



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113025434 B

(45) 授权公告日 2025.05.02

(21) 申请号 202110299534.9

(22) 申请日 2013.05.14

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113025434 A

(43) 申请公布日 2021.06.25

(30) 优先权数据

2012-110809 2012.05.14 JP

(62) 分案原申请数据

201380024834.X 2013.05.14

(73) 专利权人 株式会社日水

地址 日本东京都

(72) 发明人 土居崎信滋 秦和彦 常盘真司

松岛一伦

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限

公司 11243

专利代理人 陈彦 李宏轩

(51) Int.Cl.

C07C 69/587 (2006.01)

C11C 1/10 (2006.01)

C11C 1/04 (2006.01)

C11C 3/04 (2006.01)

C11C 1/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1668728 A, 2005.09.14

无.经过担负精细化工业务的核心的SPD处理方式大幅减少二噁英.《油脂》.2009,第62卷(第11期),第38-39页.

铃木刚.有效利用海洋的恩惠为“生活”做贡献.《Global》.2009, (第63期),第3-4、6页.

无.经过担负精细化工业务的核心的SPD处理方式大幅减少二噁英.《油脂》.2009,第62卷(第11期),第38-39页.

铃木刚.有效利用海洋的恩惠为“生活”做贡献.《Global》.2009, (第63期),第3-4、6页.

审查员 代佳丽

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸乙酯及其制造方法、药品、添加剂或食品

脂肪酸及环境污染物, b) 将获得的含高度不饱和脂肪酸的油脂进行水解或乙酯化, c) 利用精馏及柱层析进行精制。

(57) 摘要

本发明涉及高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯及其制造方法、药品、添加剂或食品。本发明的高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯以含有高度不饱和脂肪酸作为构成脂肪酸的油脂作为原料油而制造并减低了环境污染物的含量,所包含的二噁英类中,多氯二苯并对二噁英及多氯二苯并呋喃的含量 B 小于0.05pg-TEQ/g,共面多氯联苯小于0.03pg-TEQ/g,制造高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯的方法中,通过如下工序而减低了多氯二苯并对二噁英、多氯二苯并呋喃及其共面多氯联苯的含量:a) 利用薄膜蒸馏从含有高度不饱和脂肪酸作为构成脂肪酸的原料油中去除游离

1. 一种制造高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯的方法, 其通过如下工序从而减低了多氯二苯并对二噁英即PCDD、多氯二苯并呋喃即PCDF以及共面多氯联苯即Co-PCB的含量以及溴化阻燃剂的含量:

- a) 从含有高度不饱和脂肪酸作为构成脂肪酸的原料油进行脱色处理,
- b) 将获得的含高度不饱和脂肪酸的油脂进行水解或乙酯化,
- c) 利用精馏以及柱层析进行精制,

所述方法进一步包括在工序b之前, 利用薄膜蒸馏去除游离脂肪酸以及环境污染物质的工序。

2. 一种制造高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯的方法, 其通过如下工序从而减低了多氯二苯并对二噁英即PCDD、多氯二苯并呋喃即PCDF以及共面多氯联苯即Co-PCB的含量以及溴化阻燃剂的含量:

- a) 从含有高度不饱和脂肪酸作为构成脂肪酸的原料油进行脱臭处理,
- b) 将获得的含高度不饱和脂肪酸的油脂进行水解或乙酯化,
- c) 利用精馏以及柱层析进行精制,

所述方法进一步包括在工序b之前, 利用薄膜蒸馏去除游离脂肪酸以及环境污染物质的工序。

3. 根据权利要求1或2所述的方法, 高度不饱和脂肪酸在高度不饱和脂肪酸的脂肪酸中或高度不饱和脂肪酸的乙酯的脂肪酸中所占的浓度为80面积%以上。

4. 根据权利要求1或2所述的方法, 高度不饱和脂肪酸在高度不饱和脂肪酸的脂肪酸中或高度不饱和脂肪酸的乙酯的脂肪酸中所占的浓度为95面积%以上。

5. 根据权利要求1或2所述的方法, 含有高度不饱和脂肪酸作为构成脂肪酸的原料油为鱼油、磷虾油、海洋哺乳类油或微生物油。

6. 根据权利要求1或2所述的方法, 所述薄膜蒸馏是在200 ~ 270°C的温度实行。

7. 根据权利要求1或2所述的方法, 所述薄膜蒸馏是在220 ~ 250°C的温度实行。

8. 根据权利要求1或2所述的方法, 所述薄膜蒸馏在5Pa以下的压力实行。

9. 根据权利要求1或2所述的方法, 所述薄膜蒸馏在2Pa以下的压力实行。

10. 根据权利要求1或2所述的方法, 所述薄膜蒸馏在1Pa以下的压力实行。

11. 根据权利要求1或2所述的方法, 所述薄膜蒸馏以流速20 ~ 200 (kg/h) / m<sup>2</sup>来实行。

12. 根据权利要求1或2所述的方法, 所述薄膜蒸馏以流速25 ~ 120 (kg/h) / m<sup>2</sup>来实行。

13. 根据权利要求1或2所述的方法, 所述薄膜蒸馏是分子蒸馏或短程蒸馏。

14. 根据权利要求1或2所述的方法, 精馏利用3塔以上的蒸馏塔来进行。

15. 根据权利要求1或2所述的方法, 在利用柱层析来进行的精制中, 使用反相分配系的柱层析。

16. 根据权利要求1或2所述的方法, 原料油为沙丁鱼油或鲔鱼油。

## 高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸乙酯及其制造方法、 药品、添加剂或食品

[0001] 本申请是原申请的申请日为2013年5月14日,申请号为201380024834.X,发明名称为《减低了环境汚染物质的高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸乙酯及其制造方法》的中国专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种用于在以含有高度不饱和脂肪酸的油脂为原料而制造高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸乙酯时,减低油脂中所含的环境汚染物质特别是二噁英类、溴化阻燃剂等的量的方法。本发明进一步涉及将按照该方法而调制出的油脂作为原料的食品、添加剂(supplement)、药品、化妆品以及饲料。

### 背景技术

[0003] 今天,以二噁英类为代表的环境汚染物质在地球上的几乎任一个地方都有发现。另外已知其对于生长栖息在受污染了的海域的鱼类也具有影响。可认为如果是微量则对健康没有直接影响,但是即使那样,也期望着人以食品、饲料的方式摄取的成分中所含的环境汚染物质的量少。

[0004] 在海产物油例如鱼油中包含有EPA(二十碳五烯酸、C20:5,n-3,全-顺式-5,8,11,14,17-二十碳五烯酸)以及DHA(二十二碳六烯酸、C22:6,n-3,全-顺式-4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸)等高度不饱和脂肪酸。EPA、DHA已知有各种生理功能,用作药品、健康食品、食品、饲料等的成分。为了利用海产物油中的EPA和/或DHA,因而实施各种精制工序。

[0005] 非专利文献1中记载了利用分子蒸馏从鱼油中去除杀虫剂DDT以及其代谢物。非专利文献2中记载了通过使用真空汽提或者薄膜蒸馏,可从脂肪或者油中去除氯化烃以及游离脂肪酸。非专利文献3中记载了为了从油组合物中去除游离脂肪酸等不期望的物质而使用物理性的精制以及分子蒸馏。

[0006] 专利文献1、非专利文献4中记载了一种用于减低油脂中的环境汚染物质的方法,其包含如下过程:将挥发性工作流体添加于该混合物的过程,以及与添加了该混合物的该挥发性工作流体一起输送至至少1次汽提处理过程的过程。

[0007] 非专利文献5中记载了如果将鱼油在高温除臭,则使得高度不饱和脂肪酸发生热分解。

[0008] 非专利文献6中记载了通过短程蒸馏方式从鱼油中去除二噁英、游离脂肪酸、胆固醇,制成乙酯的原料。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特许第3905538号(WO2004/007654)

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献1:K.Julshamn,L.Karlsen and O.R.Braekkan,Removal of DDT and

its metabolites from fish oils by molecular distillation, Fiskeridirektoratets skrifter; Serie teknologiske undersokelser, Vol. 5 No. 15 (1973)

[0014] 非专利文献2:Anthony P. Bimbo: Guidelines for characterization of food-grade fish oil. INFORM 9(5), 473-483 (1998)

[0015] 非专利文献3: Jiri Cmolik, Jan Pokorny: Physical refining of edible oils, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 102(7), 472-486 (2000)

[0016] 非专利文献4: Harald Breivik, Olav Thorstad: Removal of organic environmental pollutants from fish oil by short-path distillation, Lipid Technology, 17(3), 55-58 (2005)

[0017] 非专利文献5: Veronique Fournier, et al.; Thermal degradation of long-chain polyunsaturated fatty acids during deodorization of fish oil., Eur. J. Lipid Sci. Technol., 108, 33-42 (2006)

[0018] 非专利文献6: 油脂, 62(11), 38-39, 2009

## 发明内容

[0019] 发明想要解决的课题

[0020] 本发明的课题在于提供:在从含有高度不饱和脂肪酸作为构成脂肪酸的油脂制造乙酯时,减低油脂中所含的环境污染物特别是二噁英类以及溴化阻燃剂的方法、以及二噁英类和溴化阻燃剂的含量少的乙酯。

[0021] 用于解决课题的方法

[0022] 本发明通过发现如下事实从而完成:在含有容易发生氧化、异构化等改性的高度不饱和脂肪酸作为构成脂肪酸的油脂的精制中,通过在一定的条件下进行分子蒸馏或短程蒸馏,从而可一边抑制高度不饱和脂肪酸的改性,一边将环境污染物减低为非常低的浓度。通过该方法,可将油脂中的环境污染物质量减低至二噁英类的总含量以毒性当量计小于0.2pg-TEQ/g。进一步以其为原料而获得乙酯。通过对该乙酯进行蒸馏以及柱层析处理,从而可进一步降低乙酯中的二噁英类。

[0023] 本发明的要旨在于下述的高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯及其制造方法、以及含有它们的饲料、食品、药品等。

[0024] (1) 一种高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯,其为以含有高度不饱和脂肪酸作为构成脂肪酸的油脂作为原料油而制造并且减低了环境污染物的含量的高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯,所包含的二噁英类之中,多氯二苯并对二噁英 (PCDD) 以及多氯二苯并呋喃 (PCDF) 的含量小于0.05pg-TEQ/g,共面多氯联苯 (Co-PCB) 小于0.03pg-TEQ/g。

[0025] (2) (1) 的高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯,进一步,将所包含的溴化阻燃剂的含量减低为:BDE-47的量小于0.18ng/g, BDE-100的量小于0.03ng/g, BDE-49的量小于0.05ng/g, 或BDE-99的量小于0.05ng/g。

[0026] (3) (1) 或 (2) 的高度不饱和脂肪酸的乙酯,高度不饱和脂肪酸在脂肪酸中所占的浓度为80面积%以上、85面积%以上、90面积%以上、95面积%以上、或者96面积%以上。

[0027] (4) (1) ~ (3) 中任一项的高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯,含有高度不饱和脂肪酸作为构成脂肪酸的油脂为鱼油、磷虾油、海洋哺乳类油或微生物油。

[0028] (5) (1) ~ (4) 中任一项的高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯,高度不饱和脂肪酸为二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸、二十二碳五烯酸、二高- $\gamma$ -亚麻酸、花生四烯酸中的任一者、或者它们的组合。

[0029] (6) 一种药品、添加剂或食品,其含有(1) ~ (5) 中任一项的高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯作为有效成分。

[0030] (7) 一种制造高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯的方法,其通过如下工序从而减低了多氯二苯并对二噁英 (PCDD)、多氯二苯并呋喃 (PCDF) 以及共面多氯联苯 (Co-PCB) 的含量:

[0031] a) 利用薄膜蒸馏从含有高度不饱和脂肪酸作为构成脂肪酸的原料油中去除游离脂肪酸以及环境污染物,

[0032] b) 将获得的含高度不饱和脂肪酸的油脂进行水解或乙酯化,

[0033] c) 利用精馏以及柱层析进行精制。

[0034] (8) (7) 的方法,进一步也降低溴化阻燃剂的含量。

[0035] (9) (7) 或 (8) 的方法,高度不饱和脂肪酸在高度不饱和脂肪酸的脂肪酸中或高度不饱和脂肪酸的乙酯的脂肪酸中所占的浓度为80面积%以上、85面积%以上、90面积%以上、95面积%以上、或者96面积%以上。

[0036] (10) (7) ~ (9) 中的任一种方法,含有高度不饱和脂肪酸作为构成脂肪酸的原料油为鱼油、磷虾油、海洋哺乳类油或微生物油。

[0037] (11) (7) ~ (10) 中的任一种方法,前述薄膜蒸馏在200 ~ 270°C、220 ~ 260°C、或者220 ~ 250°C的温度实行。

[0038] (12) (7) ~ (11) 中的任一种方法,前述薄膜蒸馏在5Pa以下、2Pa以下、或者1Pa以下的压力实行。

[0039] (13) (7) ~ (12) 中的任一种方法,前述薄膜蒸馏以流速20 ~ 200 (kg/h) / m<sup>2</sup>或者25 ~ 120 (kg/h) / m<sup>2</sup>来实行。

[0040] (14) (7) ~ (13) 中的任一种方法,前述薄膜蒸馏是分子蒸馏或短程蒸馏。

[0041] (15) (7) ~ (14) 中的任一种方法,精馏通过利用3塔以上的蒸馏塔来进行。

[0042] (16) (7) ~ (15) 中的任一种方法,在利用柱层析的精制中使用反相分配系的柱层析。

[0043] (17) 一种高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯,其通过(7) ~ (16) 中的任一种方法而制造,并且二噁英类的含量小于0.07pg-TEQ/g、或者小于0.05pg-TEQ/g。

[0044] (18) (17) 的高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯,进一步,将所包含的溴化阻燃剂的含量减低为:BDE-47的量小于0.18ng/g,BDE-100的量小于0.03ng/g,BDE-49的量小于0.05ng/g,或BDE-99的量小于0.05ng/g。

[0045] (19) (17) 或 (18) 的高度不饱和脂肪酸或高度不饱和脂肪酸的乙酯,高度不饱和脂肪酸在脂肪酸中所占的浓度为80面积%以上、85面积%以上、90面积%以上、95面积%以上、或者96面积%以上。

[0046] (20) 一种药品、添加剂或食品,其含有(17) ~ (19) 中任一项的高度不饱和脂肪酸

或高度不饱和脂肪酸的乙酯。

[0047] 发明的效果

[0048] 本发明的方法中,通过进行高温、高真空、短时间的蒸馏,从而不会对脂肪酸中的高度不饱和脂肪酸含有率带来影响,而可以将鱼油等中所含的环境汚染物质特别是二噁英类降低为非常低的水平,因而可提供不需要担心由二噁英类导致的污染的以鱼油等为原料的饲料、食品、添加剂、药品等各种制品。

### 具体实施方式

[0049] 以下,详细说明本发明。

[0050] 在本发明中,高度不饱和脂肪酸是指碳原子数18以上、双键数3以上的脂肪酸,更优选为碳原子数20以上、双键数3以上或者4以上的脂肪酸,特别优选为碳原子数20以上、双键数5以上的脂肪酸。具体可例示: $\alpha$ -亚麻酸(18:3,n-3)、 $\gamma$ -亚麻酸(18:3,n-6)、二高- $\gamma$ -亚麻酸(20:3,n-6)、花生四烯酸(20:4,n-6)、二十碳五烯酸(20:5,n-3)、二十二碳五烯酸(22:5,n-6)、二十二碳六烯酸(22:6,n-3)等。

[0051] 已知它们在某种微生物油、植物油、海产动物油等中大量含有。具体可例示:沙丁鱼油、鲔鱼油、鲣鱼油、鲱鱼油(menhaden oil)、鱼肝油(cod liver oil)、鲱鱼油(herring oil)、毛鳞鱼油、以及鲑鱼油等鱼油、磷虾等甲壳类的海产动物油,胡麻、亚麻(flax)、大豆、菜籽(rapeseed)等的植物油,属于被孢霉属、青霉属、曲霉属、红酵母属、镰刀菌属中的微生物所产生的油脂等。

[0052] 本发明的方法特别适用于担心受到由二噁英类导致的污染的源自海产物的油脂,例如,鱼油、磷虾油、或海洋哺乳类油。

[0053] 在本说明书中含有高度不饱和脂肪酸作为构成脂肪酸的油脂是指甘油三酯、或磷脂质。

[0054] 使用这些油脂作为本发明的原料油的情况下,也可在输送至分子蒸馏或短程蒸馏之前进行前处理。作为这样的前处理,可例示:脱胶工序、使用了活性白土、活性炭的脱色工序、水洗工序等。

[0055] 在本发明中,环境汚染物质包含:多氯联苯(PCB)、DDT、多氯三联苯(PCT)、二苯并二噁英(PCDD)以及二苯并呋喃(PCDF)、氯苯酚以及六氯环己烷(HCH)、毒杀芬、二噁英、溴化阻燃剂、聚芳香族烃(PAH)、有机锡化合物(例如三丁基锡、三苯基锡)有机水银化合物(例如甲基水银)等。关于去除了它们的程度的基准,作为不易去除并且在哪里都存在的代表性的物质,将二噁英类的合计量以毒性当量(pg-TEQ/g)的单位表示。

[0056] 在本发明中二噁英类是指表1所示的多氯二苯并对二噁英(PCDD)、多氯二苯并呋喃(PCDF)以及共面多氯联苯(Co-PCB)的合计,测定各成分的含量,将各自的实测值乘以毒性当量因子并进行合计而算出,以毒性当量(pg-TEQ/g)表示。

[0057] 另外,也测定了溴化阻燃剂。溴化阻燃剂是指表9所示那样的化合物的总称。相对于环境中的二噁英类的污染开始降低,对于溴化阻燃剂还发现了增加倾向,是应当关注的物质。可将鱼油中比较多的包含的BDE-100、BDE-49、BDE-99、BDE-47等设为指标。

[0058] 表1

[0059] 表-1分析对象项目

		分析对象项目	简称
PCDD	4	2, 3, 7, 8-四氯二苯并对二噁英	2, 3, 7, 8-TeCDD
		四氯二苯并对二噁英总和	TeCDDs
	5	1, 2, 3, 7, 8-五氯二苯并对二噁英	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD
		五氯二苯并对二噁英总和	PeCDDs
		1, 2, 3, 4, 7, 8-六氯二苯并对二噁英	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD
		1, 2, 3, 6, 7, 8-六氯二苯并对二噁英	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD
		1, 2, 3, 7, 8, 9-六氯二苯并对二噁英	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD
		六氯二苯并对二噁英总和	HxCDDs
	6	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-七氯二苯并对二噁英	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD
		七氯二苯并对二噁英总和	HpCDDs
		八氯二苯并对二噁英	OCDD
PCDF	4	2, 3, 7, 8-四氯二苯并呋喃	2, 3, 7, 8-TeCDF
		四氯二苯并呋喃总和	TeCDFs
	5	1, 2, 3, 7, 8-五氯二苯并呋喃	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF
		2, 3, 4, 7, 8-五氯二苯并呋喃	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF
		五氯二苯并呋喃总和	PeCDFs
		1, 2, 3, 4, 7, 8-六氯二苯并呋喃	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF
		1, 2, 3, 6, 7, 8-六氯二苯并呋喃	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF
		1, 2, 3, 7, 8, 9-六氯二苯并呋喃	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF
		2, 3, 4, 6, 7, 8-六氯二苯并呋喃	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF
		六氯二苯并呋喃总和	HxCDFs
	6	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-七氯二苯并呋喃	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF
		1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-七氯二苯并呋喃	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF
		七氯二苯并呋喃总和	HpCDFs
	7	八氯二苯并呋喃	OCDF
Co-PCB	非邻位取代体	3, 4, 4', 5-四氯联苯	3, 4, 4', 5-TeCB (#81)
		3, 3', 4, 4'-四氯联苯	3, 3', 4, 4'-TeCB (#77)
		3, 3', 4, 4', 5-五氯联苯	3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)
	单邻位取代体	3, 3', 4, 4', 5, 5' -六氯联苯	3, 3', 4, 4', 5, 5' -HxCB (#169)
		2', 3, 4, 4', 5-五氯联苯	2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)
		2, 3', 4, 4', 5-五氯联苯	2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)
		2, 3, 3', 4, 4' -五氯联苯	2, 3, 3', 4, 4' -PeCB (#105)
		2, 3, 4, 4', 5-五氯联苯	2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)
	6	2, 3', 4, 4', 5, 5' -六氯联苯	2, 3', 4, 4', 5, 5' -HxCB (#167)
		2, 3, 3', 4, 4', 5-六氯联苯	2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)
		2, 3, 3', 4, 4', 5' -六氯联苯	2, 3, 3', 4, 4', 5' -HxCB (#157)
	7	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5' -七氯联苯	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5' -HpCB (#189)

[0061] 在本发明中,通过薄膜蒸馏来进行二噁英类的去除。在薄膜蒸馏中也优选为分子蒸馏(Molecular Distillation)或短程蒸馏(SPD: Short Path Distillation)。在薄膜蒸馏中,存在有在相对于在高真空( $<0.1\text{Pa}$ )下的一定压力下从加热面蒸发出的蒸气分子的平均自由行程而言短的距离内配置冷凝器来进行的蒸馏,将这样的蒸馏称为分子蒸馏。为了提高分子蒸馏的蒸馏能力而开发出的蒸馏是短程蒸馏。关于短程蒸馏,在高于 $0.1\text{Pa}$ 的中真空区域的压力下进行,也将冷凝器在与蒸发分子的平均自由行程相等的距离前后进行配置,因此是蒸馏能力与分子蒸馏相比显著地改善而实用的方法。

[0062] 关于分子蒸馏或短程蒸馏,由于被蒸馏物暴露于高温的时间非常短,因而适于从含有耐热性差的EPA、DHA等的甘油三酯中去除不需要成分。

[0063] 关于本发明的分子蒸馏或短程蒸馏,在 $200\sim270^\circ\text{C}$ 、优选在 $220\sim260^\circ\text{C}$ 、特别优选在 $220\sim250^\circ\text{C}$ 的温度实行。另外,在压力低于 $5\text{Pa}$ 、优选在低于 $2\text{Pa}$ 、进一步优选在低于 $1\text{Pa}$ 的压力实行。另外,利用在流速为 $20\sim200(\text{kg}/\text{h})/\text{m}^2$ 、优选为 $25\sim120(\text{kg}/\text{h})/\text{m}^2$ 的条件下实行的薄膜法来进行。如果流量过少,则生产率降低,因而优选一边确认去除二噁英类,一边在

能够去除的范围以最大量流动。如果在这样的条件下进行蒸馏，则虽然是耐温度性差的高度不饱和脂肪酸，但是基本上不产生品质的劣化。

[0064] 通过在这样的条件下进行蒸馏，从而可将二噁英类之中的PCDD以及PCDF控制为小于测定极限，即，实质上为0。此处关于0，例如，根据表6检测极限的数值来计算时，则可设为小于0.043pg-TEQ/g，即，小于0.05pg-TEQ/g。也可将共面多氯联苯降低至小于0.2pg-TEQ/g，进一步降低至小于0.1pg-TEQ/g，小于0.05pg-TEQ/g，小于0.02pg-TEQ/g，小于0.01pg-TEQ/g。

[0065] 另外，在溴化阻燃剂中，如果以BDE-100、BDE-49、BDE-99、BDE-47等为指标，则可将它们降低为小于0.05μg/g，优选为小于0.03μg/g，进一步为小于0.02μg/g。

[0066] 以下说明本发明的方法的实施方式。

[0067] 原料油优选使用利用水洗等方法实施脱胶处理而得到的油。将水洗了的原料油直接在上述条件下输送至分子蒸馏或短程蒸馏，将胆固醇、游离脂肪酸、环境污染物质等作为馏分而去除，获得包含甘油三酯的残馏分。该残馏分也可直接使用，也可进一步进行利用活性炭、活性白土等的脱色处理、利用水蒸汽蒸馏等的除臭处理而使用。可将这样制造的精制油脂用作饲料、食品、添加剂的成分。

[0068] 进一步，通过使用上述的残馏分作为原料，从而可制造减低了二噁英类的含量的乙酯。

[0069] 向残馏分中加入乙醇和催化剂或酶，进行反应，生成甘油三酯的构成脂肪酸与乙醇的酯。关于乙酯化，使用公知的任一种方法都没有关系。

[0070] 在进行乙酯化后，也可根据需要进一步精制。为了提高EPA乙酯、DHA乙酯的纯度，可进一步使用分子蒸馏、精馏、柱层析等方法。具体而言，可通过日本特开平5-222392(同族专利EP0610506)、日本特开平4-41457(同族专利EP0460917)、日本特开平6-33088等中记载的方法进行精制。

[0071] 精馏是在高真空下利用3塔以上的蒸馏塔来进行的，可通过将EPA乙酯和/或DHA乙酯作为主馏分，与挥发性更高的初馏分以及挥发性更低的残馏分分离从而获得。作为精馏的条件，温度为150～200℃，优选为160～190℃，进一步优选为170～190℃，压力为1～300Pa，优选为1～200Pa，进一步优选为1～133Pa。优选在1～133Pa的真空度下，获得160～190℃、优选为170～190℃的主馏分。

[0072] 特别优选在精馏后进行柱层析的方法。本申请发明人等发现了，利用精馏将EPA、DHA浓缩时，则二噁英类的浓度相对升高，但是通过进行柱层析，从而可相对于精馏前的水平而言降低。在柱层析中可使用硅胶、离子交换树脂、活性白土、硝酸银等，但是特别优选反相分配系的柱层析。按照构成反相分配系的方式，例如可使用烷基键合二氧化硅填充剂(ODS柱等)等，另外，作为溶剂系，可使用水、醇、酮类。优选为甲醇。它们可单独使用，或者也可混合使用。

[0073] 通过将上述的精馏、柱层析进行组合，可将高度不饱和脂肪酸进行浓缩，另一方面降低环境污染物质的浓度。可将高度不饱和脂肪酸，例如，EPA乙酯和/或DHA乙酯的浓度提高为80面积%以上、85面积%以上、90面积%以上、95面积%以上、进一步96面积%以上的纯度，且可使二噁英类之中的PCDD以及PCDF成为测定极限以下，即，实质上0(在根据检测

极限的计算中小于0.043pg-TEQ/g),也可将共面多氯联苯降低至小于0.1pg-TEQ/g,进一步小于0.03pg-TEQ/g,小于0.01pg-TEQ/g。或者,对于溴化阻燃剂,可将BDE-47的量降低为小于0.18ng/g,可将BDE-100的量降低为小于0.03ng/g,可将BDE-49的量降低为小于0.05ng/g,或者可将BDE-99的量降低为小于0.05ng/g。可将BDE-100、BDE-49、BDE-99、BDE-47降低为小于0.05μg/g,优选为小于0.03μg/g,进一步为小于0.02μg/g。作为药品,EPA乙酯和/或DHA乙酯的浓度优选为96面积%以上的纯度。

[0074] 它们这样的高度不饱和脂肪酸的浓度高并且环境污染物质的浓度低的游离脂肪酸、脂肪酸酯,适合用于以高度不饱和脂肪酸作为有效成分的药品、添加剂原料。

[0075] 在药品以及食品添加剂等中使用的情况下,需要根据目的将脂肪酸中的EPA和/或DHA的含量进行浓缩。在该情况下,可通过利用脂肪酶反应将高度不饱和脂肪酸选择性浓缩的方法(WO2009/17102等)从而将甘油酯中的高度不饱和脂肪酸进行浓缩。对于进行了这样的处理的甘油酯,也可通过使用本发明的方法,从而提高高度不饱和脂肪酸的浓度,另一方面减低环境污染物质。

[0076] 高度不饱和脂肪酸可通过将利用上述方法制造的高度不饱和脂肪酸的酯进行水解而获得。

[0077] 以下记载本发明的实施例,但本发明不受它们的任何限定。

[0078] 二噁英类、溴化阻燃剂的测定

[0079] 在本发明的实施例中,关于二噁英类的测定,委托财团法人日本食品分析中心。测定方法根据“食品的二噁英类的测定方法暂定方针(平成20年2月)”(平成11年卫食第138号、卫乳第200号)来进行。

[0080] 关于溴化阻燃剂的测定,委托作为食品等的分析公司的eurofins。测定方法根据高分辨率质谱分析法(HRGC/HRMS法)来进行。

[0081] 酸值(AV)的测定

[0082] 在本发明的实施例中,酸值(AV)的测定按照基准油脂分析试验法(2003年度版)(社团法人日本油化学会编)进行。

[0083] 脂肪酸组成的测定

[0084] 关于原料中使用的鱼油以及进行利用短程蒸馏的处理后的油的脂肪酸组成,将鱼油进行乙酯化并利用气相色谱法来测定。即,向鱼油40μL中加入1N乙醇钠/乙醇溶液1mL,搅拌约30秒。然后,加入1mL的1N盐酸并中和,加入己烷2mL、饱和硫酸氨水溶液3mL,进行搅拌,静置,然后利用气相色谱法来测定上层。

[0085] 气相色谱法分析条件

[0086] 机器种类:Agilent 6850 GC system(Agilent公司)

[0087] 柱:DB-WAX J&W 123-7032E

[0088] 柱温度:200°C

[0089] 进样温度:300°C

[0090] 进样方法:分流

[0091] 分流比:100:1

[0092] 检测器温度:300°C

[0093] 检测器:FID

[0094] 载气:氦气

[0095] 实施例1

[0096] 使用酸值、二噁英类的含量不同的2种沙丁鱼原油,进行了在各种蒸馏条件下蒸馏并且去除二噁英类的试验。所使用的蒸馏装置是短程蒸馏装置 (SPD) KD 10 (UIC GmbH公司制,蒸馏表面积0.1m<sup>2</sup>)。将蒸馏的条件(温度、压力、流速)示于表2。将蒸馏温度固定于250°C,将压力在0.4~3.0Pa的范围内变动,将流速在25~121(kg/hr)/m<sup>2</sup>的范围内变动。

[0097] 将原料油和蒸馏后的二噁英类浓度和酸值示于表2。

[0098] 不论原料油的酸值的高低,另外,不论原料油的二噁英类的含量的多寡,在任一种条件下都可将二噁英类的含量降低为0.1pg-TEQ/g以下。

[0099] 表2

原料	沙丁鱼粗油1				沙丁鱼粗油2			
	原料油1	条件1	条件2	条件3	原料油2	条件4	条件5	条件6
[0100]	PCDD+PCDF (pg-TEQ/g)	0.20	0.00	0.00	0.00	3.48	0.00	0.00
	Coplaner PCBs (pg-TEQ/g)	3.20	0.00	0.01	0.03	11.12	0.04	0.01
	合计(二噁英类) (pg-TEQ/g)	3.40	0.00	0.01	0.03	14.60	0.04	0.01
	温度 °C	250	249	249		249	249	249
	压力 Pa	0.7	1.3	1.5		0.4	0.8	3.0
	流速 (kg/h)/m <sup>2</sup>	25	78	112		30	72	121
	酸值	10.51	0.29	0.38	0.35	4.86	0.12	0.26
								0.21

[0101] 实施例2

[0102] 使用与实施例1相同的装置,将鲔鱼油(实施了脱胶、脱氧处理的精制油)在表3的蒸馏条件下进行了二噁英类的去除。如表3所示,即使是鲔鱼油,也可利用本发明的方法(蒸馏温度250°C、压力0.1Pa、流速48(kg/hr)/m<sup>2</sup>),从而将二噁英类的含量降低为0.1pg-TEQ/以下。

[0103] 另外,使用其它的短程蒸馏装置 (SPD) KD 6 (UIC GmbH公司制,蒸馏表面积0.06m<sup>2</sup>)而从沙丁鱼粗油中去除了二噁英类。如表3所示,在该装置中也可利用本发明的方法(蒸馏温度270°C,压力0.6Pa,流速20(kg/hr)/m<sup>2</sup>)将二噁英类的含量降低为0.1pg-TEQ/以下。

[0104] 表3

原料	轻度精制鲔鱼油		沙丁鱼粗油3	
	使用装置	KD-10	KD-6	
	原料油3	条件7	原料油4	条件8
[0105]	PCDD+PCDF (pg-TEQ/g)	1.72	0.00	0.11 0.00
	Coplaner PCBs (pg-TEQ/g)	7.86	0.04	7.87 0.01
	合计(二噁英类) (pg-TEQ/g)	9.58	0.04	7.98 0.01
	温度 °C	250		270
	压力 Pa	0.1		0.6
	流速 (kg/h)/m <sup>2</sup>	48		20
	残馏分 wt%	99.2		92.1
	馏去分 wt%	0.8		7.9
	酸值	--	5.79	0.14

[0106] 实施例3

[0107] 使用离心式分子蒸馏装置MS380(日本车辆制造株式会社制,蒸馏表面积0.11m<sup>2</sup>),将沙丁鱼粗油在表4所示的蒸馏条件下进行了二噁英类的去除。如表4所示,即使利用分子

蒸馏装置,也可与实施例1、2同样地将二噁英类的含量降低为0.2pg-TEQ/以下。

[0108] 表4

原料	沙丁鱼粗油4			沙丁鱼粗油5		
	原料油5	条件9	条件10	原料油6	条件11	条件12
PCDD+PCDF (pg-TEQ/g)	0.17	0.10	0.03	0.09	0.05	0.00
Coplaner PCBs (pg-TEQ/g)	1.12	0.05	0.00	0.52	0.01	0.00
合计(二噁英类) (pg-TEQ/g)	1.29	0.15	0.03	0.61	0.07	0.00
温度 °C		220	240		240	260
压力 Pa		0.67	0.67		0.67	0.67
流速 (kg/h)/m <sup>2</sup>		182	182		182	182
酸值	5.61	0.31	0.12	2.85	0.17	0.11

[0110] 实施例4

[0111] 将沙丁鱼原油(酸值6,含有EPA19%、DHA8%)用85°C的温水(相对于原油为5%)进行水洗,然后使用短程蒸馏装置(SPD)KD1800(UIC GmbH公司制,蒸馏面积18m<sup>2</sup>),进行了短程蒸馏。条件为真空度0.7~1Pa、本体温度250°C、供给量约2000kg/H(流速110(kg/h)/m<sup>2</sup>)。

[0112] 将原油和蒸馏后(SPD油)的油中的二噁英类的测定结果分别示于表5、6。可将二噁英类的总量以毒性当量计从3.0pg-TEQ/g降低为0.014pg-TEQ/g。另外,蒸馏后的油的酸值为0.2以下,在脂肪酸组成方面没有变化。

[0113] 表5

沙丁鱼原油		试样量: 10.09 g				
分析项目	实测浓度 (pg/g)	试样的 检测下限 (pg/g)	毒性等价 系数 (TEF)	毒性当量 (TEQ) (pg-TEQ/g)		
PCDD	2, 3, 7, 8-TeCDD	N.D.	0.01	1	0	
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	0.03	0.01	1	0.03	
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	N.D.	0.03	0.1	0	
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	N.D.	0.02	0.1	0	
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	N.D.	0.03	0.1	0	
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	N.D.	0.03	0.01	0	
	OCDD	0.08	0.05	0.0003	0.000024	
	全部 PCDDs	—	—	—	0.030024	
PCDF	2, 3, 7, 8-TeCDF	0.32	0.01	0.1	0.032	
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF (+1, 2, 3, 4, 8-PeCDF)	0.05	0.01	0.03	0.0015	
	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0.09	0.01	0.3	0.027	
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF (+1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDF)	0.02	0.02	0.1	0.002	
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	N.D.	0.02	0.1	0	
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	N.D.	0.03	0.1	0	
	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	N.D.	0.03	0.1	0	
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	N.D.	0.02	0.01	0	
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	N.D.	0.02	0.01	0	
	OCDF	N.D.	0.05	0.0003	0	
	全部 PCDFs	—	—	—	0.0625	
	全部 (PCDDs+PCDFs)	—	—	—	0.092524	
Co-PCB	非 邻 位 取 代 体	3, 4, 4', 5-TeCB (#81)	0.75	0.02	0.0003	0.000225
	3, 3', 4, 4'-TeCB (#77)	82	0.05	0.0001	0.0082	
	3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	28	0.04	0.1	2.8	
	3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)	1.9	0.02	0.03	0.057	
	全部的非邻位取代体	112.65	—	—	2.865425	
	单 邻 位 取 代 体	2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	19	0.4	0.00003	0.00057
	2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	1400	2	0.00003	0.042	
	2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	510	0.8	0.00003	0.0153	
	2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	17	0.6	0.00003	0.00051	
	2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#167)	130	0.8	0.00003	0.0039	
	2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)	210	0.5	0.00003	0.0063	
	2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB (#157)	44	0.4	0.00003	0.00132	
	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB (#189)	24	0.4	0.00003	0.00072	
	全部的单邻位取代体	2354	—	—	0.07062	
	全部的共面多氯联苯	2466.65	—	—	2.936045	
	全部的二恶英类	—	—	—	3.0	
同族 体	PCDD	TeCDDs	N.D.	0.01	—	
		PeCDDs	0.03	0.01	—	
		HxCDDs	N.D.	0.03	—	
		HpCDDs	0.04	0.03	—	
		OCDD	0.08	0.05	—	
	PCDF	全部 PCDDs	0.15	—	—	
		TeCDFs	0.43	0.01	—	
		PeCDFs	0.14	0.01	—	
[0114]	[0114]	HxCDFs	0.02	0.03	—	
		HpCDFs	N.D.	0.02	—	
		OCDF	N.D.	0.05	—	
		全部 PCDFs	0.59	—	—	
		全部 (PCDDs+PCDFs)	0.74	—	—	

- [0115] 注1. 实测浓度小于检测下限的情况下由“N.D.”表示
- [0116] 2. 毒性当量 (TEQ) 通过将小于检测下限的实测浓度设为“0”而算出
- [0117] 3. 毒性等价系数 (TEF) 使用WHO (2006)
- [0118] 4. 1,2,3,7,8-PeCDF以及1,2,3,4,7,8-HxCDF无法通过SP-2331柱而分离出来, 因而以合计值进行表示

[0119] 表6

分析项目		沙丁鱼SPD油		试样量: 10.04 g		
		实测浓度 (pg/g)	试样的 检测下限 (pg/g)	毒性等价 系数 (TEF)	毒性当量 (TEQ) (pg-TEQ/g)	
PCDD	2, 3, 7, 8-TeCDD	N.D.	0.01	1	0	
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	N.D.	0.01	1	0	
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	N.D.	0.03	0.1	0	
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	N.D.	0.02	0.1	0	
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	N.D.	0.03	0.1	0	
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	N.D.	0.03	0.01	0	
	OCDD	N.D.	0.05	0.0003	0	
	全部 PCDDs	—	—	—	0	
PCDF	2, 3, 7, 8-TeCDF	N.D.	0.01	0.1	0	
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF (+1, 2, 3, 4, 8-PeCDF)	N.D.	0.01	0.03	0	
	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	N.D.	0.01	0.3	0	
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF (+1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDF)	N.D.	0.02	0.1	0	
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	N.D.	0.02	0.1	0	
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	N.D.	0.03	0.1	0	
	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	N.D.	0.03	0.1	0	
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	N.D.	0.02	0.01	0	
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	N.D.	0.02	0.01	0	
	OCDF	N.D.	0.05	0.0003	0	
	全部 PCDFs	—	—	—	0	
	全部 (PCDDs+PCDFs)	—	—	—	0	
[0120]	非 邻 位 取 代 体	3, 4, 4', 5-TeCB (#81)	N.D.	0.02	0.0003	0
	3, 3', 4, 4'-TeCB (#77)	0.23	0.05	0.0001	0.000023	
	3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	0.10	0.04	0.1	0.010	
	3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)	0.02	0.02	0.03	0.0006	
	全部的非邻位取代体	0.35	—	—	0.010623	
	2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	1.6	0.4	0.00003	0.000048	
	2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	75	2	0.00003	0.00225	
	2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	18	0.8	0.00003	0.00054	
CO-PCB	2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	1.5	0.6	0.00003	0.000045	
	2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#167)	10	0.8	0.00003	0.00030	
	2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)	13	0.5	0.00003	0.00039	
	2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB (#157)	2.8	0.4	0.00003	0.000084	
	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB (#189)	2.2	0.4	0.00003	0.000066	
	全部的单邻位取代体	124.1	—	—	0.003723	
	全部的共面多氟联苯	124.45	—	—	0.014346	
	全部的二噁英类	—	—	—	0.014	
同族体	TeCDDs	N.D.	0.01	—	—	
	PeCDDs	N.D.	0.01	—	—	
	HxCDDs	N.D.	0.03	—	—	
	HpCDDs	N.D.	0.03	—	—	
	OCDD	N.D.	0.05	—	—	
	全部 PCDDs	0	—	—	—	
	TeCDFs	N.D.	0.01	—	—	
	PeCDFs	N.D.	0.01	—	—	
PCDF	HxCDFs	N.D.	0.03	—	—	
	HpCDFs	N.D.	0.02	—	—	
	OCDF	N.D.	0.05	—	—	
	全部 PCDFs	0	—	—	—	
	全部 (PCDDs+PCDFs)	0	—	—	—	

[0121] 注1. 实测浓度小于检测下限的情况下由“N.D.”表示

[0122] 2. 毒性当量 (TEQ) 通过将小于检测下限的实测浓度设为“0”而算出

[0123] 3. 毒性等价系数 (TEF) 使用WHO (2006)

[0124] 4. 1,2,3,7,8-PeCDF以及1,2,3,4,7,8-HxCDF无法通过SP-2331柱而分离出来,因

而以合计值进行表示

[0125] 实施例5

[0126] 将沙丁鱼粗油在与实施例4相同的条件下进行短程蒸馏,通过前述的方法测定出蒸馏前后的脂肪酸组成。将结果示于表7。示出了因加热而容易发生氧化、异构化等改性的碳原子数18以上、双键数3以上的脂肪酸在原料油和蒸馏后的脂肪酸整体中所占的比例及其增减。任一脂肪酸的增减都是轻微的,对于双键数多的脂肪酸,变动也不会特别大。由该结果确认了:本发明的方法对于在不使高度不饱和脂肪发生改性的状态下去除二噁英类而言是优异的方法。表7中,ARA是花生四烯酸,DPA是二十二碳五烯酸。

[0127] 表7

	C18:3 n-6	C18:3 n-3	C18:4 n-3	ARA	C20:4 n-3	EPA	DPA	DHA
原料油(面积%)	0.65	0.62	2.55	1.25	0.85	21.89	2.60	7.67
蒸馏后(面积%)	0.63	0.57	2.53	1.26	0.86	21.86	2.62	7.65
增减 (蒸馏后-原料油)	-0.02	-0.05	-0.03	0.01	0.01	-0.03	0.02	-0.01

[0129] 实施例6

[0130] 将由实施例4制造的蒸馏后的油作为原料,制造了EPA乙酯。

[0131] 关于制造方法,将通过SPD进行了蒸馏处理的油在碱性催化剂下与乙醇进行乙醇分解反应,制成乙酯。利用温水进行水洗,然后进行脱水,通过精馏(真空度13Pa、主馏分的温度约176°C)而获得主馏分,进一步使用反相分配系(ODS)的柱层析来进行HPLC处理,将溶剂蒸馏去除,制造了EPA纯度97%的EPA乙酯。

[0132] 与实施例4同样地测定该乙酯的二噁英类,将结果示于表8。利用乙酯化以及随后的精制行程从而不会使二噁英类发生浓缩,使用实施例4的进行了处理的原料从而可制造二噁英类的总量以毒性当量计为0.07pg-TEQ/g以下的EPA乙酯。表8示出使用3个不同的批次的原料而实施的结果。根据本发明的方法确认出,可稳定地制造二噁英类的总量以毒性当量计为0.006~0.021pg-TEQ/g的EPA乙酯。关于测定极限以下的ND,意味着即使通过插入测定极限的数值来计算,数值也仅仅升高0.005,可制造0.011~0.026pg-TEQ/g的EPA乙酯。

[0133] 表8

		毒性等价系数 TEF	Lot 1		Lot 2		Lot 3	
			实测浓度 (pg/g)	毒性当量 TEQ (pg-TEQ/g)	实测浓度 (pg/g)	毒性当量 TEQ (pg-TEQ/g)	实测浓度 (pg/g)	毒性当量 TEQ (pg-TEQ/g)
[0134]	P C D D	2,3,7,8-TCDD	1	ND.	0	ND.	0	ND.
		1,2,3,7,8-PeCDD	1	ND.	0	ND.	0	ND.
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	ND.	0	ND.	0	ND.
		1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	ND.	0	ND.	0	ND.
		1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	ND.	0	ND.	0	ND.
		1,2,3,4,6,7,8-HxCDD	0.01	ND.	0	ND.	0	ND.
		OCDD	0.0003	ND.	0	ND.	0	ND.
[0134]	P C D F	2,3,7,8-TCDF	0.1	ND.	0	ND.	0	ND.
		1,2,3,7,8-PeCDF	0.03	ND.	0	ND.	0	ND.
		2,3,4,7,8-PeCDF	0.3	ND.	0	ND.	0	ND.
		1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	ND.	0	ND.	0	ND.
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	ND.	0	ND.	0	ND.
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	ND.	0	ND.	0	ND.
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	ND.	0	ND.	0	ND.
		1,2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.01	ND.	0	ND.	0	ND.
		1,2,3,4,7,8,9-HxCDF	0.01	ND.	0	ND.	0	ND.
		OCDF	0.0003	ND.	0	ND.	0	ND.
		全部 PCDDs +PCDFs		0	0	0	0	0
[0134]	非 邻 位 代 替 共 面 多 氯 联 苯 单 邻 位 代 替 体	3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.0001	0.82	0.000082	0.54	0.000054	0.45 0.000045
		3,4,4',5-TeCB (#81)	0.0003	ND.	0	ND.	0	ND.
		3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.1	ND.	0	ND.	0	ND.
		3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.03	ND.	0	ND.	0	ND.
		2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.0003	66	0.0198	19	0.0057	31 0.0093
		2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.0003	ND.	0	ND.	0	ND.
		2,3',4,4',5-PeCB (#118)	0.0003	31	0.00093	0.45	0.000135	1.2 0.00036
		2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.0003	ND.	0	ND.	0	ND.
		2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.0003	ND.	0	ND.	0	ND.
		2,3,3',4,4',5-HxCB (#157)	0.0003	ND.	0	ND.	0	ND.
		2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.0003	ND.	0	ND.	0	ND.
		2,3,3',4,4',5,5'-HxCB (#189)	0.0003	ND.	0	ND.	0	ND.
		全部的共面多氯联苯			0.020812		0.005889	0.009705
		全部 TEQ(pg-TEQ/g)		0.021		0.006		0.010

[0135] 实施例7

[0136] 对于乙酯化后的精制工序的精馏和柱层析处理对二噁英类的浓度造成的影响,进行了确认。作为原料油,使用了仅进行了脱氧、脱色处理而没有进行薄膜蒸馏的沙丁鱼原油。这是因为,使用了稍微多地包含二噁英类的油脂时,容易观察精制处理的影响。

[0137] 利用碱性催化剂将原料油进行乙酯化。首先将乙酯施加于精馏工序,采集了包含碳原子数20的脂肪酸的乙酯的馏分。接着,利用ODS的柱层析,采集了二十碳五烯酸乙酯的馏分。

[0138] 在各阶段,测定出二噁英类。

[0139] 表9示出了变动大的4个成分(绝对量和毒性当量)和二噁英类的合计(毒性当量)。与酯化后相比,通过精馏工序,使得#105、#118的成分大幅浓缩了。另一方面,在#77方面不如说是降低了。在精馏方面可认为,二十碳五烯酸乙酯等与二噁英类显示出类似的行为,伴随着二十碳五烯酸乙酯等的浓缩而二噁英类发生了浓缩。

[0140] 通过柱处理,使得#77不变,或者稍稍增加,与此相对,其它成分大幅降低了。在柱处理方面可认为,乙酯与二噁英类显示不同的行为,从而可分离。

[0141] 因此,通过将精馏与柱处理进行组合,可同时实现将目标的乙酯进行浓缩以及使二噁英类减低。

[0142] 表9

	非邻位取代 3,3'4,4'-TeCB (#77)	非邻位取代 3,3'4,4',5-PeCB (#126)	单邻位取代 2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	单邻位取代 2,3',4,4',5-PeCB (#118)	二噁英类合计
乙酯化后	380 pg/g (0.038 pg-TEQ/g)	82 pg/g (8.2 pg-TEQ/g)	4700 pg/g (0.47 pg-TEQ/g)	9700 pg/g (0.97 pg-TEQ/g)	(10.62 pg-TEQ/g)
精馏后	250 (0.025)	170 (17)	24000 (2.4)	30000 (3)	(23.44)
柱层析后	260 (0.026)	0.69 (0.069)	3700 (0.37)	180 (0.018)	(0.48)

[0144] 实施例8

[0145] 以沙丁鱼粗油为原料,与实施例4同样地操作,获得用SPD进行了蒸馏的SPD油,进一步利用与实施例6相同的方法来进行乙酯化、精制,获得了EPA乙酯。测定出它们中的溴化阻燃剂的含量。测定委托作为分析机构的eurofins。将结果示于表10。原料沙丁鱼油中所含的溴化阻燃剂中的任一者都减低为检测极限以下。可确认,原料油中包含检测极限以上的BDE-100、BDE-49、BDE-99、BDE-47、BDE-28、BDE-66、BDE-154中的任一者都降低了,特别是BDE-100、BDE-49、BDE-99、BDE-47明确地减低。

[0146] 表10

	沙丁鱼油		SPD油		乙酯	
	< 2.0	ng/g	< 2.0	ng/g	< 2.0	ng/g
<b>CYR11 HBCD (六溴环十二烷)</b>						
六溴环十二烷 HBCD ( $\alpha, \beta, \gamma$ 的总和)						
<b>CYR16 pbb (多溴联苯)</b>						
2,2',3,3',4,4',5,5'- 六溴苯 # BB 206	< 0.218	ng/g	< 0.216	ng/g	< 0.222	ng/g
2,2',3,3',4,4',5,5'- 八溴苯 # BB 194	< 0.109	ng/g	< 0.108	ng/g	< 0.111	ng/g
2,2',3,4,4',5,5'- 七溴苯 # BB 180	< 0.0544	ng/g	< 0.0541	ng/g	< 0.0554	ng/g
2,2',4,4',5,5'- 六溴苯 # 153	< 0.0326	ng/g	< 0.0325	ng/g	< 0.0333	ng/g
2,2',4,5,5'- 五溴苯 # 101	< 0.0218	ng/g	< 0.0216	ng/g	< 0.0222	ng/g
2,2',5,5'- 四溴苯 # 52	< 0.0109	ng/g	< 0.0108	ng/g	< 0.0111	ng/g
十溴苯 # 209	< 0.544	ng/g	< 0.541	ng/g	< 0.554	ng/g
溴苯类的总和(按照定量极限值换算)	0.990	ng/g	0.985	ng/g	1.01	ng/g
溴苯类的总和(定量极限值以下的删除)	ND	ng/g	ND	ng/g	ND	ng/g
<b>CYR21 PBDE (LR)</b>						
2,2',3,3',4,4',5,5'- 六溴二苯醚 (BDE-206)	< 0.218	ng/g	< 0.216	ng/g	< 0.222	ng/g
2,2',3,3',4,4',6,6'- 八溴二苯醚 (BDE-197)	< 0.109	ng/g	< 0.108	ng/g	< 0.111	ng/g
2,2',3,3',4,4',5,6,6'- 八溴二苯醚 (BDE-207)	< 0.218	ng/g	< 0.216	ng/g	< 0.222	ng/g
2,2',3,4,4',5,5'- 八溴二苯醚 (BDE-196)	< 0.109	ng/g	< 0.108	ng/g	< 0.111	ng/g
2,2',3,4,4',5'- 六溴二苯醚 (BDE-138)	< 0.0326	ng/g	< 0.0325	ng/g	< 0.0333	ng/g
2,2',3,4,4',6,6'- 七溴二苯醚 (BDE-184)	< 0.0544	ng/g	< 0.0541	ng/g	< 0.0554	ng/g
2,2',4,4',5,6'- 六溴二苯醚 (BDE-154)	0.0384	ng/g	< 0.0325	ng/g	< 0.0333	ng/g
2,2',4,4',6- 五溴二苯醚 (BDE-100)	0.0691	ng/g	< 0.0216	ng/g	< 0.0222	ng/g
2,2',4,5'- 四溴二苯醚 (BDE-49)	0.108	ng/g	< 0.0108	ng/g	< 0.0111	ng/g
2,2',4- 三溴二苯醚 (BDE-17)	0.0118	ng/g	< 0.0108	ng/g	< 0.0111	ng/g
2,2',3',4,4',5',6- 七溴二苯醚 (BDE-183)	< 0.0544	ng/g	< 0.0541	ng/g	< 0.0554	ng/g
2,2',3,4,4'- 五溴二苯醚 (BDE-85)	< 0.0218	ng/g	< 0.0216	ng/g	< 0.0222	ng/g
2,2',4,4',5,5'- 六溴二苯醚 (BDE-153)	< 0.0326	ng/g	< 0.0325	ng/g	< 0.0333	ng/g
2,2',4,4',5- 五溴二苯醚 (BDE-99)	0.0994	ng/g	< 0.0216	ng/g	< 0.0222	ng/g
2,2',4,4'- 四溴二苯醚 (BDE-47)	0.354	ng/g	0.0131	ng/g	< 0.0111	ng/g
2,3,3',4,4',5',6- 七溴二苯醚 (BDE-191)	< 0.0544	ng/g	< 0.0541	ng/g	< 0.0554	ng/g
2,3,3',4,4',5- 六溴二苯醚 (BDE-156)	< 0.0326	ng/g	< 0.0325	ng/g	< 0.0333	ng/g
2,3',4,4',6- 五溴二苯醚 (BDE-119)	< 0.0218	ng/g	< 0.0216	ng/g	< 0.0222	ng/g
2,3',4,4'- 四溴二苯醚 (BDE-66)	0.0281	ng/g	< 0.0108	ng/g	< 0.0111	ng/g
2,3',4',6- 四溴二苯醚 (BDE-71)	< 0.0109	ng/g	< 0.0108	ng/g	< 0.0111	ng/g
2,4,4'- 三溴二苯醚 (BDE-28)	0.0251	ng/g	< 0.0108	ng/g	< 0.0111	ng/g
3,3',4,4',5- 五溴二苯醚 (BDE-126)	< 0.0218	ng/g	< 0.0216	ng/g	< 0.0222	ng/g
3,3',4,4'- 四溴二苯醚 (BDE-77)	< 0.0109	ng/g	< 0.0108	ng/g	< 0.0111	ng/g
八溴二苯醚类的总和(按照定量极限值换算)	0.218	ng/g	0.216	ng/g	0.222	ng/g
八溴二苯醚类的总和(定量极限值以下的删除)	ND	ng/g	ND	ng/g	ND	ng/g
十溴二苯醚 (BDE-209)	< 1.09	ng/g	< 1.08	ng/g	< 1.11	ng/g
四溴二苯醚类的总和(按照定量极限值换算)	0.513	ng/g	0.0564	ng/g	0.0554	ng/g
四溴二苯醚类的总和(定量极限值以下的删除)	0.491	ng/g	0.0131	ng/g	ND	ng/g
三溴二苯醚类的总和(按照定量极限值换算)	0.0369	ng/g	0.0216	ng/g	0.0222	ng/g
三溴二苯醚类的总和(定量极限值以下的删除)	0.0369	ng/g	ND	ng/g	ND	ng/g
九溴二苯醚类的总和(按照定量极限值换算)	0.433	ng/g	0.443	ng/g	0.443	ng/g
九溴二苯醚类的总和(定量极限值以下的删除)	ND	ng/g	ND	ng/g	ND	ng/g
溴二苯醚类的总和(按照定量极限值换算)	2.82	ng/g	2.21	ng/g	2.26	ng/g
溴二苯醚类的总和(定量极限值以下的删除)	0.735	ng/g	0.0131	ng/g	ND	ng/g
六溴二苯醚类的总和(按照定量极限值换算)	0.136	ng/g	0.130	ng/g	0.133	ng/g
六溴二苯醚类的总和(定量极限值以下的删除)	0.0384	ng/g	ND	ng/g	ND	ng/g
七溴二苯醚类的总和(按照定量极限值换算)	0.163	ng/g	0.162	ng/g	0.166	ng/g
七溴二苯醚类的总和(定量极限值以下的删除)	ND	ng/g	ND	ng/g	ND	ng/g
五溴二苯醚类的总和(按照定量极限值换算)	0.234	ng/g	0.108	ng/g	0.111	ng/g
五溴二苯醚类的总和(定量极限值以下的删除)	0.169	ng/g	ND	ng/g	ND	ng/g
<b>CYR26 TBBPA (四溴双酚A)</b>						
四溴双酚A(定量极限值以下的删除)	< 0.538	ng/g	< 0.544	ng/g	< 0.544	ng/g

[0148] 产业可利用性

[0149] 通过本发明,可提供如下的油脂:其可显著地减低含有EPA、DHA的鱼油那样的、含

有高度不饱和脂肪酸作为构成脂肪酸的油脂中所含的环境污染物、特别是二噁英类、溴化阻燃剂。可用于饲料、食品、添加剂、药品等。