

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 9 月 14 日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/154638 A1

- (51) 国際特許分類:
C11B 3/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/007478
- (22) 国際出願日: 2017 年 2 月 27 日(27.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-047999 2016 年 3 月 11 日(11.03.2016) JP
- (71) 出願人: 日清オイリオグループ株式会社 (THE NISSHIN OILIO GROUP, LTD.) [JP/JP]; 〒1048285 東京都中央区新川一丁目 2 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 洪水 宏之(KOZUI, Hiroyuki); 〒2358558 神奈川県横浜市磯子区新森町 1 番地 日清オイリオグループ株式会社 横浜磯子事業場内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之(SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-1 2 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING REFINED PALM-BASED FAT/OIL, AND METHOD FOR REDUCING GLYCIDOL, 3-CHLOROPROPANE-1,2-DIOL AND FATTY ACID ESTERS THEREOF AND/OR DIGLYCERIDES IN REFINED PALM-BASED FAT/OIL

(54) 発明の名称: 精製パーム系油脂の製造方法、並びに、精製パーム系油脂中のグリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール、及びこれらの脂肪酸エステル、及び／又はジグリセリドの低減方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a method for producing a refined palm-based fat/oil whereby the contents of glycidol, 3-chloropropane-1,2-diol and fatty acid esters thereof and/or diglycerides can be reduced. Provided is a method for producing a refined palm-based fat/oil that comprises a step for treating a starting palm-based fat/oil by thin film distillation at a temperature of 155-290°C inclusive to give the refined palm-based fat/oil, wherein the total amount of glycidol and fatty acid esters thereof, said total amount being calculated by regarding glycidol and fatty acid esters thereof as glycidol, in the obtained refined palm-based fat/oil is not more than 50% relative to the total amount of glycidol and fatty acid esters thereof, said total amount being calculated by regarding glycidol and fatty acid esters thereof as glycidol, in the starting palm-based fat/oil.

(57) 要約: 本発明の課題は、グリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール及びこれらの脂肪酸エステル、並びに／又はジグリセリドの含量を低減できる精製パーム系油脂の製造方法を提供することである。本発明は、原料パーム系油脂を、155℃以上290℃以下の温度条件で薄膜蒸留処理し、精製パーム系油脂を得る工程を含み、前記精製パーム系油脂中のグリシドール及びその脂肪酸エステルをグリシドールとして換算した総量は、前記原料パーム系油脂中のグリシドール及びその脂肪酸エステルをグリシドールとして換算した総量に対して50%以下である、精製パーム系油脂の製造方法を提供する。



WO 2017/154638 A1

明 細 書

発明の名称：

精製パーム系油脂の製造方法、並びに、精製パーム系油脂中のグリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール、及びこれらの脂肪酸エステル、及び／又はジグリセリドの低減方法

技術分野

[0001] 本発明は、精製パーム系油脂の製造方法、並びに、精製パーム系油脂中のグリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール、及びこれらの脂肪酸エステル、及び／又はジグリセリドの低減方法に関する。

背景技術

[0002] 油脂中には生理活性に関係すると考えられる微量成分が存在する。このような微量成分としては、例えば、グリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール及びこれらの脂肪酸エステル等が挙げられる。上記微量成分については、栄養学上の問題がある可能性が指摘されているが、長年にわたって食事等から摂取されてきた植物油等の油脂中に存在するレベルであれば、健康に直ちに影響を及ぼすとは考えられず、摂取基準等も定められていない。しかし、より安全性の高い油脂に対するニーズがあるため、油脂中における上記成分を低減する方法が各種提案されている。

[0003] グリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール及びこれらの脂肪酸エステル等は脱臭工程等によって生成することが知られる。また、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール等の原因物質としてジグリセリドが知られており（非特許文献1）、ジグリセリドの多い油脂、特に精製パーム系油脂（パーム油やパーム核油等）に高濃度で存在している傾向が認められる。そのため、例えば、特許文献1においては、脱臭油を、pH 5～7の白土で脱色し、さらに脱臭することにより、パーム油等の油脂中のグリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール及びこれらの脂肪酸エステル等を低減する方法が提案されている。特許文献2においては、高温、高蒸気量で脱臭

することでグリシドール及びその脂肪酸エステルを増加を抑制する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-047290号公報

特許文献2：特開2013-112761号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：LWT—Food Science and Technology 42 (2009) 1751-1754

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、脱臭工程においては、油脂が長時間にわたって高温にされるため、グリシドール等を十分に低減できない可能性があり、脱臭工程以外の工程においてグリシドール等の発生を低減できる方法に対するニーズがあった。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、グリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール及びこれらの脂肪酸エステル、並びに／又はジグリセリドの含量を低減できる精製パーム系油脂の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、薄膜蒸留処理を含む精製パーム系油脂の製造方法において、薄膜蒸留処理の温度条件を調整することで上記課題を解決できる点を見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

[0009] (1) 原料パーム系油脂を、155℃以上290℃以下の温度条件で薄膜蒸留処理し、精製パーム系油脂を得る工程を含み、

前記精製パーム系油脂中のグリシドール及びその脂肪酸エステルをグリシ

ドールとして換算した総量は、前記原料パーム系油脂中のグリシドール及びその脂肪酸エステルをグリシドールとして換算した総量に対して50%以下である、精製パーム系油脂の製造方法。

[0010] (2) 原料パーム系油脂を、155℃以上290℃以下の温度条件で薄膜蒸留処理し、精製パーム系油脂を得る工程を含み、

前記精製パーム系油脂中の3-クロロプロパン-1, 2-ジオール、及びその脂肪酸エステルを3-クロロプロパン-1, 2-ジオールとして換算した総量は、前記原料パーム系油脂中の3-クロロプロパン-1, 2-ジオール、及びその脂肪酸エステルを3-クロロプロパン-1, 2-ジオールとして換算した総量に対して95%以下である、精製パーム系油脂の製造方法。

[0011] (3) 原料パーム系油脂を、155℃以上290℃以下の温度条件で薄膜蒸留処理し、精製パーム系油脂を得る工程を含み、

前記精製パーム系油脂中のジグリセリドの総量は、前記原料パーム系油脂中のジグリセリドの総量に対して65%以下である、精製パーム系油脂の製造方法。

[0012] (4) 前記原料パーム系油脂が、脱臭工程を経たパーム系油脂である、
(1) から (3) のいずれかに記載の精製パーム系油脂の製造方法。

[0013] (5) 前記薄膜蒸留処理における真空度は1.0Pa以下である、(1) から (4) のいずれかに記載の精製パーム系油脂の製造方法。

[0014] (6) 前記薄膜蒸留処理は短行程蒸留処理である、(1) から (5) のいずれかに記載の精製パーム系油脂の製造方法。

[0015] (7) 前記原料パーム系油脂のヨウ素価は58未満である、(1) から (6) のいずれかに記載の精製パーム系油脂の製造方法。

[0016] (8) 原料パーム系油脂を、155℃以上290℃以下の温度条件で薄膜蒸留処理することを特徴とする、精製パーム系油脂中のグリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール、及びこれらの脂肪酸エステル、並びに／又はジグリセリドの低減方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、グリシドール、３－クロロプロパン－１，２－ジオール及びこれらの脂肪酸エステル、並びに／又はジグリセリドの含量を低減できる精製パーム系油脂の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0019] 本発明の製造方法は、原料パーム系油脂を、１５５℃以上２９０℃以下の温度条件で薄膜蒸留処理し、精製パーム系油脂を得る工程を含む。以下、本発明における薄膜蒸留処理やパーム系油脂等について詳述する。

[0020] [薄膜蒸留処理]

本発明における原料パーム系油脂は薄膜蒸留処理される。本発明における薄膜蒸留処理とは、原料パーム系油脂を薄膜にして減圧下で加熱し、蒸発を行うことをいう。当該処理により、原料パーム系油脂から留出分が分離された残留分（薄膜蒸留処理油脂）を得ることができる。留出分には、脂肪酸、モノグリセリド及び／又はジグリセリド等が含まれ得る。残留分には、トリグリセリド等が含まれる。本発明において、「精製パーム系油脂」とは、少なくとも薄膜蒸留処理に供されたパーム系油脂（薄膜蒸留処理油脂）を指す。

[0021] 本発明者による検討の結果、原料パーム系油脂を薄膜蒸留処理する際に、温度条件を１５５℃以上２９０℃以下に調整することにより、グリシドール、３－クロロプロパン－１，２－ジオール及びこれらの脂肪酸エステルの生成を低減できることが見出された。なお、以下、「３－クロロプロパン－１，２－ジオール」を、「３－ＭＣＰＤ」ともいう。

[0022] 本発明における薄膜蒸留処理の温度条件は、薄膜蒸留機の蒸発面の温度に対応する。つまり、本発明において、「薄膜蒸留処理の温度条件が１５５℃以上２９０℃以下である」とは、薄膜蒸留機の蒸発面の温度が１５５℃以上２９０℃以下であることを指す。例えば、薄膜蒸留処理を短行程蒸留装置で行う場合、薄膜蒸留処理の温度条件は、蒸発缶温度に対応する。

[0023] 薄膜蒸留処理の温度条件が155℃以上であると、原料パーム系油脂に含まれる熱に不安定な物質や高沸点物質等を除去しつつ、原料パーム系油脂中のグリシドール、3-MCPD及びこれらの脂肪酸エステル等の微量成分の生成を効率的に抑制できる。蒸留の効率を高めやすいという観点から、薄膜蒸留処理の温度条件は、160℃以上であることが好ましく、190℃以上であることがより好ましい。

[0024] 薄膜蒸留処理の温度条件が290℃以下であると、高温条件下で生成しやすいグリシドール、3-MCPD及びこれらの脂肪酸エステル等の微量成分の生成を抑制しつつ油脂を効率的に蒸留できる。これらの微量成分の生成をより低減できる観点から、薄膜蒸留処理の温度条件は、270℃以下であることが好ましく、250℃以下であることがより好ましい。なお、不飽和脂肪酸が多いパーム系油脂、例えば、ヨウ素価が58以上のパーム系油脂の場合は、トランス脂肪酸の発生を抑制する観点から、薄膜蒸留処理を175℃未満で行ってもよい。

[0025] 本発明における真空度は、グリシドール、3-MCPD及びこれらの脂肪酸エステル等の微量成分や、熱に不安定な物質及び高沸点物質等を除去しやすいという観点から、0（ゼロ）Paに近いことが好ましい。具体的には、本発明における薄膜蒸留処理は、好ましくは1.0Pa以下、より好ましくは、0.5Pa以下、さらに好ましくは0.3Pa以下の真空度で行ってもよい。

[0026] なお、本発明における「真空度」は、絶対圧基準で表記される。この値は、絶対真空をゼロとして、理想的な真空の状態（絶対真空）にどの程度接近しているかを示す。

[0027] 薄膜蒸留処理の処理時間は、薄膜蒸留機の蒸発面に油脂が存在する時間を指し、特に限定されないが、十分な蒸留を行うという観点から、好ましくは1秒以上、より好ましくは3秒以上としてもよい。また、原料パーム系油脂への熱影響を抑制するという観点から、薄膜蒸留処理の処理時間は、好ましくは5分以下、より好ましくは3分以下、さらに好ましくは1分以下、最も

好ましくは30秒以下としてもよい。

[0028] 薄膜処理の処理時間は、薄膜処理の処理速度に関係する。薄膜処理の処理速度は「蒸発面の単位面積当たりの油供給速度」を用いて示することができる。ここで、「蒸発面の単位面積当たりの油供給速度」とは、1時間当たりの原料パーム系油脂の供給速度を、蒸発面の面積で除した値である。本発明における「蒸発面の単位面積当たりの油供給速度」は、原料パーム系油脂に対する熱による影響を抑制するという観点から、好ましくは $2.00 \times 10^{-3} \text{ L/h} \cdot \text{cm}^2$ 以上、より好ましくは、 $7.00 \times 10^{-3} \text{ L/cm}^2$ 以上としてもよい。また、十分な蒸留を行うという観点から、「蒸発面の単位面積当たりの油供給速度」は、好ましくは $12.0 \times 10^{-3} \text{ L/h} \cdot \text{cm}^2$ 以下、より好ましくは、 $10.0 \times 10^{-3} \text{ L/cm}^2$ 以下としてもよい。

[0029] 薄膜蒸留の種類としては、高真空 ($< 0.1 \text{ Pa}$) で行われ、凝集器が蒸発分子の平均自由行程よりも短い距離内に配置される分子蒸留と、 0.1 Pa 以上で行われ、凝集器が蒸発分子の平均自由行程と等距離前後に配置される短行程蒸留処理とがあるが、蒸留の効率が低いという観点から、本発明においては短行程蒸留処理を行うことが好ましい。

[0030] 薄膜蒸留処理において使用される薄膜蒸留機は、特に限定されないが、流下液膜式、遠心式、上昇液膜式、ワイプフィルム式等の蒸発機を使用できる。原料パーム系油脂の薄膜蒸留機内滞留時間が短く、原料パーム系油脂への熱影響を少なくできる等の観点から、ワイプフィルム式の蒸発機が好ましい。薄膜蒸留機の蒸発面の材質は特に限定されず、ガラス製やステンレス製のものを使用できる。

[0031] パーム系油脂の精製工程において、薄膜蒸留処理を行うタイミングは特に限定されない。

[0032] 後述のとおり、原料パーム系油脂は、薄膜蒸留処理以外の精製工程を経たパーム系油脂、又は未精製のパーム系油脂であってもよい。原料パーム系油脂が脱臭工程を経たパーム系油脂であると、薄膜蒸留処理によってグリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール及びこれらの脂肪酸エステル

、並びにジグリセリドの含量をより低減しやすい点で好ましい。また、原料パーム系油脂が脱臭工程を経ていない場合は、薄膜蒸留処理によってジグリセリドの含量を低減しやすく、薄膜蒸留処理後に脱臭工程を行うことでグリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール及びこれらの脂肪酸エステルの含量をより効率的に低減できる。

[0033] 原料パーム系油脂が薄膜蒸留処理以外の精製工程を経たパーム系油脂である場合、各精製工程（脱ガム工程、脱酸工程、水洗工程、脱色工程、脱臭工程、分別工程等のうち1以上）の後の任意のタイミングで薄膜蒸留処理を行ってもよい。薄膜蒸留処理を行った後、得られた油脂をそのまま精製パーム系油脂として流通させてもよいし、さらなる精製工程に供してもよい。例えば、原料パーム系油脂が、脱臭工程等を経て得られたパーム系油脂である場合、該パーム系油脂に対して薄膜蒸留処理を行った後、分別工程等に供してもよい。

[0034] 原料パーム系油脂が未精製のパーム系油脂である場合、薄膜蒸留処理を行った後、得られた油脂をそのまま精製パーム系油脂として流通させてもよいし、さらなる精製工程に供してもよい。

[0035] 薄膜蒸留処理以外の各精製工程（脱ガム工程、脱酸工程、水洗工程、脱色工程、脱臭工程、分別工程等）の条件は特に限定されず、油脂の精製において通常採用される条件を適用できる。

[0036] [原料パーム系油脂]

本発明において、パーム系油脂としては、パーム由来の油脂が挙げられる。具体的なパーム系油脂としては、例えば、パーム油、パーム核油、パーム油の分別油、パーム核油の分別油、パーム油の水素添加油、パーム核油の水素添加油、パーム油の分別油の水素添加油、パーム核油の分別油の水素添加油、これらのエステル交換油等が挙げられる。なお、パーム油の分別油としてはスーパーオレイン、パームオレイン、パームミッドフラクション、パームステアリンが挙げられ、パーム核油の分別油としては、パーム核オレイン、パーム核ステアリンが挙げられる。

[0037] 上記薄膜蒸留処理に供される原料パーム系油脂としては、特に限定されないが、薄膜蒸留処理以外の精製工程（脱ガム工程、脱酸工程、水洗工程、脱色工程、脱臭工程、分別工程等）を経たパーム系油脂、又は未精製のパーム系油脂であってもよい。上述のとおり、原料パーム系油脂は、脱臭工程を経たパーム系油脂であることが好ましい。油脂の精製方法としては、特に限定されないが、ケミカル精製（ケミカルリファイニング）、フィジカル精製（フィジカルリファイニング）のいずれであってもよい。なお、前者のケミカル精製においては、原料である植物を圧搾・抽出して得られた原油を、脱ガム処理、アルカリ脱酸処理、脱色処理、脱ろう処理、脱臭処理することで精製し、精製油脂を得る。これに対し、後者のフィジカル精製においては、原油を、脱ガム処理、蒸留等によるアルカリを使用しない脱酸処理、脱色処理、脱臭処理することで精製し、精製油脂を得る。なお、脱ガム工程、脱色工程、脱臭工程を経た油脂はRBD（Refined Bleached Deodorized）油と呼ばれる。

[0038] 原料パーム系油脂の特性等は、特に限定されないが、不飽和脂肪酸が少なく、トランス脂肪酸が発生しにくく、酸化安定性が高いという観点から、ヨウ素価が58未満であるものが好ましい。

[0039] 原料パーム系油脂中の主成分はグリセリドであるが、それ以外の成分として、例えば、植物ステロール、レシチン、抗酸化成分（トコフェロール等）、色素成分等が含まれてもよい。

[0040] [精製パーム系油脂中のグリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール、及びこれらの脂肪酸エステル、並びにジグリセリドの含量の特定]

本発明の製造方法によれば、グリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール、及びこれらの脂肪酸エステル、並びにジグリセリドの含量が低減された精製パーム系油脂を得ることができる。

[0041] 具体的には、本発明の製造方法によれば、精製パーム系油脂中のグリシドール及びその脂肪酸エステルの総量（グリシドールとして換算した総量）を、原料パーム系油脂中のグリシドール及びその脂肪酸エステルの総量（グリ

シドールとして換算した総量) に対して 50%以下、好ましくは 35%以下、より好ましくは 20%以下に低減できる。また、精製パーム系油脂中の 3-クロロプロパン-1, 2-ジオール、及びその脂肪酸エステル(3-クロロプロパン-1, 2-ジオールとして換算した総量) を、原料パーム系油脂中の 3-クロロプロパン-1, 2-ジオール、及びその脂肪酸エステルの総量(3-クロロプロパン-1, 2-ジオールとして換算した総量) に対して 95%以下、好ましくは 90%以下、より好ましくは 60%以下に低減できる。また、精製パーム系油脂中のジグリセリドの総量を、原料パーム系油脂中のジグリセリドの総量に対して 65%以下、好ましくは 50%以下、より好ましくは 45%以下に低減できる。

[0042] さらに、本発明の製造方法によれば、精製パーム系油脂の酸価、過酸化物価も低下させ得る。したがって、本発明の製造方法によれば、精製度の高い油脂が提供され得る。

[0043] さらにまた、本発明の製造方法によれば、精製パーム系油脂の著しい着色が抑制され得る。本発明の製造方法により得られる精製パーム系油脂の色値(下記実施例に記載された方法に基づき算出された値) は、原料パーム系油脂の色値と比較して、好ましくは ± 2 の差を有し、より好ましくは ± 1 の差を有し、さらに好ましくは原料パーム系油脂の色値と実質的に同一であることが好ましい。

[0044] 油脂中のグリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール、及びこれらの脂肪酸エステル、並びにジグリセリドの含量、酸価、過酸化物価、色値は実施例に記載された方法で特定する。

実施例

[0045] 以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0046] <実施例 1～4>

原料パーム系油脂(RBDパーム油、ヨウ素価=52)を、短行程蒸留装置KDL5型(UIC GmbH社製、ガラス製の蒸発面480cm²、凝集

面 650 cm^2 、最大流量 1 L/h ）の蒸発面へ導入し、表 1 に示す条件で薄膜蒸留処理（本例においては、短行程蒸留処理）を行った。なお、短行程蒸留装置の蒸発面における原料パーム系油脂の滞留時間（つまり、薄膜蒸留処理の処理時間）は 5 秒以上 30 秒以下の範囲に設定した。

[0047] 以上の条件で短行程蒸留処理した後の残留分及び留出分を採取した。なお、表 1 中、「運転時間」とは、短行程蒸留装置の総運動時間を指す。「留分率」とは、採取した残留分及び留出分の総量のうち、留出分の割合を示す。「残渣率」とは、採取した残留分及び留出分の総量のうち、残留分の割合を示す。

[0048] [表1]

表 1				
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
運転時間 (分)	65	65	65	65
蒸発缶温度 (°C)	160	200	225	250
内部凝縮器温度 (°C)	45	45	45	50
真空度 (Pa)	6.0	0.1	0.1	0.1
留分率 (質量%)	0.2	0.3	2.3	8.9
残渣率 (質量%)	99.8	99.7	97.7	91.1
コールドトラップ (質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0
供給速度 (g/h)	495.3	507.0	503.4	512.1

[0049] 短行程蒸留処理前の原料パーム系油脂、短行程蒸留処理後の残留分（精製パーム系油脂に相当する。）について、下記のように物性及び組成を検討した。その結果を表 2 に示す。

[0050] [MCPD-FS の定量]

各精製油脂中の 3-MCPD、グリシドール及びこれらの脂肪酸エステルを 3-MCPD として換算した総量（該総量を「MCPD-FS」という。）の定量を、ドイツ公定法（DGF Standard Methods C-111 18 (09)）に準拠して行った。

[0051] 具体的には、各精製油脂 100 mg に、 $50\text{ }\mu\text{L}$ の内部標準物質（3-MCPD-d5 $20\text{ }\mu\text{g/mL}$ 溶液）を加えた後、 1 mL のナトリウムメトキシド溶液（ 0.5 mol/L メタノール）を加え、室温にて反応させ、

エステルのかん化分解を行った。次いで、これに酢酸を微量に含んだ 3 mL の食塩水 (20%) と 3 mL のヘキサンとを加えて混合した後、ヘキサンを除去した。その後、250 μ L のフェニルホウ酸水溶液 (25%) により誘導体化し、2 mL のヘキサンにて抽出し、ガスクロマトグラフ質量分析装置による測定を行った。

上記ガスクロマトグラフ質量分析装置の測定にて得られたクロマトグラムを用い、内部標準である 3-MCPD-d5 と、3-MCPD のイオン強度を比較し、油脂中の 3-MCPD、グリシドール及びこれらの脂肪酸エステルの総量を遊離 3-MCPD 換算にて算出した。

[0052] [True MCPD の定量]

各精製油脂中の 3-MCPD、及び 3-MCPD の脂肪酸エステルを 3-MCPD として換算した総量 (該総量を「True MCPD」という。) の定量を、ドイツ公定法 (DGF Standard Methods C-111 18 (09)) の変法に準拠して行った。

[0053] 具体的には、各精製油脂 100 mg に、50 μ L の内部標準物質 (3-MCPD-d5 20 μ g/mL 溶液) を加えた後、1 mL のナトリウムメトキシド溶液 (0.5 mol/L メタノール) を加え、室温にて反応させ、エステルのかん化分解を行った。次いで、これに酢酸を微量に含んだ 3 mL の臭化ナトリウム水溶液 (50%) と 3 mL のヘキサンとを加えて混合した後、ヘキサンを除去した。その後、500 μ L のフェニルホウ酸水溶液 (12.5%) により誘導体化し、2 mL のヘキサンにて抽出し、ガスクロマトグラフ質量分析装置による測定を行った。

上記ガスクロマトグラフ質量分析装置の測定にて得たクロマトグラムを用い、内部標準である 3-MCPD-d5 と、3-MCPD のイオン強度を比較し、グリセリド組成中の 3-MCPD、及び 3-MCPD の脂肪酸エステルの総量を遊離 3-MCPD 換算にて算出した。

[0054] なお、以下の表中、「True MCPD」の項の括弧内の数値は、原料パーム系油脂の True MCPD に対する、各精製パーム系油脂の True

e MCPDの割合を示す。例えば、実施例1においては、精製パーム系油脂のTrue MCPD (3.2 mg/kg) は、原料パーム系油脂のTrue MCPD (3.4 mg/kg) に対して約94.1%である。

[0055] [グリシドール量の算出]

上記の方法で特定したMCPD-FS及びTrue MCPDの値に基づき、各精製油脂中のグリシドール量（グリシドール及びその脂肪酸エステルをグリシドールとして換算した総量）を、下記式に基づき算出した。

$$\text{グリシドール量} = (\text{MCPD-FS} - \text{True MCPD}) \times 0.67$$

なお、上記式中、「0.67」とは、グリシドールの分子量(74.1)を3-MCPDの分子量(110.54)で割った値である。

[0056] なお、以下の表中、「グリシドール」の項の括弧内の数値は、原料パーム系油脂のグリシドール量に対する、各精製パーム系油脂のグリシドール量の割合を示す。例えば、実施例1においては、精製パーム系油脂のグリシドール量(0.2 mg/kg)は、原料パーム系油脂のグリシドール量(0.6 mg/kg)に対して約33.3%である。

[0057] [酸価]

日本油化学会編「基準油脂分析試験法 2.3.1-1996 酸価」に基づき測定した。

[0058] [過酸化物価]

日本油化学会編「基準油脂分析試験法 2.5.2.1-2013 過酸化物価」に基づき測定した。

[0059] [ジグリセリド量の定量]

AOCS 「Official Method Cd 11b-91 Determination of Mono- and Diglycerides by Capillary Gas Chromatography」に基づき測定した。

[0060] なお、以下の表中、「ジグリセリド」の項の括弧内の数値は、原料パーム系油脂のジグリセリド量に対する、各精製パーム系油脂のジグリセリド量の

割合を示す。例えば、実施例 1 においては、精製パーム系油脂のジグリセリド量（7.5 質量％）は、原料パーム系油脂のジグリセリド量（7.9 質量％）に対して約 94.9％である。

[0061] [表2]

表 2					
	原料パーム油	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
MCPD-FS (mg/kg)	4.3	3.5	3.0	1.9	0.8
True MCPD (mg/kg)	3.4	3.2 (94.1)	2.8 (82.4)	1.7 (50)	0.7 (20.6)
グリシドール (mg/kg)	0.6	0.2 (33.3)	0.1 (16.7)	0.1 (16.7)	0.1 (16.7)
酸価	0.06	0.03	0.02	0.03	0.02
過酸化物価	0.4	0.3	0.2	0.2	0.1
ジグリセリト [*] (質量％)	7.9	7.5 (94.9)	7.0 (88.6)	5.1 (64.6)	3.3 (41.8)

[0062] 表 2 に示されるとおり、本発明の製造方法によれば、MCPD-FS、True MCPD、グリシドール、及びジグリセリドの値をそれぞれ低減できることから、パーム系油脂中のグリシドール、3-クロロプロパン-1,2-ジオール、及びこれらの脂肪酸エステル、並びにジグリセリドの量を低減できることがわかる。

[0063] また、本発明の製造方法によれば、酸価、及び過酸化物価をも低下させることができた。

[0064] <実施例 5～9>

実施例 1 から 4 の短行程蒸留装置 KDL 5 型に代えて、短行程蒸留装置 KD 6 型（UIC GmbH 社製、ステンレス製の蒸発面 600 cm²、凝集面 600 cm²、最大流量 14 L/h r）を用いて、下記の処理を行った。短行程蒸留装置 KD 6 型の蒸発面に、原料パーム系油脂（RBD パーム油、ヨウ素価＝52）を導入し、表 3 に示す条件で薄膜蒸留処理（本例においては、短行程蒸留処理）を行った。具体的には、蒸発管温度を 270℃に設定し、原料パーム系油脂の供給速度を変更して、短行程蒸留処理を行った。なお、表 3 中、「蒸発面の単位面積当たりの油供給速度」は、1 時間当たりの原料パーム系油脂の供給速度を、蒸発面の面積（本例の場合、600 cm²）で除した値である。

[0065]

[表3]

表3					
	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
蒸発管温度 (°C)	270	270	270	270	270
内部凝縮器温度 (°C)	60	60	60	60	60
真空度 (Pa)	0.01	0.01	0.01	0.10	0.31
留分率 (質量%)	36.8	13.2	10.7	5.8	4.3
残渣率 (質量%)	63.2	86.8	89.3	94.2	95.7
蒸発面の単位面積当たりの油供給速度 ($\times 10^{-3}$ L/h $\cdot$ cm ²)	2.40	6.00	7.20	9.60	11.5

[0066] 実施例 1 ～ 4 と同様の方法で、短行程蒸留処理前の原料パーム系油脂、及び、実施例 5 ～ 9 の短行程蒸留処理後の残留分（精製パーム系油脂に相当する）について、物性及び組成を検討した。さらに、短行程蒸留処理前の原料パーム系油脂、短行程蒸留処理後の残留分について、下記のように色度を測定し、色値を算出した。その結果を表 4 に示す。

[0067] [色値の算出]

日本油化学会編「基準油脂分析試験法 2. 2. 1 - 1996 ロビボンド法」に基づき色度（Y 値、R 値）を測定し、得られた色度から色値（Y + 10 R により表される値）を算出した。測定には、ロビボンド比色計（セル長：133.4 mm）を使用した。

[0068] [表4]

表4						
	原料パーム系油脂	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
MCPD-FS (mg/kg)	3.1	0.3	0.7	0.8	1.1	1.4
True MCPD (mg/kg)	2.2	0.1 (4.5)	0.5 (22.7)	0.6 (27.3)	0.9 (40.9)	1.1 (50.0)
グリシドール (mg/kg)	0.6	0.1 (16.7)	0.1 (16.7)	0.1 (16.7)	0.1 (16.7)	0.2 (33.3)
酸価	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
ジグリセリド (質量%)	7.2	2.6 (36.1)	4.1 (56.9)	2.9 (40.3)	3.8 (52.7)	6.3 (87.5)
色値	28	48	32	30	30	30

[0069] 表 4 に示されるとおり、実施例 5 ～ 9 においても、実施例 1 ～ 4 の結果と

同様に、MCPD-FS、True MCPD、グリシドール、及びジグリセリドの値をそれぞれ低減できることから、パーム系油脂中のグリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール、及びこれらの脂肪酸エステル、並びにジグリセリドの量を低減できることがわかる。

[0070] <実施例10～13>

実施例5～9と同様に、短行程蒸留装置KD6型を用いて、下記の処理を行った。短行程蒸留装置KD6型の蒸発面に、原料パーム系油脂（RBDパーム油、ヨウ素価＝52）を導入し、表5に示す条件で薄膜蒸留処理（本例においては、短行程蒸留処理）を行った。具体的には、「蒸発面単位面積当たりの供給速度」を $7.20 \times 10^{-3} \text{ L} / \text{ h} \cdot \text{ cm}^2$ に設定し、蒸発管温度を変更して、短行程蒸留処理を行った

[0071] [表5]

表5				
	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
蒸発管温度(°C)	210	230	250	290
内部凝縮器温度(°C)	60	60	60	60
真空度(Pa)	0.01	0.01	0.01	0.02
留分率(質量%)	0	1.4	3.2	31.6
残渣率(質量%)	100	98.6	96.8	68.4
蒸発面の単位面積当たりの油供給速度($\times 10^{-3} \text{ L} / \text{ h} \cdot \text{ cm}^2$)	7.20	7.20	7.20	7.20

[0072] 実施例5～9と同様の方法で、短行程蒸留処理前の原料パーム系油脂、及び、実施例10～13の短行程蒸留処理後の残留分（精製パーム系油脂に相当する）について、物性（色値を含む）及び組成を検討した。その結果を表6に示す。

[0073]

[表6]

表 6					
	原料パーム油	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
MCPD-FS (mg/kg)	3.1	2.1	1.9	1.3	0.5
True MCPD (mg/kg)	2.2	1.9 (86.4)	1.5 (68.2)	1.1 (50.0)	0.4 (18.2)
グリシドール (mg/kg)	0.6	0.1 (16.7)	0.1 (16.7)	0.1 (16.7)	0.1 (16.7)
酸価	0.05	0.03	0.02	0.02	0.02
ジグリセリド (質量%)	7.2	7.0 (97.2)	6.1 (84.7)	4.8 (66.7)	1.9 (26.4)
色値	28	28	26	28	38

[0074] 表 6 に示されるとおり、実施例 10～13 においても、実施例 1～9 の結果と同様に、MCPD-FS、True MCPD、グリシドール、及びジグリセリドの値をそれぞれ低減できることから、パーム系油脂中のグリシドール、3-クロロプロパン-1,2-ジオール、及びこれらの脂肪酸エステル、並びにジグリセリドの量を低減できることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 原料パーム系油脂を、 155°C 以上 290°C 以下の温度条件で薄膜蒸留処理し、精製パーム系油脂を得る工程を含み、
- 前記精製パーム系油脂中のグリシドール及びその脂肪酸エステルをグリシドールとして換算した総量は、前記原料パーム系油脂中のグリシドール及びその脂肪酸エステルをグリシドールとして換算した総量に対して 50% 以下である、精製パーム系油脂の製造方法。
- [請求項2] 原料パーム系油脂を、 155°C 以上 290°C 以下の温度条件で薄膜蒸留処理し、精製パーム系油脂を得る工程を含み、
- 前記精製パーム系油脂中の3-クロロプロパン-1, 2-ジオール、及びその脂肪酸エステルを3-クロロプロパン-1, 2-ジオールとして換算した総量は、前記原料パーム系油脂中の3-クロロプロパン-1, 2-ジオール、及びその脂肪酸エステルを3-クロロプロパン-1, 2-ジオールとして換算した総量に対して 95% 以下である、精製パーム系油脂の製造方法。
- [請求項3] 原料パーム系油脂を、 155°C 以上 290°C 以下の温度条件で薄膜蒸留処理し、精製パーム系油脂を得る工程を含み、
- 前記精製パーム系油脂中のジグリセリドの総量は、前記原料パーム系油脂中のジグリセリドの総量に対して 65% 以下である、精製パーム系油脂の製造方法。
- [請求項4] 前記原料パーム系油脂が、脱臭工程を経たパーム系油脂である、請求項1から3のいずれかに記載の精製パーム系油脂の製造方法。
- [請求項5] 前記薄膜蒸留処理における真空度は 1.0 Pa 以下である、請求項1から4のいずれかに記載の精製パーム系油脂の製造方法。
- [請求項6] 前記薄膜蒸留処理は短行程蒸留処理である、請求項1から5のいずれかに記載の精製パーム系油脂の製造方法。
- [請求項7] 前記原料パーム系油脂のヨウ素価は 58 未満である、請求項1から6のいずれかに記載の精製パーム系油脂の製造方法。

[請求項8] 原料パーム系油脂を、155℃以上290℃以下の温度条件で薄膜蒸留処理することを特徴とする、精製パーム系油脂中のグリシドール、3-クロロプロパン-1, 2-ジオール、及びこれらの脂肪酸エステル、並びに／又はジグリセリドの低減方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11B3/12(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11B3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN), FSTA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/073359 A1 (CARGILL, INC.), 21 May 2015 (21.05.2015), claims; paragraphs [0016] to [0024]; examples (particularly, example 1); table 1 & US 2016/0298053 A1 & CN 105793403 A	1-8
X	WO 2015/057139 A1 (AAK AB), 23 April 2015 (23.04.2015), claims; examples (particularly, examples 1 to 2) & US 2016/0227809 A1	1-2, 4-8
A	PUDEL, F. et al., 3-MCPD- and glycidyl esters can be mitigated in vegetable oils by use of short path distillation, European Journal of Lipid Science and Technology, (2016), 118(3), 2015.06.13, pp. 396-405, ISSN: 1438-7697	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 March 2017 (08.03.17)

Date of mailing of the international search report
21 March 2017 (21.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007478

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MATTHAEUS, B. et al., Mitigation of 3-MCPD and glycidyl esters within the production chain of vegetable oils especially pa, Lipid Technology, (2013), 25(7), pp. 151-155, ISSN: 0956-666X	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C11B3/12 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C11B3/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)
FSTA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2015/073359 A1 (CARGILL, INCORPORATED) 2015.05.21, CLAIMS, 段落[0016]-[0024], Examples (特に, Example1), Table1 等 & US 2016/0298053 A1 & CN 105793403 A	1-8
X	WO 2015/057139 A1 (AAK AB) 2015.04.23, CLAIMS, EXAMPLES (特に, Examples1-2) 等 & US 2016/0227809 A1	1-2, 4-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.03.2017

国際調査報告の発送日

21.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 恵理

4 V

4 7 6 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	PUDEL, F. et al., 3-MCPD- and glycidyl esters can be mitigated in vegetable oils by use of short path distillation, European Journal of Lipid Science and Technology, (2016), 118(3), 2015.06.13, pp. 396-405, ISSN: 1438-7697	1-8
A	MATTHAEUS, B. et al., Mitigation of 3-MCPD and glycidyl esters within the production chain of vegetable oils especially pa, Lipid Technology, (2013), 25(7), pp. 151-155, ISSN: 0956-666X	1-8