

明 細 書

発明の名称：物理精製パーム油（R B D P O）の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、物理精製パーム油（R B D P O）の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] グリシドールとは、グリセロール骨格の2位、3位でエポキシ環を形成した化合物である。近年複数種の食用油脂中から、グリシドールに脂肪酸がエステル結合したグリシドール脂肪酸エステルが検出された。グリシドール脂肪酸エステルの存在が確認された油脂の中でも、特にパーム油脂及びパーム油脂を原料とした精製食用油脂にて含有量が比較的高いと報告された（非特許文献1）。

[0003] グリシドール脂肪酸エステルが体内に摂取されると、体内に存在するリパーゼの作用により加水分解されグリシドールが生じるとの報告もある。グリシドールについては、その有害性を指摘する文献も存在する（非特許文献2）。

[0004] 以上の背景を踏まえ、グリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルの含有量を低減させた油脂の開発が望まれている。

[0005] グリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルの含有量を低減する方法として、特許文献1には、グリセリド組成物を190～230℃の低温脱臭処理、特許文献2～3には、脱ガムを行う製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2011-147436号公報

特許文献2：国際公開第2019/038320号

特許文献3：国際公開第2019/027315号

非特許文献

[0007] 非特許文献1：平成26年12月17日 農林水産省消費・安全局、食品中の3-MCPD脂肪酸エステル及びグリシドール脂肪酸エステルの含有実態調査の結果について（平成24、25年度）

非特許文献2：IARC、IARC Monogr, Eval, Carcinog, Risks Hum., 77, 469-486, 2000

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1の方法では、脱臭後の精製油酸価の低下が不十分で、かつ精製油風味が油っぽいものになるという課題があることがわかった。

[0009] 本発明は、上記課題を解決し、風味と色調が良好で、かつグリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルの含有量を満足できるレベルまで低減させた物理精製パーム油（RBDPO）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

[0010] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、アルカリを用いた脱酸や、酸を用いた脱ガムといった、通常脱色工程の前段階に行う処理の後、粗パーム油（CPO）の脱色作業工程中に、酸による接触処理工程を行ない、脱色後のパーム油中のリン含量を一定濃度以下にした上で特定の温度範囲で脱臭することで、風味・色調が良好で酸化安定性が優れ、かつグリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルを低減できるという知見を見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] すなわち本発明は、

（1）粗パーム油（CPO）の精製工程において、脱酸および／または脱ガム処理後に、脱色作業工程に供する際に、酸を水溶液添加する工程を含み、脱色工程後の油脂中のリン濃度が10ppm以下、230℃～260℃での脱臭工程後の油脂が下記を満たす、物理精製パーム油（RBDPO）の製造方法、

脱臭工程後の油脂品質：

・グリシドールおよびグリシドール脂肪酸エステルの含有量が、グリシドー

ル当量で 1.5 mg/kg 以下

・ CDM 安定性時間が 10 時間以上

(2) 前記、酸を水溶液添加する工程において、酸として下記の水溶液を 0.01～10 重量%添加する、(1)の、物理精製パーム油 (RBDPO) の製造方法、

・ 濃度 1～85 重量%である、クエン酸および/またはリン酸水溶液

(3) 前記、酸を水溶液添加する工程が、脱色工程における白土と油脂の混合物に、酸水溶液を添加する工程である、(1)の物理精製パーム油 (RBDPO) の製造方法、

(4) 前記、酸を水溶液添加する工程が、脱色工程における白土と油脂の混合物に、酸水溶液を添加する工程である、(2)の物理精製パーム油 (RBDPO) の製造方法、

(5) 前記、脱臭工程が下記条件である、(1)～(4)のいずれかの物理精製パーム油 (RBDPO) の製造方法、

・ 真空度 100～800 Pa

・ 水蒸気使用量 0.5～5 重量%

(6) (1)または(2)の物理精製パーム油 (RBDPO) の製造方法による、物理精製パーム油 (RBDPO) のグリシドールおよびグリシドール脂肪酸エステルを低減方法、

(7) (3)の物理精製パーム油 (RBDPO) の製造方法による、物理精製パーム油 (RBDPO) のグリシドールおよびグリシドール脂肪酸エステルを低減方法、

(8) (4)の物理精製パーム油 (RBDPO) の製造方法による、物理精製パーム油 (RBDPO) のグリシドールおよびグリシドール脂肪酸エステルを低減方法、

(9) (5)の物理精製パーム油 (RBDPO) の製造方法による、物理精製パーム油 (RBDPO) のグリシドールおよびグリシドール脂肪酸エステルを低減方法、である。

発明の効果

[0012] 本発明により、グリシドール及びグリシドール脂肪酸エステル含有量が低減された物理精製パーム油（RBDPO）を提供することができる。得られる脱臭後の油脂中のグリシドール及びグリシドール脂肪酸エステル含有量をグリシドール当量で 1.5 mg/kg 以下、好ましくは 1.0 mg/kg 以下に低減することができる。

さらに、CDM安定性時間が10時間以上で得られ、酸化安定性を向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明を詳細に説明する。

[0014] パーム油の製造工程は、アブラヤシの果肉を搾って得られる粗パーム油（CPO）から、脱ガム、脱酸、脱色、脱臭、脱ロウなどの精製工程を経て、物理精製パーム油（RBDPO）を得る、粗パーム油（CPO）からの精製工程と、

物理精製パーム油（RBDPO）を更に脱色、脱臭などの精製を行う、物理精製パーム油（RBDPO）からの精製工程から構成される。

[0015] 本発明の製造方法は、粗パーム油（CPO）から、物理精製パーム油（RBDPO）を得る製造工程に適用される。

[0016] 本発明で使用することができる原料油脂は、粗パーム油（CPO）に、アルカリを用いた脱酸や、酸を用いた脱ガムといった、通常脱色工程の前段階に行う処理を施した油脂であれば、特に限定されない。アルカリを用いた脱酸や酸を用いた脱ガムといった、通常脱色工程の前段階に行う処理を施さない場合、グリシドール濃度が十分低減しないため好ましくない。

[0017] 本発明において脱色作業工程とは、原料油脂を、脱色工程を行なう反応装置（脱色缶）へ移送する脱色準備工程、脱色缶への脱色白土等加工助剤等を投入し脱色缶を加温し減圧下で行なう脱色工程、脱色後必要であれば冷却し白土をろ別する脱色ろ過工程、以上の脱色準備工程、脱色工程、脱色ろ過工程の一連の工程から構成される。

本発明において脱臭作業工程とは、脱色ろ過後の脱色油を脱臭容器（脱臭塔）へ移送する脱臭準備工程、脱臭塔での脱臭工程、冷却、酸化防止剤の添加等を含む脱臭後処理工程、以上の脱臭準備工程、脱臭工程、脱臭後処理工程の一連の工程から構成される。

[0018] 本発明は、粗パーム油（CPO）の精製工程において、アルカリを用いた脱酸や酸を用いた脱ガムによる予備精製を実施した後、脱色作業工程に供する際に、酸を水溶液添加する工程を含むことを特徴とする。好ましくは脱色作業工程中の脱色工程直前に、酸を水溶液添加する工程を含む。

[0019] 本発明に用いる酸としては、有機酸及び／又は無機酸の水溶液が使用できる。有機酸としては、アスコルビン酸、エリソルビン酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、没食子酸、リン酸、およびリンゴ酸、並びにこれらの塩からなる群から選ばれた少なくとも１種の有機酸またはその誘導体が例示できる。無機酸としては、リン酸類を使用することが好ましく、オルトリン酸や二リン酸（ピロリン酸）、メタリン酸などが例示できる

[0020] 本発明の好ましい態様として、酸としてクエン酸及び／又はリン酸の水溶液を使用する。添加するクエン酸及び／又はリン酸水溶液の濃度は１～８５重量％、クエン酸及び／又はリン酸水溶液の添加量は０．０１～１０重量％で実施することが好ましい。上記の範囲であれば特に条件は指定されないが、クエン酸及び／又はリン酸水溶液の添加量についてのみ、その中でも０．０１～５重量％がより好ましく、さらに好ましくは０．０５～１重量％、さらにより好ましくは０．０５～０．５重量％である。クエン酸及び／又はリン酸水溶液の添加量が０．０１重量％より少ない場合、グリシドール及びグリシドール脂肪酸エステル の低減量が不十分な場合がある。一方、１０重量％を超えると、設備への負荷が大きくなる場合がある。

[0021] 本発明において、リン濃度とは、油脂中に存在しているリン元素の濃度である。リン濃度により、油脂中に存在しているリン脂質の濃度が推定できる。油脂中に存在しているリン脂質は、金属元素と配位している場合がある。なお、前処理における脱ガムや本発明においてリン酸を添加する場合がある

が、リン酸は水溶性のため油脂中に留まることが出来ないため、リン酸由来のリンは油脂中のリン濃度に影響しない。

[0022] 本発明における脱色後の油脂中のリン濃度は、10ppm以下である。10ppmを超える場合は、本発明の効果を得られない。推測ではあるが、脱臭時のリン脂質含有量、もしくはリン脂質に配意している金属元素濃度が、グリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルが残存量の増減に影響している可能性が想定される。

[0023] 脱臭工程は、脱臭温度が230～260℃で行なう。好ましい態様として、真空度100～800Pa、水蒸気使用量0.5～5重量%で行われることが望ましい。脱臭温度が230℃より低い場合、脱臭後の食用油脂の風味と色調が悪化し、脱臭温度が260℃を超えると、グリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルの含有量が増加する場合がある。

真空度は、より好ましくは200～800Pa、さらに好ましくは200～700Paである。真空度が800Paを超える場合、脱臭後の食用油脂の風味が悪化する場合があるため好ましくない。さらに、水蒸気使用量が0.5重量%より低い場合、同じく脱臭後の食用油脂の風味が悪化する場合があるため好ましくない。さらに、水蒸気使用量が5重量%を超える場合、設備への負荷が大きくなる場合があるため好ましくない。脱臭時間については、30～120分であることが好ましく、特に60分～90分であることが好ましい。脱臭時間が30分より短い場合、脱臭後の食用油脂の風味が悪化する場合があるため好ましくない。脱臭時間が120分を超える場合、グリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルの含有量が増加する場合があるため好ましくない。

[0024] 本発明で使用する脱臭装置は、減圧水蒸気蒸留装置が挙げられ、バッチ式、半連続式、連続式等で行ってもよい。処理すべき油脂の量が少量の場合はバッチ式を用い、多量の場合は半連続式、連続式を用いることが好ましい。半連続式装置としては、例えば数段のトレイを備えた脱臭塔からなるガードラー式脱臭装置等を用いることができる。本装置は、上部から油脂を供給し

、トレイ上で油脂と水蒸気の接触を適当な時間行った後、油脂を下段のトレイへ下降させ、間欠的に次々と下降しながら移動することにより処理を行うものである。連続式装置としては、薄膜状の油脂と水蒸気を接触させることが可能な薄膜脱臭装置等を用いることができる。温度と水蒸気使用量が管理できる点で、半連続式装置を使用することが好ましい。

[0025] CDM (Conductmetric Determination Method) 安定性とは、油脂の酸化安定性を示す値である。CDM安定性試験により得られた値を、本明細書では「CDM安定性時間」として、酸化安定性の評価と指標する。CDM安定時間が長いほど酸化安定性が優れている。本明細書において、CDM安定性試験の方法は、基準油脂分析試験法2. 5. 1. 2-1996に従う。詳しくは、油脂を反応容器中で120℃に加熱しながら清浄空気を送り込み、酸化により生成した揮発性分解物を水中に捕集し、水の導電率を継続して測定する。その値が急激に変化する折曲点までの時間が前記「CDM安定性時間」を示す。

[0026] 本発明において、グリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルの含量は次のような方法で測定している。

[0027] 油脂試料100mgにイソオクタン0.3mLを加え、油脂試料を溶解する。試験管に90U/mLリパーゼ含有臭化ナトリウム溶液3mL加えて、試験管を振盪機で30分間振盪する。試験管を80℃で10分間加熱後、試験管を室温になるまで放冷又は水冷する。試験管に2.0μg/mL内部標準混合溶液を50μLとヘキサン3mLを加えて蓋を閉める。試験管をボルテックスミキサーで攪拌、遠心分離機後、水層をパスツールピペットで新たな試験管に移す。水層を移した試験管に、ヘキサン3mLを加えて蓋を閉め、ボルテックスミキサーで攪拌し、遠心分離機後、有機層を除去する。試験管にフェニルボロン酸溶液20μLとヘキサン3mL加えて蓋を閉める。試験管を振盪機で10分間振盪する。有機層をパスツールピペットで新たな試験管に移す。新たな試験管中の有機層を窒素ガスで0.5~0.8mLに濃縮後、GC-MSにて分析を行う。

なお、GC-MSについては、分子イオンピーク m/z 147、 m/z 150、を用いて定量する。

実施例

[0028] 以下、実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお、例中の％は重量基準を意味する。

[0029] (1) 風味評価

風味の評価は複数人で行い、最も風味が良い（無味・無臭）の場合は5点とし、風味が悪くなるに従い点数が低くなるよう評価した。表中の風味の点数は各評価人が採点した点数の平均値を示す。評価基準は、3点以上が合格、3点未満が不合格とした。

[0030] (2) リン濃度

(元素含有量の分析)

リン濃度の分析には、誘導結合プラズマ質量分析装置（Agilent社製7700 Series ICP-MS）を用いた。本発明における分析機器条件を表1に示す。なお、分析試料は以下の方法を用いて調製した。油脂1gをフッ素樹脂製試料分解容器に入れ、精秤後、濃硝酸7mLと過酸化水素1mLを添加し、マイクロ波試料分解装置（マイルストーン製ETHOS PLUS）で酸分解を実施した。分解後、超純水を用いて50mLへと定容したものを試料溶液とした。

[0031] [表1]

RFパワー	1.55 kW
プラズマガス流量	15 L/min
補助ガス流量	0.90 L/min
ネブライザーガス流量	1.02 L/min
ペリポンプ設定	0.1 rps
測定ポイント	6 points/peak
積分時間	0.1 sec/point
繰り返し回数	1 time

[0032] (3) CDM安定性時間

メトローム社製CDM試験機ランシマットを使用して油脂の酸化安定性を評価する。

測定条件:測定温度 120℃、空気吹き込み量 20 L/h、油脂検体 3 g 仕込み。

なお、(1) 風味評価と、(3) CDM 安定性時間の評価には、脱臭後の油脂を使用した。(2) リン濃度の評価には、脱色終了後、活性白土を除去した油脂を使用した。

[0033] (実施例 1)

リン酸による脱ガムを施した粗パーム油 (CPO) を脱色-脱臭の工程に供した。85%リン酸水溶液を対油脂重量 0.1 重量%、原料である CPO に添加した。活性白土を対油脂重量 1.5 重量%添加し、攪拌しながら 110℃、1330 Pa の条件で 10 分間脱色処理した。脱色終了後、活性白土を除去した油脂を、250℃、266 Pa、蒸気使用量 3 重量%の条件で 90 分間脱臭処理した。脱臭後、油脂に含まれるグリシドール脂肪酸エステルの実施した。

[0034] (実施例 2)

アルカリを用いた脱酸を予備精製として施した粗パーム油 (CPO) を脱色-脱臭の工程に供した。85%リン酸水溶液を対油脂重量 0.1 重量%、原料である CPO に添加した。活性白土を対油脂重量 1.5 重量%し、110℃、1330 Pa の条件で 10 分間脱色処理した。脱色終了後、活性白土を除去した油脂を、250℃、266 Pa、蒸気使用量 3 重量%の条件で 90 分間脱臭処理した。脱臭後、油脂に含まれるグリシドール脂肪酸エステルの実施した。

[0035] (実施例 3)

リン酸による脱ガムを施した粗パーム油 (CPO) を脱色-脱臭の工程に供した。50%クエン酸水溶液を対油脂重量 0.1 重量%、原料である CPO に添加した。活性白土を対油脂重量 1.5 重量%し、110℃、1330 Pa の条件で 10 分間脱色処理した。脱色終了後、活性白土を除去した油脂を、250℃、266 Pa、蒸気使用量 3 重量%の条件で 90 分間脱臭処理した。脱臭後、油脂に含まれるグリシドール脂肪酸エステルの実施した。

。

[0036] (比較例 1)

リン酸による脱ガムを施した粗パーム油 (CPO) を脱色-脱臭の工程に供した。活性白土を対油脂重量 1.5 重量% 添加し、攪拌しながら 110℃、1330 Pa の条件で 10 分間脱色処理した。脱色終了後、活性白土を除去した油脂を、250℃、266 Pa、蒸気使用量 3 重量% の条件で 90 分間脱臭処理した。脱臭後、油脂に含まれるグリシドール脂肪酸エステルの分析を実施した。

[0037] (比較例 2)

リン酸による脱ガムを施した粗パーム油 (CPO) を脱色-脱臭の工程に供した。85% リン酸水溶液を対油脂重量 0.1 重量%、原料である CPO に添加した。活性白土を対油脂重量 1.5 重量% 添加し、攪拌しながら 110℃、1330 Pa の条件で 10 分間脱色処理した。脱色終了後、活性白土を除去した油脂を、210℃、266 Pa、蒸気使用量 3 重量% の条件で 90 分間脱臭処理した。脱臭後、油脂に含まれるグリシドール脂肪酸エステルの分析を実施した。

[0038] (比較例 3)

粗パーム油 (CPO) を脱色-脱臭の工程に供した。85% リン酸水溶液を対油脂重量 0.1 重量%、原料である CPO に添加した。活性白土を対油脂重量 1.5 重量% 添加し、攪拌しながら 110℃、1330 Pa の条件で 10 分間脱色処理した。脱色終了後、活性白土を除去した油脂を、250℃、266 Pa、蒸気使用量 3 重量% の条件で 90 分間脱臭処理した。脱臭後、油脂に含まれるグリシドール脂肪酸エステルの分析を実施した。

[0039] 表 2 に、実施例 1～3、比較例 1～3 で得た油脂の評価結果を示す。

[0040]

[表2]

	脱色後のリン濃度 (ppm)	脱臭後グリシドール当量 (mg/kg)	精製後の風味	CDM安定性時間
実施例1	5.3	0.76	4.6	14.7
実施例2	8.8	0.63	4.5	13.8
実施例3	6.4	0.60	4.6	12.4
比較例1	21.4	1.66	4.5	9.2
比較例2	5.1	0.67	2.6	11.5
比較例3	33.7	2.14	4.1	8.3

[0041] 表2に示すように、アルカリによる脱酸や酸による脱ガムによる予備精製を実施し、脱色時にクエン酸、リン酸水溶液を添加しリン濃度を10ppm以下とした実施例では、風味が良好で、CDM安定性時間も10時間以上で酸化安定性にも優れた油脂が得られ、グリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルをグリシドール当量で1.0mg/kg以下に低減することが出来た。

[0042] ・比較例1は、アルカリによる脱酸や酸による脱ガムによる予備精製は実施しているが、脱色時にクエン酸、リン酸水溶液を添加していない。この場合、脱臭後のグリシドール当量が1.66mg/kgとなり、精製後のグリシドール当量を1.0mg/kg以下に低減することができなかった。

・比較例2は脱臭温度を210℃とした場合であるが、この場合、風味が2.6点となった

・比較例3はアルカリによる脱酸や酸による脱ガムによる予備精製を実施しなかった場合、リン濃度が10ppm以下とならなかったため、脱臭後のグリシドール当量が2.14mg/kgとなり、精製後のグリシドール当量を1.0mg/kg以下に低減することができなかった。

[0043] 以上の結果を表3に纏める。アルカリによる脱酸や酸による脱ガムによる予備精製を実施し、クエン酸水溶液及び／又はリン酸水溶液を脱色作業工程中に添加し、脱色後の油脂中のリン濃度を10ppm以下にした上で、脱臭温度が230～260℃で脱臭を行った場合のみ、風味及び酸化安定性が良好で、かつグリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルの含有量がグリシドール等量で1.0mg/kg以下まで低減された食用油脂を得ることが出

来る。

[0044] 比較例 1 は、特許文献 2 ～ 3 同様に、脱ガム処理を行なった比較例であるが、本発明の構成を満たさないため、グリシドール及びグリシドール脂肪酸エステル含有量を低減できなかった。

[0045] [表3]

	精製条件				精製油品質		
	脱酸 及び／又は 脱ガム処理 の実施	脱色作業 工程中に酸を 水溶液添加	リン濃度が 10ppm以下	脱臭温度が 230～260℃	グリシドール当量 1.0mg/kg以下	風味	CDM安定性時間 10時間以上
実施例	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	○	×	×	○	×	○	×
比較例2	○	○	○	×	○	×	○
比較例3	×	○	×	○	×	○	×

産業上の利用可能性

[0046] 本発明により、グリシドール及びグリシドール脂肪酸エステル含有量を、風味を損なうことなく低減させた油脂を製造することが出来る。

請求の範囲

- [請求項1] 粗パーム油（C P O）の精製工程において、脱酸及び／又は脱ガム処理後に、脱色作業工程に供する際に、酸を水溶液添加する工程を含み、脱色工程後の油脂中のリン濃度が10ppm以下、230℃～260℃での脱臭工程後の油脂が下記を満たす、物理精製パーム油（R B D P O）の製造方法。
- 脱臭工程後の油脂品質：
- ・グリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルの含有量が、グリシドール当量で1.5mg/kg以下
 - ・CDM安定性時間が10時間以上
- [請求項2] 前記、酸を水溶液添加する工程において、酸として下記の水溶液を0.01～10重量%添加する、請求項1に記載の、物理精製パーム油（R B D P O）の製造方法。
- ・濃度1～85重量%である、クエン酸及び／又はリン酸水溶液
- [請求項3] 前記、酸を水溶液添加する工程が、脱色工程における白土と油脂の混合物に、酸水溶液を添加する工程である、請求項1に記載の物理精製パーム油（R B D P O）の製造方法。
- [請求項4] 前記、酸を水溶液添加する工程が、脱色工程における白土と油脂の混合物に、酸水溶液を添加する工程である、請求項2に記載の物理精製パーム油（R B D P O）の製造方法。
- [請求項5] 前記、脱臭工程が下記条件である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の物理精製パーム油（R B D P O）の製造方法。
- ・真空度100～800Pa
 - ・水蒸気使用量0.5～5重量%
- [請求項6] 請求項1又は請求項2に記載の物理精製パーム油（R B D P O）の製造方法による、物理精製パーム油（R B D P O）のグリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルの低減方法。
- [請求項7] 請求項3に記載の物理精製パーム油（R B D P O）の製造方法によ

る、物理精製パーム油（RBDPO）のグリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルを低減する方法。

[請求項8] 請求項4に記載の物理精製パーム油（RBDPO）の製造方法による、物理精製パーム油（RBDPO）のグリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルを低減する方法。

[請求項9] 請求項5に記載の物理精製パーム油（RBDPO）の製造方法による、物理精製パーム油（RBDPO）のグリシドール及びグリシドール脂肪酸エステルを低減する方法。