
| 開始   | 16.4       | 96.8          | 76.1            |                 |
| DV 1 | 13.3       | 96.6          | 76.8            | <b>17.0</b>     |
| DV 2 | 12.2       | 97.1          | 81.5            | <b>29.2</b>     |
| DV 3 | 13.3       | 97.2          | 80.2            | <b>40.8</b>     |
| DV 4 | 13.3       | 96.8          | 70.2            | <b>55.7</b>     |
| DV 5 | 13.3       | 96.8          | 70.1            | <b>59.2</b>     |

10

## 【0137】

## 例3：ひまわり油からのビタミンE除去

20

ひまわり油は、ひまわりの種子を圧搾することにより得られる不揮発性油である。ひまわり油は、味が軽く、かつ高いビタミンE及びトリグリセリド分を有する印象である。

## 【0138】

本発明の方法を、圧力推進型のろ過プロセスにおいて粗ひまわり油組成物から - トコフェロール(ビタミンE)を分離する能力について試験した。本明細書に開示されるろ過プロセスを評価するために、ひまわり油は、ナノろ過前に - トコフェロールでスパイクされうる。

## 【0139】

## 材料及び方法

方法及び材料を、例1と同じように使用した。

30

## 【0140】

第6表は、該研究に使用される膜及びそれらのそれぞれの公称分画分子量を列記する。

## 【0141】

第6表 使用される膜

## 【表6】

| エン<br>トリ | 膜のタイプ    | 膜の公称分画分子量<br>(g/mol) | 短縮名      |
|----------|----------|----------------------|----------|
| 1        | DuraMem™ | 500                  | DM 500   |
| 2        | DuraMem™ | 500                  | DM S XP1 |

40

## 【0142】

## 分析方法論

該粗ひまわり油組成物を、例1に記載されるように、適した有機溶剤で希釈した。該膜の“乾燥質量”阻止率も、例1に記載されるようにして決定した。

## 【0143】

- トコフェロールを、HPLCにより、UV検出器を備えたAgilent 1100シリーズHPLCシステムを用い、YMC-Pack(商標) PVA-Sil(商標) HPLCカラム(150×4.6mm、120A)を用いて、分析した。該分析のために、試料1mlを、アルゴンガス

50

流下に蒸発させ、次いでヘキサン 1 m l と混合して、該 H P L C 上の注入用の試料を構成した。

#### 【 0 1 4 4 】

H P L C パラメーター

カラム温度：25

移動相：1 : 2 0 0 I P A : ヘキサン

流量：1 . 0 m l / 分

ランタイム：7分

注入体積：1 0 0  $\mu$  l

波長：U V 2 9 2 n m.

10

#### 【 0 1 4 5 】

- トコフェロール阻止率を、該透過液及び保持液試料の面積を比較することにより求めた。

#### 【 0 1 4 6 】

結果及び考察

膜性能

膜性能を、( i ) 固定された期間中に該膜を通る該透過液流束；及び( i i ) 該 - トコフェロール及びグリセリドの阻止率値を観察することにより、例 1 に類似して評価した。

#### 【 0 1 4 7 】

スクリーニング

該膜を特定決定する前に、それらを最初に、純溶剤で、記載されるろ過圧力でコンディショニングして、該膜中に存在するコンディショニング剤を除去した。その後、いずれの残留溶剤を排出し、固定された体積の粗ひまわり油溶液及び溶剤を混合し、該フィードタンク中に配置した。酢酸エチルを、この研究のためのプロセス溶剤として選択した。

20

#### 【 0 1 4 8 】

該膜を次いで、明記された操作圧力及び温度で連続クロスフローにおいて試験した。透過液及び保持液試料を、ろ過の 4 時間後に捕集した。保持液及び透過液試料を次いで、膜性能を決定するために各膜について分析した。第 7 表は、溶剤として酢酸エチルを用いる該スクリーニング試験からのデータを示す。

30

#### 【 0 1 4 9 】

第 7 表：スクリーニング実験 ひまわり油 / EA

#### 【 表 7 】

| フィード     |        |         | 流束, LMH | 乾燥質量<br>阻止率, % | $\alpha$ -トコフェロール<br>阻止率, % |
|----------|--------|---------|---------|----------------|-----------------------------|
| 膜        | 油, vol | EA, vol |         |                |                             |
| DM 500   | 1      | 3       | 27.0    | 97.1           | 87.4                        |
| DM S XP1 | 1      | 3       | 22.7    | 97.1           | 75.6                        |

40

#### 【 0 1 5 0 】

該 DM500 及び DM S XP-1 膜の双方とも、工業的に適切な透過液流束値並びに乾燥質量阻止率値と、 - トコフェロール阻止率値との間の阻止率の有意な差を示す。DM S XP-1 膜の場合に、より大きな阻止率差と、乾燥質量（本質的に該油のグリセリド分）の高い（> 95 %）阻止率との組合せが、DM S XP-1 が、該ひまわり油から不純物、この場合にビタミン E を除去するプロセスのために好ましい膜であることを示す。

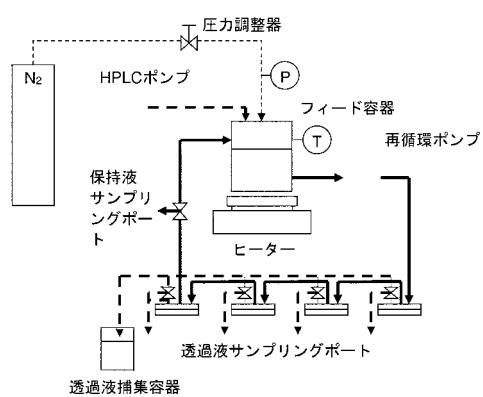
#### 【 符号の説明 】

50

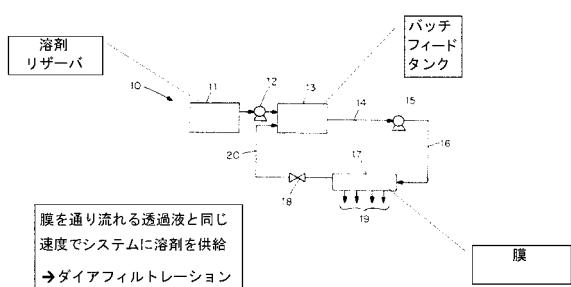
## 【0151】

11 リザーバ、 12 ポンプ、 13 フィードタンク、 14、16 非海産脂肪酸油混合物溶液、 15 ポンプ、 17 メンブランモジュールハウジング、 18 背圧弁、 19 透過液流、 20 保持液流  
 V1、V2、V3、V4、V5 貯蔵容器、  
 F1、F2 膜ろ過ユニット、  
 C1、C2 溶剤除去技術、  
 M1 ミキサー技術

【図1】



【図2】



【図3】

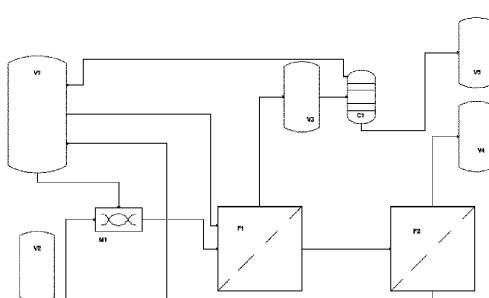


FIG. 3

【図4】

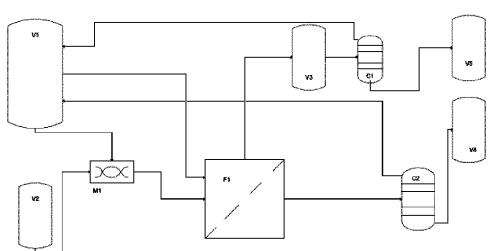


FIG. 4

**【手続補正書】**

【提出日】平成26年8月26日(2014.8.26)

**【手続補正1】**

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

**【補正の内容】**

【特許請求の範囲】

**【請求項1】**

非海産脂肪酸油混合物から、少なくとも1種の不純物を低下させる及び／又は少なくとも1種の不純物を含んでなる濃縮物を製造する方法であって、該不純物はこの場合に天然成分であり、該方法は、以下の工程：

- (a) 該非海産脂肪酸油混合物を有機溶剤と混合して、溶液を形成する工程；
- (b) 該溶液が、少なくとも1つの選択膜を通過する工程、その際に形成される保持液が、油分を含んでなり、かつ形成される透過液が、少なくとも1種の不純物成分を含んでなり；かつ
- (c) 該保持液から該有機溶剤を除去して、精製非海産油を形成する工程を含んでなり、

該精製非海産油中の少なくとも1種の該不純物が、該非海産脂肪酸油混合物と比較して低下され、

該非海産脂肪酸油混合物が、トリグリセリド油、リン脂質油及びそれらのいずれかの組合せから選択される非海産油を含んでなり；かつ

使用される膜が、該不純物の該膜阻止率 $R_{Imp}$ よりも大きい、標的化合物であるトリグリセリド油、リン脂質油及び／又はそれらの混合物の阻止率 $R_{TG}$ により特徴づけられている、

前記方法。

**【請求項2】**

該溶液が、少なくとも1つの該選択膜を通過する工程が、ダイアフィルトレーション又はクロスフロー／タンジェンシャルフローろ過、又はダイアフィルトレーションとクロスフローろ過との組合せを含んでなり、

及び／又は

該方法が、-10 ~ 60にわたる温度で実施され、

及び／又は

該溶液が、少なくとも1つの該選択膜を、5バール～70バールにわたるろ過圧力で通過する、

請求項1記載の方法。

**【請求項3】**

更に、該精製非海産油を、少なくとも1種の吸着剤又は吸着剤を含んでなる少なくとも1種の吸着プロセスで処理することを含んでなり、

及び／又は

更に、いずれの溶剤分を該透過液及び／又は保持液から回収することを含んでなり、及び／又は

更に、混合、通過及び除去のプロセスを10分～20時間にわたる期間にわたって繰り返すことを含んでなる、

請求項1又は2記載の方法。

**【請求項4】**

更に、該透過液を、少なくとも1種の付加的な処理工程にかけることを含んでなり、その際に、該付加的な処理工程は、該透過液を、少なくとも1つの第二選択膜を介して通過させて、油分を含んでなる第二保持液と少なくとも1種の不純物／天然化合物を含んでなる第二透過液とを形成させることを含み、少なくとも1つの第二選択膜は、少なくとも1

つの該選択膜と同じであつてよく、又は異なつていてよい、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

該非海産脂肪酸油混合物が、10mg KOH / g以上の酸価を有し、  
及び／又は

該非海産脂肪酸油混合物が、20%超の、トリグリセリド及び／又はリン脂質油を含んで  
なり、及び／又は該トリグリセリド及び／又はリン脂質油分の上限が、95%である、  
請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】

請求項5に定義される酸価とトリグリセリド及び／又はリン脂質油の含量とを有する該  
非海産脂肪酸油混合物が、膜ろ過により脱酸される、請求項5記載の方法。

【請求項7】

該非海産脂肪酸油混合物が、少なくとも10質量%～30質量%の-3脂肪酸を含  
んでなり、

及び／又は

該非海産脂肪酸油混合物が、植物油を含んでなり、

及び／又は

該非海産脂肪酸油混合物が、非海産藻類からの油を含んでなり、

及び／又は

該非海産脂肪酸油混合物が、動物の脂肪又は油を含んでなる、

請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】

少なくとも1種の該不純物が、遊離コレステロール、エステル化されたコレステロール  
、ステロール、エステル化されたステロール、フェノール系化合物、遊離脂肪酸、モノグ  
リセリド、酸化生成物、該油混合物中の望ましくない臭い及び／又は味を引き起こす成分  
、ビタミンA、ビタミンD、ビタミンE、アスタキサンチン、カンタキサンチン及びその  
他のカロテノイドから選択され、

及び／又は

少なくとも1種の該不純物が、環境汚染物質、特にポリ塩化ビフェニル(P C B s)、ポ  
リ臭化ジフェニルエーテル(P B D E s)、農薬、塩素系農薬、多環式芳香族炭化水素  
(P A H s)、ヘキサクロロシクロヘキサン(H C H)、ジクロロジフェニルトリクロロエ  
タン(D D T)、ダイオキシン類、フラン類及びノンオルトP C B sである、

請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】

該方法が、該精製非海産油中の50%～100%にわたる少なくとも1種の不純物のレ  
ベルの低下を生じさせる、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】

該有機溶剤が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン、エステル及びアルコールから  
選択される、請求項1から9までのいずれか1項記載の方法。

【請求項11】

少なくとも1つの該選択膜が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエ  
チレン(P T F E)、ポリフッ化ビニリデン(P V D F)、ポリスルホン、ポリエーテル  
スルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエ  
ーテルイミド、酢酸セルロース、ポリアニリン、ポリピロール、ポリエーテルエーテルケ  
トン(P E E K)、ポリベンゾイミダゾール及びそれらの混合物から選択される材料を含  
んでなる、請求項1から10までのいずれか1項記載の方法。

【請求項12】

少なくとも1つの該選択膜が、150g / モル～1500g / モルにわたる分画分子  
量を有し、

及び／又は

少なくとも 1 つの該選択膜が、静滴法を用いて測定される、25°で70°より大きい水との接触角を与える、

及び / 又は

少なくとも 1 つの該選択膜が、ポリイミド膜であり、これは架橋又は非架橋である及び / 又は有機コートされていない又は有機コートされている、

請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

該透過液が、遊離コレステロール、エステル化されたコレステロール、ステロール、エステル化されたステロール、フェノール系化合物、酸化生成物、該油混合物中で望ましくない臭い及び / 又は味を生み出す成分、ビタミン A、ビタミン D、ビタミン E、アスタキサンチン、カンタキサンチン及びその他のカロテノイドのうち少なくとも 1 種を、該非海産脂肪酸油混合物と比較して増加される濃度で含んでなる、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

以下の工程 :

(a) 該非海産脂肪酸油混合物を有機溶剤と混合して、溶液を形成する工程 ;

(b) 該溶液が、少なくとも 1 つの選択膜を通過する工程、その際に、形成される保持液が、油分を含んでなり、かつ形成される透過液が、少なくとも 1 種の該天然成分を含んでなり ; かつ

(c) 該透過液から該有機溶剤を除去して、少なくとも 1 種の該天然成分を含んでなる非海産濃縮物を形成する工程

を含んでなり、

少なくとも 1 種の該天然成分が、遊離コレステロール、エステル化されたコレステロール、ステロール、エステル化されたステロール、フェノール系化合物、酸化生成物、該油混合物中の望ましくない臭い及び / 又は味を生み出す成分、ビタミン A、ビタミン D、ビタミン E、アスタキサンチン、カンタキサンチン及びその他のカロテノイドから選択され、かつ

該脂肪酸油混合物が、トリグリセリド油、リン脂質油及びそれらのいずれかの組合せを含んでなる非海産油を含んでなる、請求項 1 から 8 まで及び 9 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】

更に、該非海産濃縮物を、HPLC、超臨界流体クロマトグラフィー、蒸留、分子蒸留、短行程蒸発、薄膜蒸発、抽出、吸収及びそれらのいずれかの組合せから選択される方法を用いて精製することを含んでなる、請求項 14 記載の方法。

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT   |   |   |   |
|---|---|---|---|
|   |   |   | International application No<br>PCT/EP2012/072103 |
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. C11B3/00 C11B3/10 B01D61/14 A23D9/04<br>ADD.   |   |   |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |   |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br><b>C11B B01D A23D</b>   |   |   |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |   |   |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br><b>EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, FSTA, WPI Data</b>  |   |   |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |   |   |   |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.   |   |
| X   | ALLEGRE C ET AL: "Cholesterol removal by nanofiltration: Applications in nutraceutics and nutritional supplements", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 269, no. 1-2, 1 February 2006 (2006-02-01), pages 109-117, XP024931306, ISSN: 0376-7388, DOI: 10.1016/J.MEMSCI.2005.06.025 [retrieved on 2006-02-01] cited in the application page 111, left-hand column, paragraph 3 - page 116, right-hand column, paragraph 2; figures 2,4; tables 1,2<br>-----<br>-/-/ | 1-15  |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.  |   | <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                |   |
| * Special categories of cited documents :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed |   |   |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><br><b>19 March 2013</b>   |   | Date of mailing of the international search report<br><br><b>27/03/2013</b> |   |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |   | Authorized officer<br><br><b>Saettel, Damien</b>                            |   |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|   |
|---|
| International application No<br>PCT/EP2012/072103 |
|---|

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | RAM CHANDRA REDDY JALA ET AL: "Separation of FFA from Partially Hydrogenated Soybean Oil Hydrolysate by Means of Membrane Processing", JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, SPRINGER-VERLAG, BERLIN/HEIDELBERG, vol. 88, no. 7, 12 February 2011 (2011-02-12), pages 1053-1060, XP019919434, ISSN: 1558-9331, DOI: 10.1007/S11746-011-1760-9 page 1054, right-hand column, paragraph 1 - page 1055, right-hand column, paragraph 2; tables 1,2<br>----- | 1-15                  |
| X         | KOIKE S ET AL: "SEPARATION OF OIL CONSTITUENTS IN ORGANIC SOLVENTS USING POLYMERIC MEMBRANES", JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, SPRINGER, DE, vol. 79, no. 9, 1 January 2002 (2002-01-01), pages 937-942, XP001537765, ISSN: 0003-021X, DOI: 10.1007/S11746-002-0582-7 page 937, right-hand column, paragraph 4 - page 941, right-hand column, paragraph 1; figure 4; tables 1-4<br>-----   | 1-15                  |
| X         | US 2005/130281 A1 (BOTH SABINE [DE] ET AL) 16 June 2005 (2005-06-16) claims 1,11,12; examples 1-5<br>-----  | 1-15                  |
| A         | CHERYAN ET AL: "Membrane technology in the vegetable oil industry", MEMBRANE TECHNOLOGY, ELSEVIER SCIENCE, XX, vol. 2005, no. 2, 1 February 2005 (2005-02-01), pages 5-7, XP027676993, ISSN: 0958-2118 [retrieved on 2005-02-01] the whole document<br>-----  | 1-15                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/072103

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| US 2005130281                          | A1 16-06-2005    | AT 446375 T             | 15-11-2009       |
|  |                  | DE 10353150 A1          | 16-06-2005       |
|  |                  | EP 1531182 A2           | 18-05-2005       |
|  |                  | ES 2335280 T3           | 24-03-2010       |
|  |                  | US 2005130281 A1        | 16-06-2005       |

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,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,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(72)発明者 アンドルー ボーム

イギリス国 ヒッчин フローレンス ストリート 18

(72)発明者 ヘンリク フィスメン

ノルウェー国 サンネフヨル イドレッツヴァイエン 4

(72)発明者 ヴェリチカ ヨルダノヴァ コレヴァ

イギリス国 グレーター・ロンドン ウェンブリー セントラル ロード 34エイ

(72)発明者 フィ ウェン リム

イギリス国 ハートフォードシア ヒッchin フローレンス ストリート 18

(72)発明者 マリア イネス フォンテス ロチャ

イギリス国 ロンドン ゴードン ロード 94イー

(72)発明者 スヴェナー ソンブー

ノルウェー国 サンネフヨル スティガーヴァイエン 61

(72)発明者 エディ ジー. トープ

ノルウェー国 オスロ ゲネラルロネン 19

F ターム(参考) 4B026 DC05 DG01 DP10

4H059 BA33 BA83 BC03 BC04 BC05 BC13 BC15 BC16 BC17 CA05

CA12