

(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
2021年1月21日(21.01.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/010418 A1

- (51) 国際特許分類:
C11B 3/12 (2006.01) *A23D 9/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/027495
- (22) 国際出願日: 2020年7月15日(15.07.2020)
- (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 2019-131580 2019年7月17日(17.07.2019) 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23番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 熊志傑 (YONG Chee Keat); 42009 セランゴールダローエーサン, ポート克蘭, バンダー スルタン スレイマン, カワサン 20, ロット1 レブー スルタン ヒシャムディン 2, セカンド フロア インターコンティネンタル スペシャルティファッツ エスディーエヌ ビーエイチディー内 Selangor Darul Ehsan (MY).
平井 浩 (HIRAI Hiroshi); 42009 セランゴールダローエーサン, ポート克蘭, バンダー スルタン スレイマン, カワサン 20, ロット1 レブー スルタン ヒシャムディン 2, セカンド フロア インターコンティネンタル スペシャルティファッツ エスディーエヌ ビーエイチディー内 Selangor Darul Ehsan (MY).

(74) 代理人: 田中 伸一郎, 外 (TANAKA Shinichiro et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 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, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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 FAT/OIL

(54) 発明の名称: 精製油脂の製造方法

(57) Abstract: Provided is a refined fat/oil having a reduced saturated hydrocarbon content from a crude oil of a fat/oil having a high saturated hydrocarbon content, and a production method for obtaining the refined fat/oil. Specifically, provided is a method for producing a refined fat/oil that includes a step B: step for the steam distillation of a raw material fat/oil at 240 ° C or higher, wherein the content of saturated hydrocarbons having 20-35 carbon atoms in the refined fat/oil is 10 mass ppm or lower.

(57) 要約: 飽和炭化水素含有量が高い油脂の粗油から、飽和炭化水素含有量が低減された精製油脂、並びに当該精製油脂を得る製造方法を提供する。具体的には、工程 B: 240 °C 以上で原料油脂を水蒸気蒸留する工程を含む、精製油脂の製造方法であって、前記精製油脂中の 20 ~ 35 の炭素数を有する飽和炭化水素の含有量が、10 質量 ppm 以下である、精製油脂の製造方法を提供する。



WO 2021/010418 A1

明 細 書

発明の名称：精製油脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、飽和炭化水素の含有量が低減された精製油脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 食用油脂には、不純物が含まれない油脂を使用することが好ましい。特に、潤滑油のような健康被害が懸念される鉱物油が食用油脂に混入することは好ましくない。2008年の春、ウクライナ産のヒマワリ油から、1000 mg/kg を超える濃度で鉱物油が検出された（非特許文献1）。これを契機に、欧州委員会は、ウクライナ産のヒマワリ粗油および精製油に対し、鉱物油を50 mg/kg 以下とする法的規制の適用を決定した。したがって、当然のことながら、その他の食用油脂においても鉱物油が含まれないようにすることが望まれる。

[0003] 除去が望まれる鉱物油の成分としては、飽和炭化水素（SH）が挙げられる。飽和炭化水素（SH）はその由来にかかわらず、人体では消化されない成分なので、その含有量は低いことが望ましい。特開2018-100331号公報には、パーム粗油にはもともと飽和炭化水素が含まれることが記載されている。そして、パーム果実からパーム粗油を得る製造工程全体に亘って温度が135℃を超えないように制御することにより、パーム粗油に含まれる飽和炭化水素の含有量を低減できることが開示されている。しかしながら、従来、パーム果実の殺菌には飽和炭化水素が増加する原因である3 kg/cm² 水蒸気（143℃）が使用されるため（非特許文献2）、飽和炭化水素含有量が低いパーム粗油の入手は困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2018-100331号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1 : Eur. J. Lipid. Sci. Technol. 2008, 110, 979-981

非特許文献2 : Bailey's Industrial Oil & Fat Products, 6th edition, volume 2, p356

発明の概要

[0006] 上記のとおり、通常のパーム粗油は、パーム果実の加熱が135℃を超える温度で行われるので、飽和炭化水素を、一般的に20ppm以上、あるいは25質量ppm程度又はそれ以上含む。

したがって、本発明の課題は、飽和炭化水素含有量が高い油脂の粗油から、飽和炭化水素含有量が低減された精製油脂、並びに当該精製油脂を得る製造方法を提供することにある。

本発明の別の課題は、芳香環を有する炭化水素含有量が低減された、食用に適した精製油脂、並びに当該精製油脂を得る製造方法を提供することにある。

本発明のさらなる別の課題は、グリシドール類含有量及び／又はモノクロロプロパノール類含有量が低減された精製油脂、並びに当該精製油脂を得る製造方法を提供することにある。

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った。そして、本発明者らは、原料油脂を240℃以上の温度で水蒸気蒸留することにより、炭素数が35以下の飽和炭化水素が選択的に取り除かれることを見出した。これにより、本発明は完成に至った。

すなわち、本発明は、以下の態様を含み得る。

[0008] 〔1〕工程B：240℃以上で原料油脂を水蒸気蒸留する工程、を含む、精製油脂の製造方法であって、

前記精製油脂中の20～35の炭素数を有する飽和炭化水素の含有量が、10質量ppm以下である、精製油脂の製造方法。

〔2〕前記工程Bの水蒸気蒸留が、0.5～9時間行われる、前記〔1〕に記載の製造方法。

〔３〕前記工程Ｂの後に、

工程Ｃ：前記工程Ｂで得られた油脂を加熱処理する工程、
をさらに含む、前記〔１〕又は〔２〕に記載の精製油脂の製造方法であって、
前記精製油脂中のグリシドール類の含有量が、１質量ｐｐｍ以下である、
精製油脂の製造方法。

〔４〕前記工程Ｃの加熱処理の工程が、

工程Ｃ２：前記工程Ｂで得られた油脂を１８０～２２０℃で水蒸気蒸留する工程、
である、前記〔３〕に記載の製造方法。

〔５〕前記工程Ｃの加熱処理の工程が、

工程Ｃ１：前記工程Ｂで得られた油脂を酸性物質と接触させる工程、及び、
工程Ｃ２：前記接触させた油脂を１８０～２２０℃で水蒸気蒸留する工程、
を含む、前記〔３〕に記載の製造方法。

〔６〕前記工程Ｃ２の水蒸気蒸留が、０．５～９時間行われる、前記〔４〕
又は〔５〕に記載の製造方法。

〔７〕前記工程Ｂの前に、

工程Ａ：モノクロロプロパノール類の含有量が２質量ｐｐｍ以下の原料油脂を準備する工程、
をさらに含む、前記〔１〕～〔６〕の何れか１項に記載の製造方法。

〔８〕前記工程Ａの原料油脂が、

工程Ａ１：油脂を脱塩素する工程、
により得られる、前記〔７〕に記載の製造方法。

〔９〕前記工程Ａ１の脱塩素の工程が、

工程Ａ１－１：油脂を脱塩素水で洗浄する工程、及び／又は
工程Ａ１－２：油脂をアルカリ性物質に接触させる工程、
である、前記〔８〕に記載の製造方法。

〔１０〕前記工程Ａの原料油脂が、前記工程Ａ１の脱塩素の工程の後に実施される、

工程Ａ２：前記工程Ａ１で脱塩素した油脂を２１０～２６０℃で水蒸気蒸留する工程、

により得られる、前記〔８〕又は〔９〕に記載の製造方法。

〔１１〕２０～３５の炭素数を有する飽和炭化水素を有する炭化水素１～１０質量ｐｐｍ、グリシドール類０．０１～２質量ｐｐｍ、及びモノクロプロパノール類０．１～２質量ｐｐｍを含有する精製油脂。

[0009] 本発明により、飽和炭化水素の含有量が低減された精製油脂の製造方法、並びに飽和炭化水素の含有量が低減された精製油脂を提供できる。また、本発明により、芳香環を有する炭化水素含有量、グリシドール類含有量及び／又はモノクロプロパノール類含有量が低減された精製油脂及び当該精製油脂を得る製造方法を提供できる。

以下、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されない。また、本明細書において、特に断らない限り、「Ａ（数値）～Ｂ（数値）」は「Ａ以上Ｂ以下」を意味し、割合は質量割合を意味する。なお、以下で例示する好ましい態様やより好ましい態様等は、「好ましい」や「より好ましい」等の表現にかかわらず適宜相互に組み合わせて使用することができる。また、数値範囲の記載は例示であって、「好ましい」や「より好ましい」等の表現にかかわらず各範囲の上限と下限並びに実施例の数値とを適宜組み合わせた範囲も好ましく使用することができる。さらに、「含有する」又は「含む」等の用語は、適宜「本質的になる」や「のみからなる」と読み替えてもよい。

発明を実施するための形態

[0010] <精製油脂の製造方法>

本発明は、工程Ｂ：２４０℃以上で原料油脂を水蒸気蒸留する工程、を含む、精製油脂の製造方法であって、前記精製油脂中の２０～３５の炭素数を有する飽和炭化水素の含有量が、１０質量ｐｐｍ以下である、精製油脂の製

造方法、に関する。また、本発明は、以下の工程を含む、精製油脂の製造方法であり得る。

工程 A：モノクロロプロパノール類の含有量が 2 質量 ppm 以下の原料油脂を準備する任意の工程、

工程 B：240℃以上で原料油脂を水蒸気蒸留する必須の工程、及び

工程 C：上記工程 B で得られた油脂を加熱処理する任意の工程。

以下、本発明の精製油脂の製造方法を詳細に説明する。

[0011] <工程 A>

工程 A は、モノクロロプロパノール類の含有量が 2 質量 ppm 以下の原料油脂を準備する工程であり、本発明の精製油脂の製造方法の任意工程である。工程 A は、任意に工程 B の前に実施されてもよい。工程 A で準備される原料油脂は、公知の天然又は合成原料であってもよく、市場で入手できる原料を、公知の方法によってモノクロロプロパノール類の含有量を 2 質量 ppm 以下として入手してもよい。例えば、以下の工程 A 1：

工程 A 1：油脂を脱塩素する工程、

によって入手してもよい。この工程 A 1 は、

工程 A 1-1：油脂を脱塩素水で洗浄する工程、及び／又は

工程 A 1-2：油脂をアルカリ性物質に接触させる工程、

を含んでいてもよい。さらに、工程 A 1 で脱塩素した油脂は、以下の工程 A 2：

工程 A 2：前記工程 A 1 で脱塩素した油脂を 210～260℃で水蒸気蒸留する工程、

で処理されてもよい。

[0012] 本発明の工程 A は、油脂に含まれるモノクロロプロパノール類の含有量が、2 質量 ppm 以下（好ましくは 1 質量 ppm 以下）である油脂を得る工程である。ここでモノクロロプロパノール類は、3-モノクロロプロパンジオール（3-MCPD）、3-MCPD の脂肪酸エステル、2-モノクロロプロパンジオール（2-MCPD）、および 2-MCPD の脂肪酸エステルを

含む。また、モノクロロプロパノール類の含有量は、3-MCPD、3-MCPDの脂肪酸エステル、2-MCPD、および2-MCPDの脂肪酸エステル、の合計含有量を（遊離の）3-MCPDおよび（遊離の）2-MCPDの合計含有量に換算した値である。本発明の製造方法は、工程Aを実施することにより、飽和炭化水素の含有量だけではなく、モノクロロプロパノール類の含有量も低減された精製油脂が得られるという副次効果を有する。工程Aに供される油脂は、好ましくは、粗油あるいは脱ガムなどの一部の精製工程を経た油脂であって、130℃を超える温度に加熱された履歴を有さない油脂である。

[0013] 工程A1、A1-1及びA1-2を含む工程Aで出発材料として使用される油脂は、脂肪酸のトリグリセリドであって、例えば、構成脂肪酸が炭素数6未満の短鎖脂肪酸を有する短鎖脂肪酸トリグリセリド、構成脂肪酸が炭素数6～12の中鎖脂肪酸を有する中鎖脂肪酸トリグリセリド、及び構成脂肪酸が炭素数12超の長鎖脂肪酸を有する長鎖脂肪酸トリグリセリドを総称した油脂を使用できる。油脂としては食用に適した食用油脂、例えば、動植物油を用いることができ、例えば、パーム油、パーム核油、シア脂、シア分別油、サル脂、サル分別油、イリッペ脂、大豆油、菜種油、綿実油、サフラワー油、ひまわり油、米油、コーン油、ゴマ油、オリーブ油、えごま油、亜麻仁油、落花生油、乳脂、ココアバター等やこれらの混合油、加工油脂等を利用できる。

本発明の工程A1、A1-1及びA1-2を含む工程Aで出発材料として使用される油脂としては、特に、パーム油が適している。パーム油とは、アブラヤシ（パーム椰子、ヤシ科アブラヤシ属）からとれるパーム果実を圧搾又は抽出して得た油であり、カロテンを多く含む油として知られる。パーム油は、パーム種子から採取されるパーム核油とは区別される。

[0014] パーム油としては、パーム粗油、パーム精製油、及びパーム油精製工程の中間油が挙げられる。パーム粗油とは、アブラヤシを圧搾又は抽出して得た油を言う。当該圧搾又は抽出の際、適宜ガム質を除去してもよい。パーム粗

油は赤橙色をしており、レッドパームオイルと呼ばれることもある。パーム粗油を精製して水分、ガム質、色素、有臭成分などを取り除くと淡黄色を呈するパーム精製油となり、該パーム精製油は、食用植物油として広く利用される。なお、本発明で使用される「パーム系油脂」とは、上記パーム油（パーム粗油及び／又はパーム精製油及び／又はパーム油精製工程の中間油）を原料油脂として、分別、水素添加、エステル交換などの加工が１種以上加えられた油脂を意味する。例えば、パーム系油脂の１つであるパーム分別油としては、パーム油の１段分別油であるパームオレインおよびパームステアリン、パームオレインの２段分別油であるパームオレイン（パームスーパーオレイン）およびパームミッドフラクション、ならびに、パームステアリンの２段分別油であるパームオレイン（ソフトパーム）及びパームステアリン（ハードステアリン）を挙げることができる。また、「精製パーム系油脂」とは、上記パーム系油脂の加工工程の前後でパーム精製油を製造する際の精製工程を経たものであって、食用に適する程度に精製されたパーム系油脂をいう。例えば、「精製パーム系油脂」としては、パーム精製油を原料油脂として、分別、水素添加、及び／又はエステル交換などの加工が加えられた油脂が挙げられる。

[0015] 本発明の工程 A 1、A 1-1 及び A 1-2 で出発材料として使用される油脂は、10質量 ppm を超える飽和炭化水素（以下、SH とも表す）を含有し得る。このような油脂は、好ましくは、20～35 の炭素数を有する飽和炭化水素を、10質量 ppm を超える濃度で含有する。当該油脂は、10質量 ppm を超える飽和炭化水素を含有する油脂であれば特に限定されない。例えば、粗油、脱ガム油、脱酸油、脱色油、脱臭油の何れであってもよい。また、上記油脂として、10質量 ppm を超える飽和炭化水素を含有するパーム系油脂を使用してもよい。しかし、本発明の精製油脂の製造工程 B にパーム油を使用する場合は、好ましくは、10質量 ppm を超える飽和炭化水素を含有する粗油を出発原料とし、工程 A を経て得られたパーム油ないしパーム系油脂であることが適当である。

本発明において、飽和炭化水素（SH）とは、鉱物油に代表されるような炭素数10～56程度の飽和炭化水素を意味する。分子量が大きい飽和炭化水素は、体内に吸収され難いと考えられる。また、分子量が小さい炭化水素は、体内から排出され易いと考えられる。したがって、20～35の炭素数を有する飽和炭化水素の含有量が、体内での代謝蓄積という意味で重要であると考えられる。飽和炭化水素の分子量は、例えば、70～1000程度であり、より重要なのは100～800程度であり、さらに重要なのは200～600程度である。飽和炭化水素は、直鎖及び／又は分岐鎖及び／又は環状で有り得る。

[0016] 工程A1の脱塩素は、公知の脱塩素方法を使用できるが、例えば、100質量部の油脂に1～2質量部の白土（pH8.2～8.7）を添加して、110℃で0.5時間、十分に攪拌し、その後、ろ過により白土を除去することにより、塩素を油脂から取り除くことができる。

[0017] 工程A1-1の脱塩素水での洗浄において使用され得る脱塩素水としては、好ましくは塩素イオンが有意な水準で除去された、純水、超純水、蒸留水、イオン交換水などが使用される。油脂の脱塩素水による洗浄は、例えば、100質量部の油脂に対して、好ましくは70～100℃、より好ましくは80～95℃の脱塩素水を、好ましくは5～100質量部、より好ましくは10～50質量部混合し、好ましくは70～100℃、より好ましくは80～95℃で攪拌する方法が挙げられる。その後、遠心分離により、油脂から水が除去されてもよい。

[0018] 工程A1-2では、油脂がアルカリ性物質と接触し、接触された油脂がアルカリ性物質から分離される。ここで、アルカリ性物質としては、アルカリ金属ないしアルカリ土類金属の、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、有機酸塩、アルコキシド化合物等、あるいは、アルカリ性白土や塩基性活性炭等、が挙げられる。より具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等、あるいは、アルカリ性白土等の白土、塩基性ヤシ

殻活性炭等が挙げられる。工程 A 1 - 2 における油脂とアルカリ性物質との接触は、好ましくは 130°C 以下、より好ましくは $80\sim125^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $90\sim115^{\circ}\text{C}$ の温度で、例えば 1 分～5 時間、好ましくは 10 分～2 時間、より好ましくは 15 分～1 時間、更に好ましくは 0.5 時間（ $\pm 5\sim10$ 分）で、任意に攪拌しながら行われる。アルカリ性物質としては、例えば、例えば、 $\text{pH}=7$ 超、好ましくは $\text{pH}7.5\sim14$ 、より好ましくは $\text{pH}8\sim10$ 、さらに好ましくは $\text{pH}8.5\pm 0.5$ のアルカリ性を有する。アルカリ性物質は、例えば接触させる前の油脂 100 質量部に対して、アルカリ性物質を 0.1～10 質量部、好ましくは 0.5～5 質量部、より好ましくは 1 質量部 $\pm$ 1 質量部程度であることが適当である。

油脂とアルカリ性物質との接触方法としては、例えば、油脂に水酸化ナトリウム水溶液を、油脂に含まれる遊離脂肪酸の中和当量の 0.8～1.2 倍量を添加攪拌する方法が挙げられる。その後、遠心分離により、油脂からフーツ（f o o t s）を除去する。さらに油脂に水を添加攪拌し、その後、遠心分離により、水層を除去する。油脂は、必要に応じて、減圧下で脱水する、などの処理が行われてもよい。また別の、油脂とアルカリ性物質との接触方法としては、例えば、100 質量部の接触前の油脂に、好ましくは 0.5～5 質量部程度、より好ましくは 1～3 質量部程度のアルカリ性白土（白土を分散させた水が好ましくは $\text{pH}8.0$ 以上を呈する）を添加し、 $80\sim130^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $90\sim120^{\circ}\text{C}$ ）で 5～60 分間（好ましくは 10～40 分間）攪拌する方法が挙げられる。その後、ろ過により、アルカリ性白土は除去されてもよい。

[0019] 工程 A 1 - 1 及び／または工程 A 1 - 2 は、複数回繰り返されてよい。また、工程 A 1 - 1 及び工程 A 1 - 2 を適宜組み合わせると、より効果的である。工程 A 1 - 1 及び工程 A 1 - 2 を双方とも行う場合は、工程 A 1 - 1 の後に工程 A 1 - 2 を行ってもよく、工程 A 1 - 2 の後に工程 A 1 - 1 を行ってもよい。

[0020] 本発明の工程 A 2 は、上記工程 A 1 で脱塩素した油脂を $210\sim260^{\circ}\text{C}$

で水蒸気蒸留する工程である。

工程 A 2 において水蒸気蒸留する油脂の温度は、好ましくは $215^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $220 \sim 235^{\circ}\text{C}$ である。また、油脂を $210 \sim 260^{\circ}\text{C}$ で水蒸気蒸留する時間は特に限定されない。油脂に含まれるモノクロロプロパノール類の含有量が 2 質量 ppm を超えない範囲で、水蒸気蒸留する時間は継続され得るが、当該水蒸気蒸留する時間は、好ましくは 0.3 ～ 3 時間であり、より好ましくは 0.5 ～ 2 時間である。水蒸気蒸留は、連続して行われてもよいし、バッチ処理のように、不連続に複数回行われてもよい。不連続に行われる場合、水蒸気蒸留された正味の時間の合計を、水蒸気蒸留に供された時間とすればよい。

[0021] また、上記工程 A 2 で、油脂を水蒸気蒸留する際の水蒸気の吹込み量は特に限定されない。しかし、100 質量部の油脂に対して、好ましくは 0.1 ～ 10 質量部であり、より好ましくは 0.5 ～ 7 質量部であり、さらに好ましくは 1 ～ 5 質量部である。また、上記工程 A 2 で、水蒸気蒸留する際の圧力は特に限定されない。しかし、好ましくは $13.33 \sim 1333 \text{ Pa}$ ($0.1 \sim 10 \text{ torr}$) であり、より好ましくは $66.67 \sim 666.7 \text{ Pa}$ ($0.5 \sim 5 \text{ torr}$) であり、さらに好ましくは $133.3 \sim 533.3 \text{ Pa}$ ($1 \sim 4 \text{ torr}$) である。

[0022] <工程 B>

工程 B は、 240°C 以上で原料油脂を水蒸気蒸留する工程であり、本発明の精製油脂の製造方法の必須工程である。油脂を 240°C 以上で水蒸気蒸留に供することにより、油脂に含まれる 20 ～ 35 の炭素数を有する飽和炭化水素の含有量を、10 質量 ppm 以下に低減できる。

ここで、原料油脂は、好ましくは、上記工程 A (工程 A 1 - 1 及び工程 A 1 - 2 等を任意で含む) で出発材料として使用される油脂、又は工程 A を経て得られた油脂である。上記工程 B に供される原料油脂は、20 ～ 35 の炭素数を有する飽和炭化水素 (SH) を、好ましくは 10 質量 ppm を超える濃度で含有する。工程 B に供される原料油脂に含まれる 20 ～ 35 の炭素数

を有する飽和炭化水素（S H）の含有量は、より好ましくは10.5～100質量ppmであり、さらに好ましくは10.5～50質量ppmである。上記油脂を240℃以上で水蒸気蒸留する工程Bを経ることにより、油脂に含まれる20～35の炭素数を有する飽和炭化水素の含有量が低減する。工程Bを経ることにより、油脂に含まれる20～35の炭素数を有する飽和炭化水素の含有量は、10質量ppm以下に低減され、好ましくは7質量ppm以下に低減され、より好ましくは5質量ppm以下に低減され、さらに好ましくは3質量ppm以下に低減される。工程Bを経た油脂に含まれる20～35の炭素数を有する飽和炭化水素の含有量の下限は特に限定されないが、好ましくは1質量ppm以上であり、より好ましくは1.5質量ppm以上である。工程Bを経た油脂に含まれる20～35の炭素数を有する飽和炭化水素の含有量の下限と上限は、任意に組み合わせ得る。

また、上記油脂を240℃以上で水蒸気蒸留する工程Bを経ることにより、油脂に含まれる20～35の炭素数を有する芳香環を有する炭化水素（以下、A Hとも表す）の含有量も低減し得るという副次効果が期待される。工程Bに供される油脂は、20～35の炭素数を有する芳香環を有する炭化水素（A H）を、好ましくは10質量ppmを超える濃度で含有し、より好ましくは10.5～100質量ppmで含有し、さらに好ましくは10.5～50質量ppmで含有する。工程Bを経ることにより、油脂に含まれる20～35の炭素数を有する芳香環を有する炭化水素の含有量は、好ましくは10質量ppm以下に低減され、より好ましくは7質量ppm以下に低減され、さらに好ましくは5質量ppm以下に低減され、ことさらに好ましくは3質量ppm以下に低減される。工程Bを経た油脂に含まれる20～35の炭素数を有する芳香環を有する炭化水素の含有量の下限は特に限定されないが、好ましくは1質量ppm以上であり、より好ましくは1.5質量ppm以上である。工程Bを経た油脂に含まれる20～35の炭素数を有する芳香環を有する炭化水素の含有量の下限と上限は、任意に組み合わせ得る。なお、上記飽和炭化水素（S H）及び芳香環を有する炭化水素（A H）の濃度は、工

程Bに加え、更に別工程を含む場合であっても目標とされ、かつ、達成される数値である。

[0023] 上記水蒸気蒸留の温度は、240℃以上であれば特に限定されない。しかし、効率よく飽和炭化水素の含有量を低減するために、好ましくは250℃以上であり、より好ましくは255℃以上である。水蒸気蒸留する油脂の温度の上限は特に限定されないが、好ましくは280℃以下であり、より好ましくは270℃以下であり、さらに好ましくは265℃以下である。水蒸気蒸留する油脂の温度の下限と上限は、任意に組み合わせ得るが、例えば240～300℃、好ましくは250～280℃、より好ましくは260℃±5℃の温度であることが適当である。また、水蒸気蒸留する時間は特に限定されないが、水蒸気蒸留する時間の下限は、0.5時間以上、1時間以上、1.5時間以上、2時間以上、2.5時間以上、3時間以上であり得る。また、水蒸気蒸留する時間の上限は、9時間以下、8.5時間以下、8時間以下、7.5時間以下、6時間以下、5.5時間以下であり得る。水蒸気蒸留する時間の下限と上限は、任意に組み合わせ得るが、例えば0.5～9時間、好ましくは0.75～5時間、より好ましくは1～2時間、更に好ましくは1.5時間（±5～10分）で行われることが適当である。

[0024] 工程Bは連続式（CSTR）で行っても不連続（バッチ式）で行ってもよいが、バッチ式で行う場合は、工程Bの上記水蒸気蒸留工程を1回のサイクル（1バッチ）とすると、例えば1～5回繰り返し（1～5バッチ）、好ましくは2～4回繰り返し（2～4バッチ）、より好ましくは3回繰り返し（3バッチ）を行うことが適当である。バッチ式に行われる場合、水蒸気蒸留された正味の時間の合計を、水蒸気蒸留に供された時間とすればよい。

水蒸気蒸留時の水蒸気の吹き込み量は、十分に原料油脂を蒸留できる量であれば特に制限はないが、例えば原料油脂100質量部に対して、水蒸気を0.1～10質量部であり、より好ましくは0.5～7質量部であり、さらに好ましくは1～5質量部であり、特に好ましくは2.5質量部±1.5質量部程度であることが適当である。水蒸気蒸留時の圧力は、特に限定される

ものではないが、好ましくは13.33～1333Pa（0.1～10torr）であり、より好ましくは66.67～666.7Pa（0.5～5torr）であり、さらに好ましくは133.3～533.3Pa（1～4torr）である。

[0025] <工程C>

工程Cは、上記工程Bで得られた油脂を加熱処理する工程であり、本発明の精製油脂の製造方法の任意工程である。

上記工程Bで得られた油脂を精製油脂としてもよいが、さらに上記工程Cによって加熱処理を行ってもよい。工程Cを実施することにより、飽和炭化水素の含有量だけではなく、グリシドール類の含有量も低減された食用油脂が得られるという副次効果を有する。

ここで加熱処理は、工程Bで得られた油脂を、例えば180～230℃、好ましくは190℃～220℃、より好ましくは195～210℃、さらに好ましくは200℃±5℃の温度で行われることが適当である。また、加熱工程は、グリシドール類の含有量が2質量ppm以下に低減できる十分な時間であればよいが、加熱工程時間の下限は、例えば、0.5時間以上、1時間以上、1.5時間以上、2時間以上、2.5時間以上、3時間以上であり得、加熱工程時間の上限は、9時間以下、8.5時間以下、8時間以下、7.5時間以下、6時間以下、5.5時間以下であり得、例えば0.5～9時間、好ましくは0.75～5時間、より好ましくは1～2時間、更に好ましくは1.5時間（±5～10分）で行われる。

工程Cは連続式（CSTR）で行っても不連続（バッチ式）で行ってもよいが、バッチ式で行う場合は、工程Cの上記加熱工程を1回のサイクル（1バッチ）とすると、例えば1～5回繰り返し（1～5バッチ）、好ましくは2～4回繰り返し（2～4バッチ）、より好ましくは3回繰り返し（3バッチ）を行うことが適当である。バッチ式に行われる場合、加熱処理された正味の時間の合計を、加熱処理に供された時間とすればよい。加熱処理は、水蒸気の吹き込み量及び圧力が工程Bと同様である水蒸気蒸留であってもよい。

。

[0026] 工程Cは、また、以下の工程C 2あるいは工程C 1及び／又はC 2によって行われてもよい。

工程C 1：前記工程Bで得られた油脂を酸性物質と接触させる工程。

工程C 2：前記接触させた油脂或いは工程Bで得られた油脂を180～220℃で水蒸気蒸留する工程。

上記工程C 1及びC 2は、工程C 2のみを工程Cとして行ってもよいし、工程C 1の後に工程C 2を行ってもよい。工程C 2のみを行う場合、工程C 2の原料は「工程Bで得られた油脂」となる。

[0027] 工程C 1における油脂と酸性物質との接触は、好ましくは130℃以下、より好ましくは80～125℃、さらに好ましくは90～115℃の温度で、例えば1分～5時間、好ましくは10分～2時間、より好ましくは15分～1時間、更に好ましくは0.5時間（±5～10分）で、任意に攪拌しながら行われる。工程C 1で油脂と接触される酸性物質としては、特に限定されるものではないが、例えば、酸性を示す加工助剤、水溶液が酸性を示す加工助剤、酸性の気体を内包する加工助剤、酸が残留する加工助剤等が挙げられる。酸性物質として具体的には、白土、活性炭、シリカゲル、イオン交換樹脂、ろ過助剤、ゼオライト、繊維、触媒、酵素、これらを酸処理したもの、無機酸、有機酸等が挙げられ、これらを単独又は併用することができる。なお、本発明において、白土とは、モンモリロナイトを主体とする粘土のことをいう。白土としては、特に限定されるものではないが、酸性白土又は活性化処理を施されている酸性白土である活性白土のいずれも含む。また、本発明において、活性炭の原料としては、例えば、コークス、人造黒鉛、木炭、骨炭、ガラス状炭素、炭素繊維、カーボンブラック、絹等を用いることができる。活性炭の原料としては、特に、木材、種皮、穀物残渣、樹皮、椰子柄等、植物性由来のものが好ましく、木材が最も好ましい。また、上記酸性物質で更に賦活してもよい。賦活方法としては、水蒸気賦活、ガス賦活、化学賦活等、種々の方法が知られており、いずれの方法で賦活したものであつ

ても、好適に用いることができる。これらの中でも、化学賦活したものが好ましい。化学賦活の中でも、塩化亜鉛、リン酸、硫酸、塩化カルシウム等で賦活したものが更に好ましく、リン酸で賦活したものが最も好ましい。また、アルカリ賦活したものであっても、その後、酸性を示すように処理したものであれば、好適に用いることができる。本発明において、ろ過助剤としては、珪藻土、セルロース、パーライト等を用いることができる。繊維としては、化学繊維、植物繊維、動物繊維等を用いることができる。これらの中でも、本発明の酸性物質としては、酸性白土又は酸性の活性炭が好ましく、活性白土と酸性の活性炭との併用がより好ましい。酸性物質の添加量は、特に限定されるものではないが、無機酸以外の酸性物質の場合は、100質量部の油脂に対して0.01～10質量部が好ましく、1～7質量部が更に好ましい。無機酸以外の酸性物質は、一般に固体であり、接触させた後にろ過により除去することが好ましい。

[0028] 上記酸性物質（酸性の加工助剤）として無機酸を用いる方法では、無機酸の種類は、特に限定されるものではなく、例えば、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸等が挙げられ、これらを単独又は混合して用いることができる。これらの中でも、硫酸、リン酸、硝酸及び塩酸が、入手容易という点において好ましい。また、無機酸は油脂に対してそのまま添加してもよい。しかし、添加量が少ないために、好ましくは無機酸を水溶液として添加する。油脂に対する無機酸の添加量は、特に限定されるものではないが、100質量部の油脂に対して0.001～0.7質量部が好ましく、0.001～0.05質量部が更に好ましい。また、無機酸を添加接触した後は、無機酸を水洗等で除去することが好ましい。

[0029] 上記酸性物質（酸性の加工助剤）として炭素数1～8の有機酸を添加する方法では、有機酸は、特に限定されるものではなく、例えば、シュウ酸、クエン酸、酢酸、リンゴ酸、酒石酸、アスコルビン酸、エリソルビン酸等が挙げられる。水溶性の有機酸は、水溶液として添加することが、分散性を高める上で好ましい。油脂に対する有機酸の添加量は、特に限定されるものでは

ない。しかし、100質量部の油脂に対して0.001～10質量部の範囲が好ましく、油脂の酸価が2～30になるように添加することがより好ましい。また、酸性下での暴露後においては、炭素数1～4の有機酸は、ろ過又は水洗で、炭素数5以上の有機酸は、蒸留等の手段を用いて除去することが好ましい。

[0030] 酸性物質としては、例えば、 $\text{pH}=7$ 未満、好ましくは $\text{pH}1\sim6.5$ 、より好ましくは $\text{pH}5\pm1$ の酸性度を有する物質が利用できる。酸性物質と油脂との接触は、 $20\sim260^{\circ}\text{C}$ にて行われることが好ましい。特に、酸性の加工助剤に接触させる場合には、 $60\sim200^{\circ}\text{C}$ にて行われることがより好ましく、 $90\sim160^{\circ}\text{C}$ にて行われることが更に好ましい。酸性物質は、ろ過等により系から除去されてもよい。

[0031] 工程C2では、前記接触させた油脂或いは工程Bで得られた油脂が、 $180\sim230^{\circ}\text{C}$ で水蒸気蒸留される。当該水蒸気蒸留工程により、油脂に含まれるグリシドール類の含有量を、2質量ppm以下、好ましくは1.5質量ppm以下、より好ましくは1質量ppm以下に低減し得る。ここで水蒸気蒸留は上記工程Cの加熱工程の温度及び時間の範囲内で行ってもよいが、例えば、工程C1を行う場合、工程C2の温度は、 $180\sim230^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $190^{\circ}\text{C}\sim220^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $195\sim210^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $200^{\circ}\text{C}\pm5^{\circ}\text{C}$ の温度であることが適当であり、また、水蒸気蒸留の時間は、好ましくは0.3～3時間、より好ましくは0.5～2時間であり、更に好ましくは1.5時間（ $\pm5\sim10$ 分）であることが適当である。水蒸気蒸留時の水蒸気の吹き込み量は、十分に原料油脂を蒸留できる量であれば特に制限はないが、例えば原料油脂100質量部に対して、水蒸気を0.5～20質量部、好ましくは0.1～10質量部であり、より好ましくは0.5～7質量部であり、さらに好ましくは1～5質量部であり、また、2.5質量部 ±1.5 質量部程度であることが適当である。水蒸気蒸留時の圧力は、特に限定されるものではないが、好ましくは13.33～1333Pa（0.1～10torr）であり、より好ましくは66.67～666.7Pa

a (0.5 ~ 5 torr) であり、さらに好ましくは 133.3 ~ 533.3 Pa (1 ~ 4 torr) である。

[0032] 上記工程 A、工程 B、工程 C、並びにこれらの副工程（例えば、工程 A 1 - 1、工程 C 2 等）は、連続して実施される必要はない。例えば、工程 A と工程 B の間に、脱ガム、脱酸、脱色、脱臭などの精製工程から選択される 1 以上の工程、および／または、分別、水素添加、エステル交換などから選択される 1 以上の加工工程が、挟まれ得る。工程 B と工程 C の間にも、上記と同様の工程が、挟まれ得る。また、上記工程 A、工程 B、工程 C は、異なる国あるいは地域で、別々に行われ得る。例えば、X 国で A 工程が行われ、Y 国に輸出され、Y 国で B 工程および C 工程が行われ得る。また、例えば、X 国で A 工程および B 工程が行われ、Y 国に輸出され、Y 国で C 工程が行われ得る。

[0033] <精製油脂>

上述のようにして得られた本発明の精製油脂は、20 ~ 35 の炭素数を有する飽和炭化水素の含有量が、10 質量 ppm 以下である精製油脂であることが適当である。

ここで、上記精製油脂中の 20 ~ 35 の炭素数を有する飽和炭化水素 (SH) の含有量は、例えば 10 質量 ppm 以下であり、好ましくは 7 質量 ppm 以下であり、より好ましくは 5 質量 ppm 以下であり、更に好ましくは 3 質量 ppm 以下である。また、上記精製油脂中の 20 ~ 35 の炭素数を有する飽和炭化水素 (SH) の含有量は、少なければ少ないほどよく、0 質量 ppm であることが最も好ましいが、例えば 1.5 質量 ppm 以上であり、好ましくは 1 質量 ppm 以上であり、より好ましくは 0.5 質量 ppm 以上であり、更に好ましくは 0.1 質量 ppm 以上であり、特に好ましくは 0.01 質量 ppm 以上である。上記上限値及び下限値は適宜組み合わせて好ましい範囲としてもよい。

[0034] 上述のようにして得られた本発明の精製油脂は、また、芳香環を有する炭化水素 (AH) の量も低減されていることが好ましい。具体的に、本発明の

精製油脂中の20～35の炭素数を有する芳香環を有する炭化水素（AH）の含有量は、例えば10質量ppm以下であり、好ましくは8質量ppm以下であり、より好ましくは6質量ppm以下であり、更に好ましくは4.5質量ppm以下である。また、上記精製油脂中の20～35の炭素数を有する芳香環を有する炭化水素（AH）の含有量は、少なれば少ないほどよく、0質量ppmであることが最も好ましいが、例えば0.01質量ppm以上であり、好ましくは0.1質量ppm以上であり、より好ましくは0.5質量ppm以上であり、更に好ましくは1質量ppm以上である。上記上限値及び下限値は適宜組み合わせで好ましい範囲としてもよい。

[0035] 上述のようにして得られた本発明の精製油脂は、さらに、グリシドール類及びモノクロロプロパノール類の量も低減されていることが好ましい。具体的に低減が望まれるグリシドール類としては、グリシドールそれ自体の他、グリシドール脂肪酸エステル、を挙げることができる。また、モノクロロプロパノール類としては上記で説明したものが挙げられるが、特に3-モノクロロプロパンジオール（3-MCPD）、3-MCPDの脂肪酸エステル、2-モノクロロプロパンジオール（2-MCPD）、および2-MCPDの脂肪酸エステルが挙げられる。より具体的には、グリシドール類の含有量（遊離のグリシドールの量で換算）の合計量は、好ましくは2質量ppm以下であり、より好ましくは0.01～1.5質量ppmであり、更に好ましくは0.05～0.8質量ppmであり、殊更に好ましくは0.1～0.5ppmである。3-モノクロロプロパノール及びその脂肪酸エステルの含有量（遊離のモノクロロプロパノールの量で換算）の合計量は、好ましくは2質量ppm以下であり、より好ましくは0.01～1.5質量ppmであり、更に好ましくは0.05～1.0質量ppmであり、殊更に好ましくは0.1～0.8ppmである。2-モノクロロプロパノール及びその脂肪酸エステルの含有量（遊離のモノクロロプロパノールの量で換算）の合計量は、好ましくは1.5質量ppm以下であり、より好ましくは0.01～1.0質量ppmであり、更に好ましくは0.05～0.8質量ppmであり、殊更

に好ましくは0.1～0.6 ppmである。モノクロロプロパノール類の含有量（遊離のモノクロロプロパノールの量で換算）の合計量は、好ましくは2質量 ppm以下であり、より好ましくは0.01～1.5質量 ppmであり、更に好ましくは0.05～1.2質量 ppmであり、殊更に好ましくは0.1～1.0質量 ppmである。

[0036] より好ましい態様としては、本発明の製造工程を経た食用精製油脂は、20～35の炭素数を有する、飽和炭化水素および芳香環を有する炭化水素の含有量が、それぞれ1～10質量 ppm、グリシドール類の含有量が、0.01～2質量 ppm、およびモノクロロプロパノール類の含有量が、0.1～2質量 ppm、であり得る。本発明の製造工程を経た食用精製油脂のさらに好ましい態様としては、20～35の炭素数を有する、飽和炭化水素および芳香環を有する炭化水素の含有量が、それぞれ1～5質量 ppm、グリシドール類の含有量が、0.05～1.0質量 ppm、およびモノクロロプロパノール類の含有量が、0.5～1.5質量 ppm、である。特に、本発明の製造工程を採用すると、パーム油および／またはパーム系油脂においても上記の改良された性状を有するパーム精製油および／または精製パーム系油が得られる。

[0037] 油脂に含まれる飽和炭化水素は、例えば、分子蒸留、薄膜蒸留、短工程蒸留などによっても除去され得る。しかし、上記蒸留手段は、水蒸気蒸留と比べ、100～1000倍の高い真空度が要求されるため、処理できる油脂の量が非常に少量に限られる。本発明によれば、水蒸気蒸留であっても、特定の条件で適用することにより、最も除去されるべき、20～35の炭素数を有する飽和炭化水素の含有量を低減できるので、安定した量の食用油脂を供給し得る。

[0038] なお、油脂に含まれる、飽和炭化水素の含有量および芳香環を有する炭化水素の含有量は、例えば、実施例に具体的に記載したガスクロマトグラフィーを用いた方法で測定できる。また、油脂に含まれる、グリシドール類の含有量およびモノクロロプロパノール類の含有量は、アメリカ油化学会公定法

(A O C S O f f i c i a l M e t h o d C d 2 9 a - 1 3) に準拠して測定できる。

[0039] 本発明の上記の改良された性状を有する精製油脂、特に、パーム精製油を原料として得た精製油脂および／または精製パーム系油脂を原料として得た精製油脂は、食用としての安全性が高い。本発明の特定の改良された性状を有する上記精製油脂は、従来パーム精製油および／または精製パーム系油脂が使用されるあらゆる飲食品に使用できる。本発明の精製油脂を含む好ましい飲食品としては、例えば、食用油、マーガリン、ショートニング、マヨネーズなどの調味料、パン、菓子、チョコレート、調整粉乳などの乳幼児用の飲食品、即席麺等が挙げられる。これらの飲食品には、当該飲食品全体を 100 質量%とした場合、本発明の精製油脂を、例えば 1 質量%以上、5 質量%以上、10 質量%以上、25 質量%以上、50 質量%以上、75 質量%以上、90 質量%以上含んでいてもよく、また、例えば 90 質量%以下、75 質量%以下、50 質量%以下、25 質量%以下、10 質量%以下、5 質量%以下含んでいてもよい。これらの下限と上限は、任意に組み合わせ得る。より好ましくは、本発明の精製油脂を 1～100 質量%含んでいてもよく、更に好ましくは本発明の精製油脂を 5～95 質量%含んでいてもよい。

実施例

[0040] 以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。しかし、本発明は以下の実施例の内容に限定されない。

[0041] <飽和炭化水素 (S H) 含有量および芳香族環を有する炭化水素 (A H) 含有量の測定>

飽和炭化水素 (S H) 含有量および芳香族環を有する炭化水素 (A H) 含有量は、以下の方法に従って測定した。

(1) 200 m g の油脂サンプルに飽和炭化水素の内部標準物質の B i c y c l o h e x y l 3 質量 p p m と芳香族炭化水素の内部標準物質の 1 , 3 , 5 - T r i - t e r t - b u t y l b e n z e n e 3 質量 p p m を加え、1 m L のヘキサンで溶解させる。

(2) ヘキサンでコンディショニングした 2 g シリカ固相抽出カラムに (1) の試料を入れて吸着させる。

(3) 溶離液A (ヘキサン 100 容量%) と溶離液B (ヘキサン 85 容量%、ジクロロメタン 15 容量%) で飽和炭化水素と芳香族炭化水素を溶出させる。最初溶離液Aを入れ、1 mL を捨てる。その後の 2 mL の溶離液Aと 1 mL の溶離液Bを回収し、飽和炭化水素画分とする。次に溶離液Bを入れ、8 mLを回収し、芳香族炭化水素画分とする。

(4) それぞれの画分を 300 μ L 程度に濃縮し、ガスクロマトグラフィー (オンカラムインジェクション) にて測定する。

(5) ガスクロマトグラフィー測定条件

1. カラム

プレカラム：不活性化ヒューズドシリカカラム、長さ 10 m、内径 0.53 mm

分析カラム：100%ジメチルポリシロキサン、長さ 15 m、内径 0.32 mm、膜厚 0.1 μ m

2. 注入

キャリアガス：ヘリウム

注入量：40 μ L

注入口温度条件：60℃ (4分保持) → 20℃/分昇温 → 380℃ (15.5分保持)

圧力条件：60 kPa (4分保持) → 70 kPa/分昇圧 → 130 kPa (30.5分保持)

カラム流量：3.55 mL/分

3. オーブン

温度：50℃ (4分保持) → 20℃/分昇温 → 380℃ (15分保持)

4. FID検出器

温度：380℃

(6) 上記ガスクロマトグラフィー測定にて得られたクロマトグラムを用い

、それぞれの内部標準物質の面積と炭化水素の面積（ベースラインから盛り上がるハンプの面積）を比較することで、飽和炭化水素含有量と芳香族炭化水素含有量を換算する。

[0042] ＜グリシドール類、モノクロロプロパノール類の含有量測定＞

アメリカ油化学会公定法（A O C S O f f i c i a l M e t h o d C d 2 9 a - 1 3）に準拠して測定した。なお、グリシドール類としては、グリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルを検出対象とした。グリシドール類の含有量は、グリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルの量を、遊離のグリシドールの量で換算して求めた。また、モノクロロプロパノール類については、3-モノクロロプロパノール類としては、3-モノクロロプロパノール及び3-モノクロロプロパノール脂肪酸エステルを検出対象とし、3-モノクロロプロパノール類の含有量は、3-モノクロロプロパノール及び3-モノクロロプロパノール脂肪酸エステルの量を、遊離のモノクロロプロパノールの量で換算して求めた。2-モノクロロプロパノール類としては、2-モノクロロプロパノール及び2-モノクロロプロパノール脂肪酸エステルを検出対象とし、2-モノクロロプロパノール類の含有量は、2-モノクロロプロパノール及び2-モノクロロプロパノール脂肪酸エステルの量を、遊離のモノクロロプロパノールの量で換算して求めた。モノクロロプロパノール類の含有量は、3-モノクロロプロパノール類と2-モノクロロプロパノール類との合計量を、遊離のモノクロロプロパノールの量で換算して求めた。

[0043] ＜試験例1-工程A＞

市販のパーム粗油を、常法に従って、100質量部の粗油に対して10質量部の脱イオン水を用いて洗浄後（工程A1-1）、0.05質量部の85%リン酸を添加攪拌し、リン酸脱ガムを行った。得られた100質量部のリン酸脱ガム油に対して1質量部の白土（pH8.2）を添加して、110℃で0.5時間、十分に攪拌した（脱色処理：工程A1-2）。ろ過により白土を除去し、脱色油を得た。230℃、約266.7Pa（2torr）の

条件で、100質量部の脱色油に対して5質量部の蒸気を1.5時間かけて吹き込むことにより、水蒸気蒸留した（脱臭処理：工程A2）。得られたパーム油を、2段階で乾式分別することにより、ヨウ素価が63であるパームスーパーオレイン（RBD_PL63）を得た。

[0044] <試験例1－工程B>

上記で得られたRBD_PL63を用いて、バッチ式の水蒸気蒸留（260℃、約266.7Pa（2torr）、油脂100質量部に対する水蒸気吹き込み5質量部、時間1.5時間）を、3バッチ繰り返して、RBD3D_PL63を得た。水蒸気蒸留前および各バッチの終了時に、SH含有量およびAH含有量を測定した。また、同様に、モノクロロプロパノール類およびグリシドール類の含有量も測定した。結果を表1に示す。上記水蒸気蒸留の各バッチ処理ないしバッチの連続処理は、工程Bに該当する。

[0045] <試験例1－工程C>

上記の連続したバッチ式水蒸気蒸留により得られた100質量部のRBD3D_PL63に対して2質量部の活性白土（pH6）を添加して、110℃で0.5時間、十分に攪拌した（脱色処理：工程C1）。ろ過により活性白土を除去し、脱色油を得た。200℃、約266.7Pa（2torr）の条件で、100質量部の脱色油に対して5質量部の蒸気を1.5時間かけて吹き込むことにより、水蒸気蒸留し（脱臭処理：工程C2）、RBD3DBD_PL63を得た。得られたRBD3DBD_PL63のSH含有量およびAH含有量を測定した。また、同様に、モノクロロプロパノール類およびグリシドール類の含有量も測定した。結果を表1に示す。

[0046]

[表1]

〔表1〕各工程油の分析結果						
		RBD_ PL63 (工程B 原料)	工程B 水蒸気 吹込み 1パッチ 後	工程B水 蒸気吹 込み2パ ッチ後	工程B水蒸気 吹込み3パッ チ後 (RBD3D_PL 63:工程B結 果物)	RBD3DBD_ PL63 (工程C結果 物)
工程Bの水蒸気蒸留 累計時間(hour)		0	1.5	3	4.5	—
	炭素数					
SH含有量 (質量ppm)	20未満	2未満	2未満	2未満	2未満	2未満
	20～35	12.0	5.0	3.0	1.5	2.4
	35超	11.9	11.7	10.6	9.7	10.2
AH含有量 (質量ppm)	20未満	2未満	2未満	2未満	2未満	2未満
	20～35	14.4	5.5	4.3	2.4	2.7
	35超	4.5	5.1	5.1	4.1	4.4
3-MCPD含有量(質量p pm)		0.41	0.56	0.68	0.65	0.72
2-MCPD含有量(質量p pm)		0.16	0.25	0.32	0.31	0.38
グリシドール含有量(質量 ppm)		1.41	1.7	2.34	1.47	0.08

[0047] <試験例2－工程A>

市販のパーム粗油を、常法に従って、0.05質量部の85%リン酸を添加攪拌し、リン酸脱ガムを行った。得られた100質量部のリン酸脱ガム油に対して1質量部の白土(pH8.7)を添加して、110℃で0.5時間、十分に攪拌した(脱色処理(アルカリ性吸着剤処理):工程A1-2)。ろ過により白土を除去し、脱色油を得た。半連続式脱臭装置を用いて、230℃、約266.7Pa(2torr)の条件で、100質量部の脱色油に対して3質量部の蒸気を1.5時間かけて吹き込むことにより、水蒸気蒸留した(脱臭処理:工程A2)。得られたパーム油を、2段階で乾式分別することにより、ヨウ素価が63であるパームスーパーオレイン(RBD_PL63)を得た。

[0048] <試験例2－工程B>

上記で得られた50トンのRBD_PL63を用いて、半連続式脱臭塔によ

り水蒸気蒸留（270℃、約266.7Pa（2torr）、油脂100質量部に対する水蒸気吹込み3質量部、時間1.5時間）を行い、RBDD_PL63を得た。水蒸気蒸留前および終了後に、SH含有量およびAH含有量を測定した。また、同様に、モノクロロプロパノール類およびグリシドール類の含有量も測定した。結果を表2に示す。上記水蒸気蒸留は、工程Bに該当する。

[0049] <試験例2－工程C>

上記の半連続脱臭装置による水蒸気蒸留により得られた100質量部のRBDD_PL63に対して2.5質量部の活性白土（pH5.0）を添加して、110℃で0.5時間、十分に攪拌した（脱色処理：工程C1）。ろ過により活性白土を除去し、脱色油を得た。200℃、約266.7Pa（2torr）の条件で、100質量部の脱色油に対して3質量部の蒸気を1.5時間かけて吹き込むことにより、水蒸気蒸留し（脱臭処理：工程C2）、RBDDBD_PL63を得た。得られたRBDDBD_PL63のSH含有量およびAH含有量を測定した。また、同様に、モノクロロプロパノール類およびグリシドール類の含有量も測定した。結果を表2に示す。

[0050] [表2]

〔表2〕各工程油の分析結果				
		RBD_PL63 (工程B原料)	RBDD_PL63 (工程B結果物)	RBDDBD_PL63 (工程C結果物)
	炭素数			
SH含有量 (質量ppm)	20未満	2未満	2未満	2未満
	20～35	10.9	3.3	4.3
	35超	7.7	7.9	8.5
AH含有量 (質量ppm)	20未満	2未満	2未満	2未満
	20～35	11.5	4.1	4.9
	35超	4.3	4.1	4.2
3-MCPD含有量(質量ppm)		0.48	0.69	0.68
2-MCPD含有量(質量ppm)		0.16	0.11	0.22
グリシドール含有量(質量ppm)		1.55	5.5	0.80

[0051] <試験例 3－工程 A>

市販のパーム粗油を、常法に従って、0.05質量部の85%リン酸を添加攪拌し、リン酸脱ガムを行った。得られた100質量部のリン酸脱ガム油に対して1質量部の白土（pH 8.7）を添加して、110℃で0.5時間、十分に攪拌した（脱色処理（アルカリ性吸着剤処理）：工程 A 1－2）。ろ過により白土を除去し、脱色油を得た。半連続式脱臭装置を用いて、230℃、約266.7 Pa（2 torr）の条件で、100質量部の脱色油に対して3質量部の蒸気を1.5時間かけて吹き込むことにより、水蒸気蒸留した（脱臭処理：工程 A 2）。得られたパーム油を、2段階で乾式分別することにより、ヨウ素価が63であるパームスーパーオレイン（RBD_PL 63）を得た。

[0052] <試験例 3－工程 B>

上記で得られた500トンのRBD_PL 63を用いて、半連続式脱臭塔により水蒸気蒸留（265℃、約266.7 Pa（2 torr）、油脂100質量部に対する水蒸気吹込み3質量部、時間1.5時間）を行い、RBD_PL 63を得た。水蒸気蒸留前および終了後に、SH含有量およびAH含有量を測定した。また、同様に、モノクロロプロパノール類およびグリシドール類の含有量も測定した。結果を表3に示す。上記水蒸気蒸留は、工程 B に該当する。

[0053] <試験例 3－工程 C>

上記の半連続脱臭装置による水蒸気蒸留により得られた100質量部のRBD_PL 63に対して2.0質量部の活性白土（pH 5.0）を添加して、110℃で0.5時間、十分に攪拌した（脱色処理：工程 C 1）。ろ過により活性白土を除去し、脱色油を得た。195℃、約266.7 Pa（2 torr）の条件で、100質量部の脱色油に対して3質量部の蒸気を1.5時間かけて吹き込むことにより、水蒸気蒸留し（脱臭処理：工程 C 2）、RBD_PL 63を得た。得られたRBD_PL 63のSH含有量およびAH含有量を測定した。また、同様に、モノクロロプロパノール類お

よびグリシドール類の含有量も測定した。結果を表3に示す。

[0054] [表3]

〔表3〕各工程油の分析結果				
		RBD_ PL63 (工程B原 料)	RBDD_ PL63 (工程B結 果物)	RBDDBD_ PL63 (工程C結 果物)
	炭素数			
SH含有量 (質量ppm)	20未満	2未満	2未満	2未満
	20～35	16. 4	7. 1	7. 1
	35超	13. 8	14. 1	13. 8
AH含有量 (質量ppm)	20未満	2未満	2未満	2未満
	20～35	13. 5	4. 3	4. 5
	35超	5. 1	4. 5	4. 7
3-MCPD含有量(質量ppm)		0. 31	0. 62	0. 59
2-MCPD含有量(質量ppm)		0. 11	0. 15	0. 15
グリシドール含有量(質量ppm)		1. 67	5. 3	0. 32

[0055] <試験例4－工程A>

市販のパームオレイン(RBD_PL56)を、常法に従って、化学的エステル交換した。すなわち、パームオレインを十分に乾燥させ、100質量部のパームオレインに対して0.15質量部のナトリウムメトキシドを添加した後、減圧下、100℃で20分間、攪拌しながらエステル交換反応を行った(アルカリ性物質接触処理：工程A1-2)。その後、100質量部の反応油脂(エステル交換油脂)に対して1質量部の飽和クエン酸水を添加し、反応を停止した。反応停止後のエステル交換油脂を6倍量の温水(90℃のイオン交換水)で洗浄し(工程A1-1)、減圧乾燥した。得られた100質量部のエステル交換油脂に対して2質量部の白土(pH8.7)を添加して、110℃で0.5時間、十分に攪拌した(脱色処理(アルカリ性吸着剤処理)：工程A1-2)。ろ過により白土を除去し、エステル交換油脂の脱色油(RBDIEB_PL56)を得た。

[0056] <試験例4－工程B>

上記で得られたRBDIEB-PL56を用いて、バッチ式の水蒸気蒸留（260℃、約266.7Pa（2torr）、油脂100質量部に対する水蒸気吹込み5質量部、時間1.5時間）を行い、RBDIEBD_PL56を得た。水蒸気蒸留前および終了後に、SH含有量およびAH含有量を測定した。また、同様に、モノクロロプロパノール類およびグリシドール類の含有量も測定した。結果を表4に示す。上記水蒸気蒸留は、工程Bに該当する。

[0057] <試験例4－工程C>

上記の水蒸気蒸留により得られた100質量部のRBDIEBD_PL56に対して2質量部の活性白土（pH5.0）を添加して、110℃で0.5時間、十分に攪拌した（脱色処理：工程C1）。ろ過により活性白土を除去し、脱色油を得た。200℃、約266.7Pa（2torr）の条件で、100質量部の脱色油に対して5質量部の蒸気を1.5時間かけて吹き込むことにより、水蒸気蒸留し（脱臭処理：工程C2）、RBDIEBDBD_PL56を得た。得られたRBDIEBDBD_PL56のSH含有量およびAH含有量を測定した。また、同様に、モノクロロプロパノール類およびグリシドール類の含有量も測定した。結果を表4に示す。

[0058]

[表4]

〔表4〕各工程油の分析結果					
		RBD_ PL56 (工程A原 料)	RBDIEB_ PL56 (工程B原 料)	RBDIEB D_ PL56 (工程B結 果物)	RBDIEBD BD_PL56 (工程C結 果物)
	炭素数				
SH含有量 (質量ppm)	20未満	2未満	2未満	2未満	2未満
	20～35	10. 6	10. 7	5. 5	5. 5
	35超	13. 3	13. 3	12. 5	12. 5
AH含有量 (質量ppm)	20未満	2未満	2未満	2未満	2未満
	20～35	6. 8	7. 2	2未満	2未満
	35超	4. 6	4. 9	3. 5	3. 1
3-MCPD含有量(質量ppm)		5. 21	0. 0	0. 25	0. 26
2-MCPD含有量(質量ppm)		2. 33	0. 0	0. 09	0. 10
グリシドール含有量(質量ppm)		10. 31	72. 31	8. 20	0. 09

請求の範囲

- [請求項1] 工程 B : 240℃以上で原料油脂を水蒸気蒸留する工程、
を含む、精製油脂の製造方法であって、
前記精製油脂中の20～35の炭素数を有する飽和炭化水素の含有量が、10質量ppm以下である、精製油脂の製造方法。
- [請求項2] 前記工程 B の水蒸気蒸留が、0.5～9時間行われる、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記工程 B の後に、
工程 C : 前記工程 B で得られた油脂を加熱処理する工程、
をさらに含む、請求項1又は2に記載の精製油脂の製造方法であって、
前記精製油脂中のグリシドール類の含有量が、1質量ppm以下である、精製油脂の製造方法。
- [請求項4] 前記工程 C の加熱処理の工程が、
工程 C 2 : 前記工程 B で得られた油脂を180～220℃で水蒸気蒸留する工程、
である、請求項3に記載の方法。
- [請求項5] 前記工程 C の加熱処理の工程が、
工程 C 1 : 前記工程 B で得られた油脂を酸性物質と接触させる工程、及び、
工程 C 2 : 前記接触させた油脂を180～220℃で水蒸気蒸留する工程、
を含む、請求項3に記載の方法。
- [請求項6] 前記工程 C 2 の水蒸気蒸留が、0.5～9時間行われる、請求項4又は5に記載の方法。
- [請求項7] 前記工程 B の前に、
工程 A : モノクロロプロパノール類の含有量が2質量ppm以下の原料油脂を準備する工程、
をさらに含む、請求項1～6の何れか1項に記載の方法。

- [請求項8] 前記工程 A の原料油脂が、
工程 A 1 : 油脂を脱塩素する工程、
により得られる、請求項 7 に記載の方法。
- [請求項9] 前記工程 A 1 の脱塩素の工程が、
工程 A 1 - 1 : 油脂を脱塩素水で洗浄する工程、及び／又は
工程 A 1 - 2 : 油脂をアルカリ性物質に接触させる工程、
である、請求項 8 に記載の方法。
- [請求項10] 前記工程 A の原料油脂が、前記工程 A 1 の脱塩素の工程の後に実施
される、
工程 A 2 : 前記工程 A 1 で脱塩素した油脂を 210～260℃で水
蒸気蒸留する工程、
により得られる、請求項 8 又は 9 に記載の方法。
- [請求項11] 20～35 の炭素数を有する飽和炭化水素を有する炭化水素 1～1
0 質量 ppm、グリシドール類 0.01～2 質量 ppm、及びモノク
ロプロパノール類 0.1～2 質量 ppm を含有する精製油脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/027495

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C11B3/12 (2006.01) i, A23D9/02 (2006.01) i
FI: C11B3/12, A23D9/02

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)

Int. Cl. C11B3/12, A23D9/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII);

CAPLUS/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS/WPIDS (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 2018/117158 A1 (THE NISSHIN OILLIO GROUP, LTD.)	1-2, 7-11
Y	28 June 2018, claims, examples, (particularly, test 4), claims, examples, (particularly, test 4)	3-6
Y	JP 2015-129293 A (KAO CORP.) 16 July 2015, claims, examples	3-6
Y	WO 2011/074575 A1 (KAO CORP.) 23 June 2011, claims, examples	3-6 1-11

☐ 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
10.09.2020

Date of mailing of the international search report
24.09.2020

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/JP2020/027495

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KUHLMANN, J. Analysis, occurrence of dichloropropanol fatty acid esters, related process-induced contaminants in edible oils and fats, European Journal of Lipid Science, Technology, (2016), vol. 118, no. 3, pp. 382-395, doi:10.1002/ejlt.201400518, all drawings	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/027495

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/117158 A1	28.06.2018	JP 2018-100331 A	
JP 2015-129293 A	16.07.2015	(Family: none)	
WO 2011/074575 A1	23.06.2011	US 2012/0258232 A1	
		claims, examples	
		EP 2514811 A1	
		CA 2784400 A1	
		CN 102656257 A	
		KR 10-2012-0104231 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C11B 3/12(2006.01)i; A23D 9/02(2006.01)i FI: C11B3/12; A23D9/02		
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）） C11B3/12; A23D9/02		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS/WPIDS (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 2018/117158 A1 (日清オイリオグループ株式会社) 28.06.2018 (2018-06-28) 請求の範囲, 実施例 (特に, 試験4) 等	1-2, 7-11
Y	請求の範囲, 実施例 (特に, 試験4) 等	3-6
Y	JP 2015-129293 A (花王株式会社) 16.07.2015 (2015-07-16) 特許請求の範囲, 実施例等	3-6
Y	WO 2011/074575 A1 (花王株式会社) 23.06.2011 (2011-06-23) 請求の範囲, 実施例等	3-6
A	KUHLMANN, J., Analysis and occurrence of dichloropropanol fatty acid esters and related process-induced contaminants in edible oils and fats, European Journal of Lipid Science and Technology, (2016), Vol.118, No.3, Page.382-395, doi: 10.1002/ejlt.201400518 全文	1-11
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 10.09.2020		国際調査報告の発送日 24.09.2020
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 井上 恵理 4V 4767 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/027495

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/117158	A1	28.06.2018	JP	2018-100331	A	
JP	2015-129293	A	16.07.2015	(ファミリーなし)			
WO	2011/074575	A1	23.06.2011	US	2012/0258232	A1	
				CLAIMS, EXAMPLES			
				EP	2514811	A1	
				CA	2784400	A1	
				CN	102656257	A	
				KR	10-2012-0104231	A	