



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I522044 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：099130240

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 07 日

(51)Int. Cl. : A23D9/007 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/07 日本 2009-206504

(71)申請人：日清奧利友集團股份有限公司 (日本) THE NISSHIN OILIO GROUP, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：村野賢博 MURANO, YOSHIHIRO (JP)；中澤祐人 NAKAZAWA, YUTO (JP)；平井浩 HIRAI, HIROSHI (JP)；有本真 ARIMOTO, SHIN (JP)；齋田利典 SAIDA, TOSHINORI (JP)；小森亮平 KOMORI, RYOHHEI (JP)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

TW 445134

US 4939115

Dr. Rüdiger Weisshaar, " Fatty acid esters of 3-MCPD:Overview of occurrence in different types of foods" , 2009 年 02 月 11 日, 網址;
<http://www.ilsil.org/Europe/Documents/E2009MCPD-7.pdf>。

Bertrand Matthäus, " Potential ways of reduction of 3-MCPD esters in vegetable oils/data on mitigation" , 2009 年 2 月 5、6 日, 網址;
<http://www.ilsil.org/Europe/Documents/E2009MCPD-11.pdf>。

Food and Agriculture Organization of the United Nations, " DISCUSSION PAPER ON CHLOROPROPANOLS DERIVED FROM THE MANUFACTURE OF ACID-HVP AND THE HEAT PROCESSING OF FOODS" , 2007 年 2 月, 網址;
ftp://ftp.fao.org/codex/Meetings/CCCF/cccf1/cf01_13e.pdf。

審查人員：李惟宇

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

甘油酯組成物及該甘油酯組成物的製造方法

(57)摘要

本發明提供：一種甘油酯組成物，上述甘油酯組成物含有較少的縮水甘油之脂肪酸酯及/或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯；該甘油酯組成物的製造方法；降低甘油酯組成物中的縮水甘油之脂肪酸酯及/或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯的含量的方法；以及抑制縮水甘油之脂肪酸酯及/或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯的生成之方法。本發明之甘油酯組成物的製造方法，其特徵在於將甘油酯組成物以 100℃～240℃的溫度條件進行脫臭處理，且該甘油酯組成物含有：選自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種；及/或含有 3 質量%以上之二酸甘油酯。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99130240

※申請日：

99.9.7

※IPC 分類：

A23D 9/007 (2006.01)

一、發明名稱：

甘油酯組成物及該甘油酯組成物的製造方法

二、中文發明摘要：

【課題】本發明提供：一種甘油酯組成物，上述甘油酯組成物含有較少的縮水甘油之脂肪酸酯及／或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯；該甘油酯組成物的製造方法；降低甘油酯組成物中的縮水甘油之脂肪酸酯及／或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯的含量的方法；以及抑制縮水甘油之脂肪酸酯及／或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯的生成之方法。

【解決手段】本發明之甘油酯組成物的製造方法，其特徵在於將甘油酯組成物以 100℃～240℃的溫度條件進行脫臭處理，且該甘油酯組成物含有：選自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種；及／或含有 3 質量%以上之二酸甘油酯。

三、英文發明摘要：

無

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於一種甘油酯組成物、甘油酯組成物的製造方法、降低甘油酯組成物中的縮水甘油(glycidol)之脂肪酸酯及／或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯的含量的方法、以及抑制縮水甘油之脂肪酸酯及／或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯的生成的方法。

【先前技術】

近年來，為了提高油脂的風味和穩定性，已做過各種嘗試。油脂的風味和穩定性等品質的降低與各種因素有關，已報告有因應各種因素的方法。例如，作為抑制伴隨生成熱氧化分解物之油炸用油脂劣化臭的嘗試，專利文獻 1 公開了一種使油脂中含有作為抗氧化劑之抗壞血酸等的方法。根據這種方法，藉由將抗壞血酸等油脂難溶性之有機酸以水溶液的狀態加入油脂中，並在高溫和高減壓下進行脫水處理，而能夠使抗氧化劑含在油脂中，這樣，即使長時間使用也難以產生加熱劣化臭。

然而，已知三元環醚亦即環氧乙烷之結構，化學性質不穩定且反應性高，會引起聚合等化學反應。並且，鍵結有鹵素的 3-氯丙烷類也容易反應。在一部分甘油酯組成物中，雖然微量但卻存在著具有該環氧乙烷結構之環氧化物的一種亦即縮水甘油之脂肪酸酯，而很可能引起聚合等化學變化。而且，可從縮水甘油之脂肪酸酯衍生出的 3-氯丙

烷-1,2-二醇之脂肪酸酯，也很可能引起同樣的化學反應。由於因聚合等而劣化的油脂在油炸時會產生泡沫和不愉快的氣味，要儘量避免其存在。

但是，像專利文獻 1 般添加抗氧化劑的方法，無法降低油脂中已存在的縮水甘油之脂肪酸酯或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯。在其他習知方法中尚未報告特別針對降低油脂中的縮水甘油之脂肪酸酯或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯的方法，其研發一直受到期待。

專利文獻 1：國際公開第 01/096506 號小冊子。

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明是鑒於上述問題而進行，其目的在於提供一種較少縮水甘油之脂肪酸酯及／或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯的甘油酯組成物、該甘油酯組成物的製造方法、降低甘油酯組成物中縮水甘油之脂肪酸酯及／或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯的含量的方法、以及抑制縮水甘油之脂肪酸酯及／或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯的生成之方法。

[解決問題之技術手段]

本發明人等為了解決上述問題而反覆專心研究，結果發現藉由將：選自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯、縮水甘油及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種；及／或含有 3 質量%以上之二酸甘油的甘油酯組成物，在特定的溫度下進行脫臭處理，或進

一步暴露在酸性環境中，或在比通常溫度低的低溫條件下脫臭處理，或在規定範圍的酸值內加熱處理，則能夠降低甘油酯組成物中的縮水甘油之脂肪酸酯或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯，而且，藉由同樣的方法，可期待降低具有相同官能基的縮水甘油或 3-氯丙烷-1,2-二醇，從而完成了本發明。本發明具體而言係提供下述。

(1) 一種甘油酯組成物的製造方法，其特徵在於以 $100^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 的溫度條件對甘油酯組成物進行脫臭處理，且上述甘油酯組成物含有：選自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種；及／或含有 3 質量% 以上之二酸甘油酯。

(2) 如 (1) 所述之甘油酯組成物的製造方法，其中上述甘油酯組成物含有縮水甘油之脂肪酸酯及／或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯。

(3) 如 (1) 或 (2) 所述之甘油酯組成物的製造方法，其中上述甘油酯組成物是精製油。

(4) 如 (1) ~ (3) 中任一項所述之甘油酯組成物的製造方法，其中上述甘油酯組成物的酸值為 2~30，且在上述脫臭處理前，對上述甘油酯組成物進行加熱處理。

(5) 如 (1) ~ (3) 中任一項所述之甘油酯組成物的製造方法，其中在上述脫臭處理前，將上述甘油酯組成物暴露在酸性環境中。

(6) 如 (1) ~ (3) 中任一項所述之甘油酯組成物的

製造方法，其中在上述脫臭處理後，將上述甘油酯組成物暴露在酸性環境中。

(7) 如(5)或(6)所述之甘油酯組成物的製造方法，其中上述在酸性環境中之暴露，是使上述甘油酯組成物接觸酸性加工助劑。

(8) 如(7)所述之甘油酯組成物的製造方法，其中上述酸性加工助劑是選自由：活性白土、酸性活性炭、及無機酸所組成的群組中之至少一種。

(9) 如(8)所述之甘油酯組成物的製造方法，其中上述無機酸是選自由：硫酸、磷酸、硝酸、及鹽酸所組成的群組中之至少一種。

(10) 如(5)～(9)中任一項所述之甘油酯組成物的製造方法，其中上述在酸性環境中之暴露，是在 20°C ～ 260°C 下進行。

(11) 一種甘油酯組成物，其係藉由如(1)～(10)中任一項所述之製造方法而得到。

(12) 一種甘油酯組成物，其特徵在於含有 3 質量% 以上之二酸甘油酯，且含有以 3-氯丙烷-1,2-二醇換算量計而合計含量小於 10 ppm 之選自由：3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種。

(13) 一種食品，其中含有如(11)或(12)所述之甘油酯組成物。

(14) 一種將甘油酯組成物中的縮水甘油之脂肪酸酯

及／或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯降低或抑制其生成的方法，其特徵在於以 $100^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 的溫度條件對上述甘油酯組成物進行脫臭處理，且上述甘油酯組成物含有：選自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種；及／或含有 3 質量%以上之二酸甘油酯。

(15) 如 (14) 所述之將甘油酯組成物中的縮水甘油之脂肪酸酯及／或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯降低或抑制其生成的方法，其中將甘油酯組成物暴露在酸性環境中，並以 $100^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 的溫度條件進行脫臭處理，且上述甘油酯組成物含有：選自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種；及／或含有 3 質量%以上之二酸甘油酯。

[功效]

根據本發明，可以得到一種甘油酯組成物，其縮水甘油之脂肪酸酯及／或 3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯較少。

【實施方式】

以下，詳細說明本發明的實施方式。另外，在本發明中，甘油酯是在甘油上以酯鍵鍵結 1~3 個脂肪酸而形成的，除了油脂的主要成分亦即三酸甘油酯（三醯基甘油）外，也包括二酸甘油酯（二醯基甘油）、單酸甘油酯（單醯基甘油）。

本發明之甘油酯組成物的製造方法的特徵在於以 $100^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 的溫度條件對甘油酯組成物進行脫臭處理，且上述甘油酯組成物含有：選自由 3-氯丙烷-1,2-二醇（以下稱為 3-MCPD）、3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯（以下稱為 3-MCPD 脂肪酸酯）、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種；及／或含有 3 質量％以上之二酸甘油酯。亦即，在本發明之甘油酯組成物的製造方法中，對下述任一項甘油酯組成物以 $100^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 的溫度條件進行脫臭處理：(A) 含有選自由 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種的甘油酯組成物；(B) 含有 3 質量％以上之二酸甘油酯的甘油酯組成物；或 (C) 含有選自由 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種且含有 3 質量％以上之二酸甘油酯的甘油酯組成物。如果上述脫臭處理前的甘油酯組成物是含有 3 質量％以上之二酸甘油酯者，則二酸甘油酯的含量較佳為 10～98 質量％，更佳為 60～93 質量％。在此，甘油酯組成物中的二酸甘油酯含量，例如可利用氣相色譜法（AOCS Official Method Cd 11b-91）測定。

並且，如果上述脫臭處理前的甘油酯組成物是含有選自由 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種，則利用後述方法以 3-MCPD 換算量計，甘油酯組成物中的 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯的合計含量

以 3 ppm 以上為佳，較佳為 10 ppm 以上，更佳為 10~200 ppm，最佳為 10~100 ppm。此外，本發明的甘油酯組成物的製造方法具有降低縮水甘油之脂肪酸酯和 3-MCPD 脂肪酸酯的效果，因此，如果上述甘油酯組成物中含有縮水甘油之脂肪酸酯及／或 3-MCPD 脂肪酸酯將更加有效。

並且，結構與縮水甘油之脂肪酸酯、3-MCPD 脂肪酸酯類似的縮水甘油及 3-MCPD，雖然沒有包含在通常的食用油脂中，但本發明之甘油酯組成物的製造方法也具有降低縮水甘油和 3-MCPD 的效果。

在本發明中，作為縮水甘油、縮水甘油之脂肪酸酯、3-MCPD、及 3-MCPD 脂肪酸酯的含量測定方法，使用了將上述物質測定為 3-MCPD 換算量的德國官方法（DGF Standard Methods C-III 18(09)）。

具體而言，是採集油脂樣品並添加內標物，而後在其中加入甲醇鈉的甲醇溶液，使其在室溫下反應，進行酯的皂化分解。然後，於其中加入並混合含微量醋酸的食鹽水和己烷後，再除去己烷。此時，3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、縮水甘油之脂肪酸酯全部被轉換為 3-MCPD。之後，用苯硼酸將其衍生化(derivatization)，用己烷提取，使用氣相色譜質譜裝置測定。接著，使用氣相色譜質譜裝置測定得到的色譜圖，來比較內標和 3-MCPD 的離子強度，即可藉游離 3-MCPD 換算而算出油脂中的縮水甘油、縮水甘油之脂肪酸酯、3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯的總量。

這樣，在上述德國官方法測定樣品的製備方法中，3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、縮水甘油之脂肪酸酯全部被轉換為 3-MCPD。因此，利用德國官方法測出的值就成了 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、縮水甘油之脂肪酸酯的合計含量之 3-MCPD 換算值。另外，因被測定物是植物油等甘油酯組成物，故可推論上述用德國官方法測定的物質是縮水甘油之脂肪酸酯及 3-MCPD 脂肪酸酯。

本發明之甘油酯組成物的製造方法的特徵在於將上述（1）～（3）中任一項的甘油酯組成物以比通常的油脂製造方法所使用之脫臭溫度 $240^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ 低的 $100^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 的溫度條件進行脫臭處理，溫度以 $100^{\circ}\text{C} \sim 235^{\circ}\text{C}$ 為佳，較佳為 $160^{\circ}\text{C} \sim 225^{\circ}\text{C}$ ，最佳為 $200^{\circ}\text{C} \sim 215^{\circ}\text{C}$ 。另外，從製造風味也良好的甘油酯組成物的方面而言，本發明之甘油酯組成物的製造方法較佳為經 $240^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ 的水蒸氣蒸餾處理（通常的脫臭處理）後，再次以 $100^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 的溫度條件進行脫臭處理。對脫臭溫度以外的條件沒有特別限制，以減壓或注入水蒸氣為佳，較佳為在減壓下注入水蒸氣。而且，脫臭時間以 15～150 分鐘為佳，較佳為 40～100 分鐘。

在本發明之甘油酯組成物的製造方法中，上述甘油酯組成物也可以使用精製油。藉由使用精製油，可製造風味更佳的甘油酯組成物。對於精製油，例如可使用按常規方法精製的菜籽油、大豆油、米油、紅花油、葡萄籽油、葵

花油、小麥胚芽油、玉米油、棉籽油、芝麻油、花生油、亞麻油、紫蘇油、橄欖油、棕櫚油和椰子油等植物油；將上述植物油兩種以上混合而成的調和植物油；或由上述植物油分提出來的棕櫚液油、棕櫚硬脂、棕櫚超級液油和棕櫚中間餾出物等分提食用油；上述植物油的氫化油和酯交換油等；以及中鏈脂肪酸三酸甘油酯這種直接由酯化反應製造出來的食用油。植物油的精製方法有化學精製（chemical refining）和物理精製（physical refining），使用其中任何一種精製方法都可以。另外，前者的化學精製在植物油的精製中是通常採用的方法，從原料植物中壓榨、提取後的原油經過脫膠處理、脫酸處理、脫色處理、脫蠟處理和脫臭處理等而被精製，成為精製油。相對於此，後者的物理精製是在棕櫚油和椰子油等的精製上經常使用的方法，從原料棕櫚和椰子等壓榨的原油經過脫膠處理、脫色處理、脫酸、脫臭處理而被精製，成為精製油。

在本發明之甘油酯組成物的製造方法中，較佳為在將酸值為 2~30 的上述甘油酯組成物進行上述脫臭處理前進行加熱處理。酸值為 2~30 的上述甘油酯組成物可使用原本酸值就高的甘油酯組成物和加酸調整酸值後的甘油酯組成物，較佳為使用酸值為 2~15 的上述甘油酯組成物。另外，在調整酸值時使用的酸，以游離脂肪酸為佳。這裡所謂的游離脂肪酸，是指游離脂肪酸及其鹽。對於游離脂肪酸沒有特別限制，但是，以碳數 12~22 的脂肪酸為佳，例如可以列舉棕櫚酸、油酸、亞麻油酸、硬脂酸和次亞麻油

酸等。

加熱處理時的溫度以 $100\sim 260^{\circ}\text{C}$ 為佳，較佳為 $160\sim 245^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $200\sim 225^{\circ}\text{C}$ 。在本發明之甘油酯組成物的製造方法中，所謂加熱處理，只要進行加熱即可，並無其他特別的限制，但具體而言，可列舉出：單純加熱、減壓下加熱、邊注入水蒸氣邊加熱以及在減壓下邊注入水蒸氣邊加熱等加熱方法。對於溫度以外的條件並無特別限制，但以減壓或注入水蒸氣為佳，較佳為減壓下注入水蒸氣。並且，對於加熱處理的時間並無特別限制，但較佳為 $40\sim 100$ 分鐘。

在本發明之甘油酯組成物的製造方法中，也可以在上述脫臭處理前或者上述脫臭處理後，將上述甘油酯組成物暴露在酸性環境中。從風味方面而言，以在脫臭處理前暴露在酸性環境中為佳，而如果在脫臭處理後暴露在酸性環境中，則降低縮水甘油之脂肪酸酯、3-氯丙烷-1,2-二醇上效果高。在本發明之甘油酯組成物的製造方法中，對於將上述甘油酯組成物暴露在酸性環境的方法並無特別限制，例如可列舉使上述甘油酯組成物接觸酸性加工助劑的方法、和在上述甘油酯組成物中加入碳數為 $1\sim 22$ 的有機酸的方法等，也可並用上述方法的二種以上。

並且，在酸性環境中之暴露，以在 $20\sim 260^{\circ}\text{C}$ 下進行為佳，如果是使其接觸酸性加工助劑的方法，則較佳為在 $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 進行，最佳為在 $100\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。並且，如果採用加入碳數為 $1\sim 22$ 的有機酸的方法，則較佳為在 $100\sim 260^{\circ}\text{C}$ 進

[S]

行，最佳在 180～260℃ 進行。

在使上述甘油酯組成物接觸酸性加工助劑的方法中，對於酸性加工助劑並無特別限制，例如可列舉：呈酸性的加工助劑、水溶液呈酸性的加工助劑、內含酸性氣體的加工助劑和酸殘留的加工助劑等。具體而言可列舉：白土、活性炭、矽膠、離子交換樹脂、助濾劑、沸石、纖維、催化劑、酶、將上述助劑進行酸處理者以及無機酸等，這些助劑既可單獨使用也可合用。本發明中所謂的白土是指以蒙脫石為主的黏土。對白土並無特別限制，包括了下述任何一種：酸性白土、或被施以活性化處理的酸性白土亦即活性白土。本發明中所謂的活性炭原料可使用例如：焦炭、人造石墨、木炭、骨炭、玻璃碳、碳纖維、炭黑和絲綢等。特別以木材、種皮、穀物殘渣、樹皮和椰子柄等來自植物的活性炭原料為佳，最佳為木材。並且，活性炭原料的活化方法已知有水蒸氣活化、氣體活化和化學活化等多種方法，用其中任何一種活化法活化的原料都適於使用。上述活化法中，又以化學活化為佳。在化學活化法中，更佳為用氯化鋅、磷酸和氯化鈣等活化，最佳為用磷酸活化。並且，即使是鹼活化的活性炭原料，若之後經處理而呈酸性者也適於使用。本發明中所謂的助濾劑可使用矽藻土、纖維素和波來鐵(pearlite)等。纖維可使用化學纖維、植物纖維和動物纖維等。在這些加工助劑中，本發明的酸性加工助劑是以酸性白土或酸性活性炭為佳，較佳為合用酸性白土和酸性活性炭。加工助劑的添加量並無特別限制，如果

是無機酸以外的加工助劑，則以相對於甘油酯組成物為 0.01~10 質量%為佳，更佳為 1~7 質量%。無機酸以外的加工助劑一般是固體，以接觸後過濾去除為佳。

在使用無機酸作為酸性加工助劑的方法中，對無機酸的種類並無特別限制，例如可列舉：硫酸、磷酸、硝酸和鹽酸等，可將上述酸單獨使用或混合使用。在上述無機酸中，硫酸、磷酸、硝酸及鹽酸從容易取得的觀點而言係為較佳。並且，較佳為對於上述甘油酯組成物添加無機酸來使用，因添加量少，所以從控制添加量方面而言，較佳為將無機酸以水溶液來添加。上述對於甘油酯組成物之無機酸水溶液之添加，以在剛剛完成脫臭處理後且上述甘油酯組成物的溫度達 100℃ 以上時進行為佳，較佳為在 100~200℃。無機酸的添加量並無特別限制，相對於甘油酯組成物以 0.001~0.7 質量%為佳，更佳為 0.001~0.05 質量%。將無機酸添加並接觸之後，以藉水洗等去除無機酸為佳。

在上述甘油酯組成物中添加碳數為 1~22 之有機酸的方法中，對有機酸並無特別限制，例如可列舉檸檬酸、醋酸、蘋果酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、二十二酸、油酸、亞麻油酸和次亞麻油酸等，可將上述酸單獨或混合使用。在上述酸中，從在油脂中溶解性良好的方面而言，以下述為佳：月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、二十二酸、油酸、亞麻油酸和次亞麻油酸等脂肪酸。並且，從提高分散性的方面而言，較佳為以水溶液的狀態添加檸檬酸和蘋果酸等結晶形式的水溶性有機酸。上述對於甘油

酯組成物之有機酸水溶液之添加，以在脫臭處理剛結束後進行為佳。上述甘油酯組成物的溫度以在 100℃ 以上為佳，較佳為 100～260℃，最佳為 180～260℃。有機酸添加量並無特別限制，以相對於甘油酯組成物而在 10 ppm～20 質量 % 之範圍內為佳，較佳為添加至甘油酯組成物的酸值達 2～30。並且，在暴露於酸性環境後，對碳數為 1～4 的有機酸以採用過濾或水洗除去為佳，對碳數為 5 以上的有機酸以採用蒸餾等手段除去為佳。

本發明之甘油酯組成物的特徵在於是由上述本發明之甘油酯組成物的製造方法而得到。利用本發明之甘油酯組成物，則可降低縮水甘油之脂肪酸酯、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、3-MCPD，或可抑制縮水甘油之脂肪酸酯及 3-MCPD 脂肪酸酯的生成，所以，可期待所得到的甘油酯組成物在油炸時不易產生泡沫且風味不易變差。

本發明之甘油酯組成物的特徵在於：含有 3 質量 % 以上的二酸甘油酯，且以 3-MCPD 換算量計，選自由 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種的合計含量小於 10 ppm。本發明之甘油酯組成物儘管含有一定量以上的二酸甘油酯，但因縮水甘油及縮水甘油之脂肪酸酯較少，所以可期待在油炸時不易產生泡沫且風味不易變差。另外，二酸甘油酯的含量以 60～98 質量 % 為佳，且以 3-MCPD 換算量計，選自由 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種的合計含量

以小於 3 ppm 為佳。

本發明之食品的特徵在於包含上述本發明之甘油酯組成物。根據本發明之食品，因為用作原料之甘油酯組成物中的縮水甘油之脂肪酸酯和 3-MCPD 脂肪酸酯較少，所以可期待在油炸時不易產生泡沫且風味不易變差。作為食品，所有可含有油脂的食品都可能成為對象。例如調味油、蛋黃醬、巧克力、調味汁、人造奶油、食用塗脂 (fat spread) 和奶油等。

本發明的方法是將甘油酯組成物中縮水甘油之脂肪酸酯及／或 3-MCPD 脂肪酸酯的含量降低或抑制其生成的方法。該方法是藉由對甘油酯組成物以 100～240℃ 的溫度條件進行脫臭處理，從而將甘油酯組成物中的縮水甘油之脂肪酸酯及／或 3-MCPD 之脂肪酸酯的含量降低或是抑制其生成，其中上述甘油酯組成物含有：選自由 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種；及／或含有 3 質量％以上之二酸甘油酯的甘油酯組成物。脫臭處理的條件與上述甘油酯組成物的製造方法相同。另外，藉由將上述甘油酯組成物暴露在酸性環境中，並進一步以 100～240℃ 的溫度條件進行脫臭處理，可將甘油酯組成物中縮水甘油之脂肪酸酯及／或 3-MCPD 脂肪酸酯進一步降低或抑制其生成。

[實施例]

以下，基於本發明的實施例而更詳細地說明，但本發

明不受這些記載的任何限制。

對降低甘油酯組成物中所含有的 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯的可能性進行了探討。

<酸性環境下之暴露條件的研究>

[原料甘油酯組成物 1]

在 1600 g 之利用常規方法精製的大豆及菜籽混合精製油（大豆脫色油和菜籽脫色油的混合油）中添加 0.256 g 縮水甘油之脂肪酸酯（縮水甘油硬脂酸酯，東京化成工業株式會社製）和 0.192 g 之 3-MCPD 脂肪酸酯（1-硬脂醯基-3-氯丙二醇，和光純藥工業株式會社製），混合後得到原料甘油酯組成物 1（以 3-MCPD 換算量計為 85.35 ppm）。

[比較例 1]

將原料甘油酯組成物 1 在減壓下以 110℃攪拌 20 分鐘，得到比較例 1 的甘油酯組成物。

[實施例 1]

在原料甘油酯組成物 1 中添加相對於該原料甘油酯組成物 1 的量的 5 質量%的活性炭（磷酸活化活性炭：CA1，日本 NORIT 株式會社製），在減壓下 110℃攪拌 20 分鐘後，過濾去除活性炭，得到實施例 1 的甘油酯組成物。

[實施例 2]

除了用 5 質量%的活性白土（硫酸處理白土：水澤化學工業株式會社製）來代替 5 質量%的活性炭以外，用與實施例 1 同樣的方法得到實施例 2 的甘油酯組成物。

[S]

[實施例 3]

在原料甘油酯組成物 1 中添加相對於該原料甘油酯組成物 1 之量為 5 質量%的活性白土（硫酸處理白土：水澤化學工業株式會社製），在減壓下以常溫（28℃）攪拌 20 分鐘後，過濾去除活性白土，得到實施例 3 的甘油酯組成物。

[原料甘油酯組成物 2]

將原料甘油酯組成物 1 和大豆脫色油以重量比 83：17 混合，得到原料甘油酯組成物 2（以 3-MCPD 換算量計為 14.30 ppm）。

[實施例 4]

在原料甘油酯組成物 2 中添加相對於該原料甘油酯組成物 2 之量為 5 質量%的活性炭（磷酸活化活性炭：CA1，日本 NORIT 株式會社製），減壓下以 110℃攪拌 20 分鐘後，過濾去除活性炭，得到實施例 4 的甘油酯組成物。

[實施例 5]

除了用 5 質量%的活性白土（硫酸處理白土：水澤化學工業株式會社製）來代替 5 質量%的活性炭以外，用與實施例 4 同樣的方法得到實施例 5 的甘油酯組成物。

[原料甘油酯組成物 3]

將原料甘油酯組成物 1 和大豆脫色油以重量比 86：14 混合，得到原料甘油酯組成物 3（以 3-MCPD 換算量計為 11.65 ppm）。

[實施例 6]

在原料甘油酯組成物 3 中添加相對於該原料甘油酯組成物 3 之量為 5 質量%的活性炭（磷酸活化活性炭：CA1，日本 NORIT 株式會社製），減壓下以 110℃攪拌 20 分鐘後，過濾去除活性炭，得到實施例 6 的甘油酯組成物。

[實施例 7]

除了用 5 質量%的活性白土（硫酸處理白土：水澤化學工業株式會社製）來代替 5 質量%的活性炭以外，用與實施例 6 同樣的方法得到實施例 7 的甘油酯組成物。

（定量法）

甘油酯組成物中的 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯的定量，是根據德國官方法（DGF Standard Methods C-III 18(09)）進行。在該方法中，由於在製備測定樣品時縮水甘油之脂肪酸酯及 3-MCPD 脂肪酸酯轉換為 3-MCPD，所以 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯，是全部作為游離 3-MCPD 來測定。

在 100 mg 之原料甘油酯組成物 1~3、實施例 1~7 以及比較例 1 的樣品中加入 50 μ L 的內標物（3-MCPD-d5 20 μ g/mL 溶液）後，在其中加入 1 mL 的甲醇鈉溶液（0.5 mol/L 甲醇），使其在室溫下反應，進行酯的皂化分解。隨後，加入 3 mL 之含微量醋酸的食鹽水（20%）和 3 mL 己烷並混合之後，去除己烷。此時，縮水甘油轉換為 3-MCPD，縮水甘油之脂肪酸酯在酯鍵斷開的同時轉換為 3-MCPD。然後，利用 250 μ L 的苯硼酸水溶液（25%）進行衍生化，

[S]

用 2 mL 己烷提取，用氣相色譜質譜裝置測定。

利用上述氣相色譜質譜裝置之測定所得到的色譜圖，來比較作為內標之 3-MCPD-d5 和 3-MCPD 的離子強度，再藉由換算成游離 3-MCPD 而算出甘油酯組成物中的縮水甘油、縮水甘油之脂肪酸酯、3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯的總量。

(GC-MS 分析條件)

分析裝置：Agilent Technology 公司製，機型 6890GC

管柱：Restek 公司製，產品名 Rtx-5MS (長 30 m、直徑 0.25 mm)

管柱溫度：60°C (1 分鐘) ~ 190°C (升溫速度 6°C/分鐘) ~ 280°C (升溫速度 20°C/分鐘)

檢測器：MS (EI, SIM 模式)

非分流式(splitless)：注入 1 µL

載體氣體：He

[表 1]

	處理條件	3-MCPD 換算量 (ppm)
原料甘油酯組成物 1	—	85.35
比較例 1	未添加加工助劑 110°C, 20 分鐘	76.80
實施例 1	磷酸活化活性炭 110°C, 20 分鐘, 5 質量%	0.98
實施例 2	硫酸處理白土 110°C, 20 分鐘, 5 質量%	0.80
實施例 3	硫酸處理白土 常溫, 20 分鐘, 5 質量%	25.65
原料甘油酯組成物 2	—	14.30
實施例 4	磷酸活化活性炭	6.10

	110°C，20 分鐘，5 質量%	
實施例 5	硫酸處理白土 110°C，20 分鐘，5 質量%	6.05
原料甘油酯組成物 3	—	11.65
實施例 6	磷酸活化活性炭 110°C，20 分鐘，5 質量%	0.90
實施例 7	硫酸處理白土 110°C，20 分鐘，5 質量%	0.75

可確認到，藉由使用經無機酸活化之活性炭和硫酸處理的白土來進行處理，甘油酯組成物中的 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯的總量（3-MCPD 換算量）顯著降低（表 1：實施例 1～7、原料甘油酯組成物 1～3、比較例 1）。另外，考慮到在甘油酯組成物中添加的縮水甘油之脂肪酸酯及 3-MCPD 的量，則縮水甘油之脂肪酸酯及 3-MCPD 明顯降低。

[原料甘油酯組成物 4]

在利用常規方法精製的大豆·菜籽混合油（大豆脫色油和菜籽脫色油的混合油）160 g 中添加 20.8 mg 的縮水甘油之脂肪酸酯（縮水甘油硬脂酸酯，東京化成工業株式會社製）和 16.0 mg 的 3-MCPD 脂肪酸酯（1-硬脂醯基-3-氯丙二醇，和光純藥工業株式會社製），混合後得到原料甘油酯組成物 4（以 3-MCPD 換算量計為 70.61 ppm）。

<酸處理之探討>

[實施例 8]

對於原料甘油酯組成物 4，添加 0.025 質量%的硫酸，在常壓下以 150°C 攪拌 10 分鐘，得到實施例 8 的甘油酯組成物。

[表 2]

	處理條件	3-MCPD 換算量 (ppm)
原料甘油酯組成物 4	—	70.61
實施例 8	添加硫酸 (0.025 質量%) 150°C, 10 分鐘	11.35

可確認到，經硫酸進行酸處理的甘油酯組成物，其 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯的總量 (3-MCPD 換算量) 顯著降低 (表 2：實施例 8)。另外，考慮到在甘油酯組成物中添加的縮水甘油之脂肪酸酯及 3-MCPD 脂肪酸酯的量，則兩者明顯降低。

<脫臭條件之探討>

[實施例 9]

對原料甘油酯組成物 1 的甘油酯組成物一邊注入水蒸氣 (合計量：相對於甘油酯組成物量為 3 質量%) 一邊在減壓下 (4 torr) 以 210°C 脫臭 90 分鐘，得到實施例 9 的甘油酯組成物。

[表 3]

	處理條件	3-MCPD 換算量 (ppm)
原料甘油酯組成物 1	—	85.35
實施例 9	脫臭 210°C	54.15

根據上述記載的定量法算出 3-MCPD 換算量。可確認到，藉由在低溫下進行脫臭處理，而降低了 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯的總量 (表 3：實施例 9)。

<脫臭條件和酸值及加熱處理條件之探討>

製備含有大量二酸甘油酯的甘油酯組成物，藉由用活 [S]

性白土處理，而製備出 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油及縮水甘油之脂肪酸酯的合計含量降低的樣品。然後，針對加熱處理之溫度和有無添加游離脂肪酸對 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油及縮水甘油之脂肪酸酯的生成抑制所產生的影響，進行了探討。

[原料甘油酯組成物 5]

用脂肪酶對按常規方法精製的大豆脫色油和菜籽脫色油的混合油進行部分水解，並進行分子蒸餾。進一步向在 250℃ 下脫臭 1.5 小時的甘油酯組成物，添加 5 質量%之活性白土（V2F，硫酸處理白土，水澤化學工業株式會社製），在減壓下以 110℃ 攪拌 20 分鐘後，過濾除去活性白土，得到原料甘油酯組成物 5（甘油酯組成是：單甘酯 0.6 重量%、二酸甘油酯 88.7 重量%以及三酸甘油酯 10.7 重量%，以 3-MCPD 換算量計為 0.76 ppm）。

[實施例 10]

將甘油酯組成物 5（甘油酯組成物的酸值：0.2）在常壓下以 220℃ 處理 90 分鐘，得到實施例 10 的甘油酯組成物。

[實施例 11]

除了為使甘油酯組成物的酸值達 5.8 而添加棕櫚酸之外，採用與實施例 10 同樣的方法得到實施例 11 的甘油酯組成物。

[實施例 12]

除了為使甘油酯組成物的酸值達 10.9 而添加棕櫚酸之外，採用與實施例 10 同樣的方法得到實施例 12 的甘油酯

組成物。

[實施例 13]

除了使溫度達 230°C 以外，採用與實施例 10 同樣的方法得到實施例 13 的甘油酯組成物。

[實施例 14]

除了使溫度達 230°C 以外，採用與實施例 11 同樣的方法得到實施例 14 的甘油酯組成物。

[實施例 15]

除了使溫度達 230°C 以外，採用與實施例 12 同樣的方法得到實施例 15 的甘油酯組成物。

[比較例 2]

除了使溫度達 240°C 以外，採用與實施例 10 同樣的方法得到比較例 2 的甘油酯組成物。

[實施例 16]

除了使溫度達 240°C 以外，採用與實施例 11 同樣的方法得到實施例 16 的甘油酯組成物。

[實施例 17]

除了使溫度達 240°C 以外，採用與實施例 12 同樣的方法得到實施例 17 的甘油酯組成物。

[表 4]

	處理條件	3-MCPD 換算量 (ppm)
原料甘油酯組成物 5	硫酸處理白土 (5 質量%) , 110°C , 20 分鐘	0.76
實施例 10	硫酸處理白土 (5 質量%) , 110°C , 20 分鐘	30.80
	未添加棕櫚酸, 酸值: 0.2 220°C , 90 分鐘, 常壓	
實施例 11	硫酸處理白土 (5 質量%) , 110°C , 20 分鐘	4.50
	添加棕櫚酸, 酸值: 5.8 220°C , 90 分鐘, 常壓	
實施例 12	硫酸處理白土 (5 質量%) , 110°C , 20 分鐘	2.78
	添加棕櫚酸, 酸值: 10.9 220°C , 90 分鐘, 常壓	
實施例 13	硫酸處理白土 (5 質量%) , 110°C , 20 分鐘	56.01
	未添加棕櫚酸, 酸值: 0.2 230°C , 90 分鐘, 常壓	
實施例 14	硫酸處理白土 (5 質量%) , 110°C , 20 分鐘	7.01
	添加棕櫚酸, 酸值: 5.8 230°C , 90 分鐘, 常壓	
實施例 15	硫酸處理白土 (5 質量%) , 110°C , 20 分鐘	3.91
	添加棕櫚酸, 酸值: 10.9 230°C , 90 分鐘, 常壓	
比較例 2	硫酸處理白土 (5 質量%) , 110°C , 20 分鐘	87.31
	未添加棕櫚酸, 酸值: 0.2 240°C , 90 分鐘, 常壓	
實施例 16	硫酸處理白土 (5 質量%) , 110°C , 20 分鐘	11.02
	添加棕櫚酸, 酸值: 5.8 240°C , 90 分鐘, 常壓	
實施例 17	硫酸處理白土 (5 質量%) , 110°C , 20 分鐘	6.03
	添加棕櫚酸, 酸值: 10.9 240°C , 90 分鐘, 常壓	

根據上述記載的定量法算出 3-MCPD 換算量。在加熱處理中，溫度越低越能抑制 3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油及縮水甘油之脂肪酸酯的總量（3-MCPD 換算量）（表 3：原料甘油酯組成物 5、實施例 10～17、比較例 2）。

在進行脫臭處理這樣的高溫處理時，為使酸值達到 5.8 或 10.9 而添加棕櫚酸，而可確認到，隨著高溫，3-MCPD、3-MCPD 脂肪酸酯、縮水甘油及縮水甘油之脂肪酸酯的生成受到顯著抑制（表 3：實施例 10～12、實施例 13～15、比較例 2 及實施例 16～17）。

[原料甘油酯組成物 6]

用脂肪酶對按常規方法提取的米油進行部分水解，脫酸後，對該脫酸之米油添加 2 質量%的活性白土（V2F，硫酸處理白土，水澤化學工業株式會社製），在減壓下以 105℃攪拌 20 分鐘後，過濾去除活性白土，得到脫色之米油。接著，對該脫色之米油一邊注入水蒸氣（相對於油為 3 質量%）一邊在減壓下（4 torr）以 240℃脫臭 90 分鐘，得到精製油（原料甘油酯組成物 6）。另外，利用氣相色譜法（AOCS Official Method Cd 11b-91）測定原料甘油酯組成物 6 中的二酸甘油酯含量，結果是 7 質量%。

[參考例 1]

對原料甘油酯組成物 6 添加 0.1 質量%的活性白土（V2F，硫酸處理白土，水澤化學工業株式會社製），在減壓下以 110℃攪拌 20 分鐘後，過濾去除活性白土，得到再脫色油（參考例 1 的甘油酯組成物）。

[實施例 18]

對原料甘油酯組成物 6 添加 0.5 質量%的活性白土（V2F，硫酸處理白土，水澤化學工業株式會社製），在減壓下以 110℃攪拌 20 分鐘後，過濾去除活性白土，得到再

脫色油。接著，對該再脫色油一邊注入水蒸氣（相對於油為 3 質量%）一邊在減壓下（4 torr）以 240℃脫臭 90 分鐘，得到實施例 18 的甘油酯組成物。

[實施例 19]

對原料甘油酯組成物 6 添加 0.5 質量%的活性白土（V2F，硫酸處理白土，水澤化學工業株式會社製），在減壓下以 110℃攪拌 20 分鐘後，過濾去除活性白土，得到再脫色油。接著，對該再脫色油一邊注入水蒸氣（相對於油為 3 質量%）一邊在減壓下（4 torr）以 230℃脫臭 90 分鐘，得到實施例 19 的甘油酯組成物。

[實施例 20]

對原料甘油酯組成物 6 添加 1 質量%的活性白土（V2F，硫酸處理白土，水澤化學工業株式會社製），在減壓下以 110℃攪拌 20 分鐘後，過濾去除活性白土，得到再脫色油。接著，對該再脫色油一邊注入水蒸氣（相對於油為 3 質量%）一邊在減壓下（4 torr）以 220℃脫臭 90 分鐘，得到實施例 20 的甘油酯組成物。

[實施例 21]

對原料甘油酯組成物 6 添加 1 質量%的活性白土（V2F，硫酸處理白土，水澤化學工業株式會社製），在減壓下以 110℃攪拌 20 分鐘後，過濾去除活性白土，得到再脫色油。接著，對該再脫色油一邊注入水蒸氣（相對於油為 3 質量%）一邊在減壓下（4 torr）以 200℃脫臭 90 分鐘，得到實施例 21 的甘油酯組成物。

[表 5]

	參考例 1	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21
原料甘油酯組成物	原料甘油酯組成物 6 (二酸甘油酯含量：7 質量%)				
原料甘油酯組成物之 3-MCPD 換算量 (ppm)	3.6				
再脫色時之 活性白土量 (質量%)	0.1	0.5		1	
再脫色油之 3-MCPD 換算量 (ppm)	0.8	0.6		1.8	
再脫臭時之 脫臭溫度 (°C)	—	240	230	220	200
再脫臭油之 3-MCPD 換算量 (ppm)	—	1.9	1.4	1.3	0.9

※參考例 1 風味略差，實施例 18~21 風味良好。

根據上述記載的定量法算出 3-MCPD 換算量。可確認到，實施例 18~21 可降低精製油中的 3-MCPD 換算量，還可製出風味良好的食用油。此外，再脫臭溫度越低，降低 3-MCPD 換算量的效果越好，再脫色時的活性白土量如果是 0.5 質量%，則減小 3-MCPD 換算量的效果顯著。

[原料甘油酯組成物 7]

將 85 質量%之菜籽脫色油（日清奧利友株式會社製）和 15 質量%之甘油酯組成物 5 混合，對所得到的混合油一邊注入水蒸氣（相對於油為 3 質量%）一邊在減壓下（4 torr）以 240°C 脫臭 90 分鐘，得到精製油（原料甘油酯組成物 7）。另外，用氣相色譜法（AOCS Official Method Cd 11b-91）測定原料甘油酯組成物 7 中的二酸甘油酯含量，結果是 13.3 質量%。

[參考例 2]

對原料甘油酯組成物 7 添加 0.1 質量%之活性白土（V2F，硫酸處理白土，水澤化學工業株式會社製），在減

壓下以 110°C 攪拌 20 分鐘後，過濾去除活性白土，得到再脫色油（參考例 2 的甘油酯組成物）。

[實施例 22]

對原料甘油酯組成物 7 添加 0.5 質量%之活性白土（V2F，硫酸處理白土，水澤化學工業株式會社製），在減壓下以 110°C 攪拌 20 分鐘後，過濾去除活性白土，得到再脫色油。接著，對該再脫色油一邊注入水蒸氣（對油 3 質量%）一邊在減壓下（4 torr）以 240°C 脫臭 90 分鐘，得到實施例 22 的甘油酯組成物。

[實施例 23]

對原料甘油酯組成物 7 添加 0.5 質量%之活性白土（V2F，硫酸處理白土，水澤化學工業株式會社製），在減壓下以 110°C 攪拌 20 分鐘後，過濾去除活性白土，得到再脫色油。接著，對該再脫色油一邊注入水蒸氣（相對於油為 3 質量%）一邊在減壓下（4 torr）以 230°C 脫臭 90 分鐘，得到實施例 23 的甘油酯組成物。

[實施例 24]

對原料甘油酯組成物 7 添加 1 質量%之活性白土（V2F，硫酸處理白土，水澤化學工業株式會社製），在減壓下以 110°C 攪拌 20 分鐘後，過濾去除活性白土，得到再脫色油。接著，對該再脫色油一邊注入水蒸氣（相對於油為 3 質量%）一邊在減壓下（4 torr）以 220°C 脫臭 90 分鐘，得到實施例 24 的甘油酯組成物。

[實施例 25]

對原料甘油酯組成物 7 添加 1 質量%之活性白土 (V2F, 硫酸處理白土, 水澤化學工業株式會社製), 在減壓下以 110℃攪拌 20 分鐘後, 過濾去除活性白土, 得到再脫色油。接著, 對該再脫色油一邊注入水蒸氣 (相對於油為 3 質量%) 一邊在減壓下 (4 torr) 以 200℃脫臭 90 分鐘, 得到實施例 25 的甘油酯組成物。

[表 6]

	參考例 2	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25
原料甘油酯組成物	原料甘油酯組成物 7 (二酸甘油酯含量: 13.3 質量%)				
原料甘油酯組成物之 3-MCPD 換算量 (ppm)	7.3				
再脫色時之活性白土量 (質量%)	0.1	0.5		1	
再脫色油之 3-MCPD 換算量 (ppm)	1.4	0.3		0.5	
再脫臭時之脫臭溫度 (℃)	—	240	230	220	200
再脫臭油之 3-MCPD 換算量 (ppm)	—	3.9	3.1	1.9	0.8

※參考例 2 風味略差, 實施例 22~25 風味良好。

根據上述記載的定量法算出 3-MCPD 換算量。可確認到, 實施例 22~25 可降低精製油中的 3-MCPD 換算量, 還可精製出風味良好的食用油。此外, 再脫臭溫度越低, 降低 3-MCPD 換算量的效果越好, 再脫色時的活性白土量如果是 0.5 質量%, 則降低 3-MCPD 換算量的效果顯著。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種甘油酯組成物的製造方法，其特徵在於以 $100^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ 的溫度條件對甘油酯組成物進行脫臭處理，上述甘油酯組成物含有：選自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種；及／或含有 3 質量％以上之二酸甘油酯；

並且，該製造方法是在上述脫臭處理前及／或上述脫臭處理後，將上述甘油酯組成物以下列（1）或（2）之方法暴露在酸性環境中：

（1）使上述甘油酯組成物在 $100\sim 260^{\circ}\text{C}$ 接觸碳數為 1～22 之有機酸，使得上述甘油酯組成物的酸值達 5.8～10.9；

（2）使上述甘油酯組成物在 $100\sim 180^{\circ}\text{C}$ 接觸 0.01～10 質量％之磷酸活化活性炭或 0.001～0.7 質量％之無機酸。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之甘油酯組成物的製造方法，其中上述甘油酯組成物是精製油。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之甘油酯組成物的製造方法，是將上述甘油酯組成物在上述有機酸及無機酸的存在下暴露在酸性環境中，其中上述無機酸是選自由：硫酸、磷酸、硝酸、及鹽酸所組成的群組中之至少一種。

4. 一種將甘油酯組成物中的縮水甘油之脂肪酸酯及／或

3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯降低或抑制其生成的方法，是以 $100^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 的溫度條件對甘油酯組成物進行脫臭處理，且上述甘油酯組成物含有：選自由 3-氯丙烷-1,2-二醇、3-氯丙烷-1,2-二醇之脂肪酸酯、縮水甘油、及縮水甘油之脂肪酸酯所組成的群組中之至少一種；及／或含有 3 質量％以上之二酸甘油酯；

並且該方法是在上述脫臭處理前及／或上述脫臭處理後，將上述甘油酯組成物以下列（1）或（2）之方法暴露在酸性環境中：

（1）使上述甘油酯組成物在 $100 \sim 260^{\circ}\text{C}$ 接觸碳數為 1～22 之有機酸，使得上述甘油酯組成物的酸值達 $5.8 \sim 10.9$ ；

（2）使上述甘油酯組成物在 $100 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 接觸 0.01～10 質量％之磷酸活化活性炭或 0.001～0.7 質量％之無機酸。