

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298816

(P2005-298816A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09K 15/08	C09K 15/08	2B005
A23K 1/16	A23K 1/16 3O1F	2B150
A23K 1/18	A23K 1/16 3O4C	2G050
A23L 1/272	A23K 1/18 A	4B018
A23L 3/3481	A23L 1/272	4B021
	審査請求 未請求 請求項の数 21 O L	(全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-77273 (P2005-77273)
 (22) 出願日 平成17年3月17日 (2005.3.17)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-80224 (P2004-80224)
 (32) 優先日 平成16年3月19日 (2004.3.19)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝五丁目33番8号
 (74) 代理人 100097928
 弁理士 岡田 数彦
 (72) 発明者 城戸 浩胤
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 2B005 AA05
 2B150 AA06 AB20 DA32 DD31
 2G050 AA02 BA09 BA10 CA01 EA01
 EA03 EB02 EC05
 4B018 MB02 MB05 MC04 MF01
 4B021 MC03 MC07 MC08 MK02 MK05
 MK17 MK20 MP01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 劣化防止剤

(57) 【要約】

【課題】食品、化粧品などの劣化防止性能に優れ、また、少量の添加量で使用でき、加熱にも強く、光の影響にも強い劣化防止剤を提供する。

【解決手段】(1)非水溶性酸化防止剤、水溶性酸化防止剤および乳化剤を含む劣化防止剤、(2)水溶性酸化防止剤とカルノソール及びノ又はカルノジック酸とを含み、且つ、カルノソール及びカルノジック酸の合計量が4重量%以上である劣化防止剤。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の (A) 及び (B) にてそれぞれ定義される耐候性および耐熱性の何れもが 10 以上であることを特徴とする劣化防止剤。

(A) 総光量 500,000ルクスの光を、容器中の検体食品に照射して、容器中に蓄積したヘキサナール発生量をヘッドスペースガスクロマトグラフィーにより測定し、式(1)にて評価される耐候性を算出する。

【数 1】

耐候性 = { (照射された劣化防止剤無添加食品からのヘキサナール発生量 - 照射された劣化防止剤添加食品からのヘキサナール発生量) / (照射された劣化防止剤無添加食品からのヘキサナール発生量 - 照射されない劣化防止剤添加食品からのヘキサナール発生量) } × 100 … (1)

10

(B) 所定の容器中の検体食品に、空気を吹き込み、60 に保温し、電導度計により揮発成分が急激に増加する時間(劣化誘導時間)を求め、式(2)にて評価される耐熱性を算出する。

【数 2】

耐熱性 = { (劣化防止剤添加食品の加熱時の劣化誘導時間 - 劣化防止剤無添加食品の加熱時の劣化誘導時間) / (劣化防止剤無添加食品の加熱時の劣化誘導時間) } × 100 … (2)

20

【請求項 2】

以下の (C) 及び (D) にてそれぞれ定義される耐候性および耐熱性の何れもが 10 以上であることを特徴とする劣化防止剤。

(C) 総光量 500,000ルクスの光を、容器中の検体色素溶液に照射して、色素の退色度合いを色素溶液の特定波長の吸光度を求め、式(3)にて評価される耐候性を算出する。

30

【数 3】

耐候性 = { (照射された劣化防止剤添加色素溶液の吸光度 - 照射された劣化防止剤無添加色素溶液の吸光度) / (照射されない劣化防止剤添加色素溶液の吸光度 - 照射された劣化防止剤無添加色素溶液の吸光度) } × 100 … (3)

(D) 所定の容器中の検体色素を 55 で 1 週間保温し、色素の退色度合いを色素溶液の特定波長の吸光度を求め、式(4)にて評価される耐熱性を算出する。

40

【数 4】

耐熱性 = { (加熱された劣化防止剤添加色素溶液の吸光度 - 加熱された劣化防止剤無添加色素溶液の吸光度) / (加熱されない劣化防止剤添加色素溶液の吸光度 - 加熱された劣化防止剤無添加色素溶液の吸光度) } × 100 … (4)

【請求項 3】

非水溶性酸化防止剤および水溶性酸化防止剤を含む請求項 1 又は 2 に記載の劣化防止剤

50

【請求項 4】

非水溶性酸化防止剤、水溶性酸化防止剤および乳化剤を含むことを特徴とする劣化防止剤。

【請求項 5】

非水溶性酸化防止剤が、カルノソール、カルノジック酸およびビタミン E の群から選ばれる何れか 1 つである請求項 3 又は 4 に記載の劣化防止剤。

【請求項 6】

カルノソール及びカルノジック酸の合計含有量が 4 重量%以上である請求項 5 に記載の劣化防止剤。

【請求項 7】

ビタミン E の含有量が 10 重量%以上である請求項 5 に記載の劣化防止剤

10

【請求項 8】

水溶性酸化防止剤が、ロスマリン酸である請求項 3 ~ 7 の何れかに記載の劣化防止剤。

【請求項 9】

ロスマリン酸を 0.5 重量%以上含む請求項 8 に記載の劣化防止剤。

【請求項 10】

ロスマリン酸とカルノソール及び / 又はカルノジック酸を含み、且つ、カルノソール及びカルノジック酸の合計含有量が 4 重量%以上であることを特徴とする劣化防止剤。

【請求項 11】

ロスマリン酸の含有量が 0.5 重量%以上である請求項 10 に記載の劣化防止剤。

20

【請求項 12】

カルノソール及びカルノジック酸の合計含有量に対するロスマリン酸の重量比率が 10 / 1 ~ 1 / 99 である請求項 10 又は 11 に記載の劣化防止剤。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 の何れかに記載の劣化防止剤を含有することを特徴とする飲食品。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 12 の何れかに記載の劣化防止剤を含有することを特徴とする飼料またはペットフード。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 12 の何れかに記載の劣化防止剤を含有することを特徴とする化粧品。

30

【請求項 16】

請求項 1 ~ 12 の何れかに記載の劣化防止剤を含有することを特徴とするグレーズ剤。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 12 の何れかに記載の劣化防止剤を含有することを特徴とするプラスチック製品。

【請求項 18】

カルノソール及びカルノジック酸を合計で 0.5 ppm 以上含有することを特徴とする飲食品。

【請求項 19】

ロスマリン酸を 0.05 ppm 以上含有する請求項 18 に記載の飲食品。

40

【請求項 20】

カルノソール及びカルノジック酸を合計で 0.5 ppm 以上含有することを特徴とする飼料又はペットフード。

【請求項 21】

ロスマリン酸を 0.05 ppm 以上含有する請求項 20 に記載の飼料またはペットフード。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、劣化防止剤に関し、詳しくは、食品、化粧品を含む製品自体の日持ち向上剤

50

としても有効な劣化防止剤に関する。

【背景技術】

【0002】

物質が劣化していく過程における品質の変化とそれに係わる物質成分間の反応は非常に多岐に亘り、しかも、それらの多くが同時に、また連鎖的に起こる。最近の研究により、殆どの劣化過程において、酸化や光劣化が関係していることは自明である。酸化や光劣化は、空气中、水中、空気/水界面、水/油界面、空気/油界面で起こることも知られている。また、酸化劣化を増強させる因子として、酵素、金属、増感剤などが知られており、これらの組み合わせにおいて、酸化劣化が起こる。一方、光劣化は、物質が紫外光、可視光或いは近赤外光を吸収することにより起こる。

10

【0003】

飲食品や化粧品は、製造工程中または保存中において、それに配合されている香料、色素、その他の素材が、通常、酸化されて劣化するため、その劣化防止は、飲食品、化粧品の品質を保持する上で重要である。そのため、例えば、天然酸化防止剤、合成酸化防止剤、それらを適当に配合した酸化防止剤製剤など（以下、これらを酸化防止剤と総称する）が食品や化粧品に使用されている。

【0004】

例えば、ロスマリン酸による酸化防止剤、カルノソール及びカルノジック酸による酸化防止剤、ローズマリー等のハーブ系の酸化防止剤、ビタミンC、ビタミンE含有の酸化防止剤が一般的に知られている（例えば特許文献1及び2参照）。また、ローズマリー抽出物である、ロスマリン酸、カルノソール及びカルノジック酸を含む酸化防止剤も知られている。しかしながら、このローズマリー抽出物は、ロスマリン酸が水溶性、カルノソール及びカルノジック酸が非水溶性であるため、3種類の全てを含有する酸化防止剤については、その抽出条件（特に溶媒）に起因して、含有量とそのバランスに限界がある。すなわち、ロスマリン酸の含有量は酸化防止剤中、せいぜい2重量%程度、カルノソール及びカルノジック酸は合計の含有量でせいぜい1重量%程度である。しかも、これらの酸化防止剤は、酸化防止能の外的環境に対する安定性の面で満足出来るものではない。

20

【0005】

特に、添加量が少量でも使用でき、加熱によっても劣化しない酸化防止剤は、食品や化粧品分野において強く望まれているものの、十分に満足できるものは未だ知られていない。また、光劣化は酸化劣化とそのメカニズム等が異なる場合が多く、酸化防止剤であっても、光劣化防止剤としては十分な効果を奏さず、また、酸化防止剤自体が光劣化を起こすこともあり、光劣化防止剤として十分に満足できるものはない。

30

【0006】

【特許文献1】特開2002-363557号公報

【特許文献2】特開2003-55686号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、食品、化粧品などの劣化防止性能に優れ、また、少量の添加量で使用でき、加熱にも強く、光の影響にも強い劣化防止剤を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

そこで、本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、水溶性酸化防止剤と非水溶性酸化防止剤とを含み、しかも、乳化剤を更に含有するか、または、特定の非水溶性酸化防止剤を高濃度で含有する組成物により、上記の目的を達成し得るとの知見を得た。また、これらの組成物は、一定のパラメータで規定される共通の性質を有しているとの知見を得た。

【0009】

50

本発明は、上記の各種の知見に基づき完成されたものである。そして、本発明は、関連する複数の一群の発明から成り、各発明の要旨は以下の通りである。

【0010】

(1) 以下の(A)及び(B)にてそれぞれ定義される耐候性および耐熱性の何れもが10以上であることを特徴とする劣化防止剤。

(A) 総光量500,000ルクスの光を、容器中の検体食品に照射して、容器中に蓄積したヘキサナール発生量をヘッドスペースガスクロマトグラフィーにより測定し、式(1)にて評価される耐候性を算出する。

【0011】

【数1】

$$\text{耐候性} = \left\{ \left(\text{照射された劣化防止剤無添加食品からのヘキサナール発生量} - \text{照射された劣化防止剤添加食品からのヘキサナール発生量} \right) / \left(\text{照射された劣化防止剤無添加食品からのヘキサナール発生量} - \text{照射されない劣化防止剤添加食品からのヘキサナール発生量} \right) \right\} \times 100 \dots (1)$$

10

【0012】

(B) 所定の容器中の検体食品に、空気を吹き込み、60 に保温し、電導度計により揮発成分が急激に増加する時間(劣化誘導時間)を求め、式(2)にて評価される耐熱性を算出する。

20

【0013】

【数2】

$$\text{耐熱性} = \left\{ \left(\text{劣化防止剤添加食品の加熱時の劣化誘導時間} - \text{劣化防止剤無添加食品の加熱時の劣化誘導時間} \right) / \left(\text{劣化防止剤無添加食品の加熱時の劣化誘導時間} \right) \right\} \times 100 \dots (2)$$

【0014】

(2) 以下の(C)及び(D)にてそれぞれ定義される耐候性および耐熱性の何れもが10以上であることを特徴とする劣化防止剤。

30

(C) 総光量500,000ルクスの光を、容器中の検体色素溶液に照射して、色素の退色度合いを色素溶液の特定波長の吸光度を求め、式(3)にて評価される耐候性を算出する。

【0015】

【数3】

$$\text{耐候性} = \left\{ \left(\text{照射された劣化防止剤添加色素溶液の吸光度} - \text{照射された劣化防止剤無添加色素溶液の吸光度} \right) / \left(\text{照射されない劣化防止剤添加色素溶液の吸光度} - \text{照射された劣化防止剤無添加色素溶液の吸光度} \right) \right\} \times 100 \dots (3)$$

40

【0016】

(D) 所定の容器中の検体色素を55 で1週間保温し、色素の退色度合いを色素溶液の特定波長の吸光度を求め、式(4)にて評価される耐熱性を算出する。

【0017】

【数 4】

耐熱性 = { (加熱された劣化防止剤添加色素溶液の吸光度 - 加熱された劣化防止剤無添加色素溶液の吸光度) / (加熱されない劣化防止剤添加色素溶液の吸光度 - 加熱された劣化防止剤無添加色素溶液の吸光度) } × 100・・・(4)

【0018】

(3) 非水溶性酸化防止剤、水溶性酸化防止剤および乳化剤を含むことを特徴とする劣化防止剤。

10

(4) ロスマリン酸とカルノソール及び/又はカルノジック酸を含み、且つ、カルノソール及びカルノジック酸の合計含有量が4重量%以上であることを特徴とする劣化防止剤。

【0019】

(5) 上記の何れかに記載の劣化防止剤を含有することを特徴とする飲食品。

【0020】

(6) 上記の何れかに記載の劣化防止剤を含有することを特徴とする飼料またはペットフード。

【0021】

(7) 上記の何れかに記載の劣化防止剤を含有することを特徴とする香粧品。

【0022】

20

(8) 上記の何れかに記載の劣化防止剤を含有することを特徴とするグレーズ剤。

【0023】

(9) 上記の何れかに記載の劣化防止剤を含有することを特徴とするプラスチック製品。

【0024】

(10) カルノソール及びカルノジック酸を合計で0.5ppm以上含有することを特徴とする飲食品。

【0025】

(11) カルノソール及びカルノジック酸を合計で0.5ppm以上含有することを特徴とする飼料またはペットフード。

30

【発明の効果】

【0026】

本発明の劣化防止剤は、安全性が高く、少量の添加量で使用でき、加熱にも強く、食品、化粧品などの酸化劣化および光劣化防止に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、本発明を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の代表例であり、これらの内容に本発明は限定されるものではない。

【0028】

<劣化防止剤(I)>

40

まず、第1発明に係る劣化防止剤(I)について説明する。劣化防止剤(I)は以下の(A)及び(B)にてそれぞれ定義される耐候性および耐熱性の何れも10以上であることを特徴とする。

【0029】

(A) 総光量500,000ルクスの光を、容器中の検体食品に照射して、容器中に蓄積したヘキサナル発生量をヘッドスペースガスクロマトグラフィーにより測定し、式(1)にて評価される耐候性を算出する。

【0030】

【数 5】

耐候性 = { (照射された劣化防止剤無添加食品からのヘキサナール発生量 - 照射された劣化防止剤添加食品からのヘキサナール発生量) / (照射された劣化防止剤無添加食品からのヘキサナール発生量 - 照射されない劣化防止剤添加食品からのヘキサナール発生量) } × 100・・・(1)

【0031】

10

(B) 所定の容器中の検体食品に、空気を吹き込み、60 に保温し、電導度計により揮発成分が急激に増加する時間(劣化誘導時間)を求め、式(2)にて評価される耐熱性を算出する。

【0032】

【数 6】

耐熱性 = { (劣化防止剤添加食品の加熱時の劣化誘導時間 - 劣化防止剤無添加食品の加熱時の劣化誘導時間) / (劣化防止剤無添加食品の加熱時の劣化誘導時間) } × 100・・・(2)

20

【0033】

上記の耐候性および耐熱性は次の様な事実に基づいて採用された評価パラメータである。すなわち、一般に、劣化現象において、熱劣化によるものは、ある時間の閾値を超えると急激に揮発成分が発生し、劣化が急速に起こる。そこで、本発明においては、ある時間の閾値を劣化誘導時間として利用している。光劣化によるものは、光照射することにより、食品に用いられている油脂やたん白質が劣化し、その中に含まれている脂肪酸やアミノ酸が分解し、アルデヒドを産生する。この際に、閾値が低く、食品劣化時に多く含まれるヘキサナールの量を測定することにより、光照射前後で変化することが判断され、光劣化防止、すなわち耐候性に利用される。

【0034】

30

<劣化防止剤(II)>

次に、第2発明に係る劣化防止剤(II)について説明する。劣化防止剤(II)は以下の(C)及び(D)にてそれぞれ定義される耐候性および耐熱性の何れも10以上であることを特徴とする。劣化防止剤(II)は、特に色素が含有されている対象物に好適である。

【0035】

(C) 総光量500, 000ルクスの光を、容器中の検体色素溶液に照射して、色素の退色度合いを色素溶液の特定波長の吸光度を求め、式(3)にて評価される耐候性を算出する。

【0036】

【数 7】

40

耐候性 = { (照射された劣化防止剤添加色素溶液の吸光度 - 照射された劣化防止剤無添加色素溶液の吸光度) / (照射されない劣化防止剤添加色素溶液の吸光度 - 照射された劣化防止剤無添加色素溶液の吸光度) } × 100・・・(3)

【0037】

(D) 所定の容器中の検体色素を55 で1週間保温し、色素の退色度合いを色素溶液の特定波長の吸光度を求め、式(4)にて評価される耐熱性を算出する。

【0038】

50

【数 8】

耐熱性 = { (加熱された劣化防止剤添加色素溶液の吸光度 - 加熱された劣化防止剤無添加色素溶液の吸光度) / (加熱されない劣化防止剤添加色素溶液の吸光度 - 加熱された劣化防止剤無添加色素溶液の吸光度) } × 100 … (4)

【0039】

上記の耐候性および耐熱性の測定に使用される食品としては、通常、大豆油 30 重量部、小麦粉 50 重量部、水 20 重量部の混合物を使用することが出来る。そして、測定用の試料は、上記の混合物に劣化防止剤 0.1 重量部を添加したものと、添加しないものとを作製し、それぞれ、混練機械で処理することにより調製することが出来る。また、前記の定義における総光量 500, 000ルクスの光は、例えば、20, 000ルクスを光を 25 時間照射することによって実現できる。また、揮発成分が急激に増加する時間（劣化誘導時間）は、電導度計（例えば、メトロノーム社製ランシマット 743 型）を使用して揮発成分の発生を検出することにより求めることが出来る。

10

【0040】

本発明の劣化防止剤 (I) 及び (II) の耐候性および耐熱性は好ましくは 20 以上である。発明の劣化防止剤 (I) 及び (II) は、具体的には、例えば、非水溶性酸化防止剤および水溶性酸化防止剤を含む劣化防止剤によって達成することが出来る。これらの成分については後述する。後述する本発明の劣化防止剤 (III) や (IV) 等によっても実現することが出来る。

20

【0041】

<劣化防止剤 (III)>

次に、第 3 発明に係る本発明の劣化防止剤 (III) について説明する。劣化防止剤 (III) は、非水溶性酸化防止剤、水溶性酸化防止剤および乳化剤を含むことを特徴とする。

【0042】

(非水溶性酸化防止剤)

本発明で使用する非水溶性酸化防止剤とは、水 100 g への 25 における溶解度が 0.1 g 未満、好ましくは 0.05 g 以下、更に好ましくは 0.01 g 以下の酸化防止剤である。斯かる非水溶性酸化防止剤としては、例えば、茶抽出物、カテキン、エピカテキン、エピガロカテキン、カテキンガレート、エピガロカテキンガレート、ビタミン E (、 、 、 トコフェロール)、ミックストコフェロール、ビタミン C 脂肪酸エステルが挙げられる。また、特に好適な非水溶性酸化防止剤としては、カルノソール又はカルノジック酸が挙げられる。これらについては後述する。

30

【0043】

(水溶性酸化防止剤)

本発明で使用する水溶性酸化防止剤とは、水 100 g への 25 における溶解度が通常 0.1 g 以上、好ましくは 0.5 g 以上、更に好ましくは 1 g 以上、特に好ましくは 5 g 以上の酸化防止剤である。斯かる溶性酸化防止剤としては、例えば、水溶性ロズマリー抽出物などの水溶性天然抽出物やビタミン C 等が挙げられる。

40

【0044】

ロスマリン酸は、ハーブ中に含まれるフェノールカルボン酸の一つであり、特にロズマリーの中に多く含まれている。その構造はフェノールカルボン酸が 2 個結合した形である。従って、構造的および機能的に、フェルラ酸、カフェ酸、クロロゲン酸などのフェノールカルボン酸より、フェノール性水酸基が多いため、酸化防止効力が高い。更に、SOD (スーパーオキシドデスムターゼ) 様などの酵素阻害活性効果も高い。また、ロスマリン酸は、構造中に共役二重結合を有しているため、光劣化防止効力が高い。

【0045】

本発明で使用するロスマリン酸は、安全の観点から、天然からの抽出物が好ましく、ロ

50

スマリン酸に糖が結合したロスマリニン酸配糖体が好ましい。本発明で使用するロスマリニン酸は、ロスマリニン酸配糖体も含む。配糖体の形はどの形でも構わない。この天然物は、ハーブ、特にシソ科植物から抽出されるが、ロスマリニン酸が多量に存在するローズマリーからの抽出物が好ましい。

【0046】

ロスマリニン酸の一般的な製法は次の通りである。原料としては、ローズマリーの全草、または、その葉、根、茎、花、果実、種子の何れを使用してもよいが、好ましくは葉を使用する。通常、抽出効率を高めるため、刻んでから使用する。ロスマリニン酸は、ローズマリーの水溶性抽出物として得られる。従って、ヘキサン、ヘキサン/エタノール、エタノール、含水エタノール、超臨界二酸化炭素で抽出処理し、当該抽出液に水を添加して非水溶性成分を析出させ、非水溶性成分を分離した溶液を減圧濃縮することにより得られる。含水エタノールとしては含水率40～60重量%のものが好適に使用される。

10

【0047】

(カルノソール及びカルノジック酸)

カルノソール及びカルノジック酸は、ローズマリーその他、セージ、タイム、オレガノ等のハーブ系香辛料中に多く含まれている。その構造は、他の抗酸化剤と異なり、イソプレノ骨格のアピエタンの構造を有している。油脂などの酸化防止効果が他の抗酸化剤よりも格段に強い。また、構造中に共役二重結合を有しており、更に、光により生じたラジカルの影響を受けても互変異性の構造を有するため、ラジカル安定化構造をとり易く、光劣化防止効力が高い。

20

【0048】

本発明で使用するカルノソール及びカルノジック酸は、安全の観点から、天然からの抽出物が好ましい。この天然物は、セージ、タイム、オレガノ等のハーブ系の植物から抽出されるが、多量に存在する、ローズマリーからの抽出物が好ましい。

【0049】

カルノソール及びカルノジック酸は、ローズマリーの非水溶性抽出物として得られ、その製法の一例は次の通りである。先ず、前述の水溶性抽出物の場合と同様に、ヘキサン、ヘキサン/エタノール、エタノール、含水エタノール、超臨界二酸化炭素で抽出し、当該抽出液に水を添加して非水溶性成分を析出させ、活性炭を加えて攪拌した後、非水溶性成分と活性炭との混合物を分離し、得られた混合物をヘキサン、ヘキサン/エタノール、エタノール、含水エタノール、超臨界二酸化炭素で抽出処理し、得られた抽出液から上述の抽出溶媒を留去し、粉末状の濃縮物として、カルノソール及びカルノジック酸を得る。その詳細は特公昭59-4469号公報の記載を参照することが出来る。

30

【0050】

(乳化剤)

乳化剤としては、食品、飼料、化粧品、医薬品、工業などの分野で使用されているものが全て使用することが出来る。すなわち、乳化剤は、その中に親水基部分、疎水基部分の両方を化学的に結合され、両親媒性であるものを指す。親水基部分がイオン性、非イオン性、双性のいずれの場合でもよく、さらには親水性の高分子であってもよい。疎水基部分は、脂肪酸に代表され、その炭素数は、通常2～40、好ましくは6～24である。また、その部分が脂肪酸でなくてもよく、コレステロール基や疎水性高分子であってもよい。

40

【0051】

食品用乳化剤としては、シヨ糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、有機酸グリセリン脂肪酸エステル、乳酸脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。天然物の乳化剤としては、植物レシチン、卵黄レシチン、分別レシチン、酵素処理レシチン等のレシチン類、サポニン、キラヤサポニン、大豆サポニン等のサポニン類、スフィンゴ脂質、植物性ステロール、動物性ステロール等のリン脂質、胆汁末、トマト糖脂質などの糖脂質などが挙げられる。

【0052】

50

本発明の劣化防止剤(III)において、非水溶性酸化防止剤としては、カルノソール、カルノジック酸およびビタミンEの群から選ばれる何れか1つであることが好ましい。また、水溶性酸化防止剤としてはロスマリン酸であることが好ましい。

【0053】

本発明の劣化防止剤(III)において、非水溶性酸化防止剤、水溶性酸化防止剤、乳化剤の使用割合は、それぞれにおいて使用する成分の種類により異なるため、一概には決定し得ない。しかしながら、非水溶性酸化防止剤がカルノソール及び/又はカルノジック酸の場合、両者の合計の含有量の下限は、4重量%以上であるが、5重量%、6重量%、8重量%、12重量%、20重量%の順序で一層好ましくなる。また、その上限は、通常95重量%、好ましくは80重量%である。一方、ビタミンEの含有量の下限は、10重量%以上であるが、好ましくは15重量%、更に好ましくは18重量%、特に好ましくは20重量%である。また、その上限は、通常95重量%、好ましくは80重量%である。また、水溶性酸化防止剤の含有量は通常0.5重量%以上であり、この値は水溶性酸化防止剤がロスマリン酸の場合に特に有効である。また、乳化剤の使用量は、非水溶性酸化防止剤の水溶性酸化防止剤合計量に対する割合として、通常0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%である。

10

【0054】

次に、第4発明に係る本発明の劣化防止剤(IV)について説明する。劣化防止剤(IV)は、水溶性酸化防止剤とカルノソール及び/又はカルノジック酸とを含み、且つ、カルノソール及びカルノジック酸の合計量が4重量%以上であることを特徴とする。

20

【0055】

本発明の劣化防止剤(IV)で使用する上記の各成分については前述の劣化防止剤(III)で説明した通りである。

【0056】

劣化防止剤(IV)中のカルノソール及びカルノジック酸の合計含有量の下限は、4重量%以上であるが、5重量%、6重量%、8重量%、12重量%、20重量%の順序で一層好ましくなる。また、その上限は、通常95重量%、好ましくは80重量%である。

【0057】

劣化防止剤(IV)において、カルノソール及びカルノジック酸の合計含有量に対する水溶性酸化防止剤の含有量の重量比率は、通常10/1~1/99、好ましくは1/2~1/30である。この様な特定の比率にすることにより、外的環境による劣化防止能の劣化を防止することが出来る。また、光、熱に対する劣化防止剤の安定性が増す。水溶性酸化防止剤の重量比率が少なすぎると、水/油界面で劣化防止剤の酸化防止能の劣化を生じ易い。また、水溶性酸化防止剤の重量比率が多すぎると、油脂の劣化防止機能が落ち易い。

30

【0058】

(その他の成分)

本発明の劣化防止剤は、他の成分を含んでもよい。例えば、ロスマリン酸、カルノソール、カルノジック酸の入手法に由来する他の成分、具体的には、ハーブの抽出の際に抽出される任意の成分を含み得る。また、その他、ポリグリセリンラウリン酸エステル、ポリグリセリンミリスチン酸エステル、ポリグリセリンパルミチン酸エステル、ポリグリセリンステアリン酸エステル、ポリグリセリンオレイン酸エステル等のポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖ラウリン酸エステル、ショ糖ミリスチン酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖ステアリン酸エステル、ショ糖オレイン酸エステル等のショ糖脂肪酸エステル等の乳化剤、レシチン、リン脂質、コレステロール、甘草等の天然乳化剤を併用してもよい。これらの成分の含有量は、通常1~40重量%、好ましくは3~30重量%、更に好ましくは5~20重量%である。

40

【0059】

コーヒー豆抽出物、ひまわり抽出物、ぶどう種子物、Gルチン、カテキン、緑茶抽出物などの他の酸化防止剤を併用してもよい。これらの酸化防止剤は、ビタミンC、ビタミンE(トコフェロール)、ビタミンP、クロロゲン酸を含む。他の酸化防止剤の含有量は

50

、通常0.1～50重量%、好ましくは0.5～30重量%、更に好ましくは1～20重量%である。また、オリゴトース、トレハロース、キシリトール、エリスリトールなどの糖アルコール、糖類を併用してもよい。これらの含有量は、通常0.1～50重量%、好ましくは0.5～30重量%、更に好ましくは1～20重量%である。

【0060】

本発明の劣化防止剤の調製方法は、特に限定されないが、ローズマリー等のハーブを原料とする上述の抽出方法が好ましい。抽出条件を変えて抽出した抽出物を混合する方法も採用し得る。

【0061】

前述の本発明の劣化防止剤の通常の形態は、前記の各成分を水またはエタノール-水の混合溶媒に溶解させた溶液である。カルノソール及びカルノジック酸を併用する場合には、通常、エタノール-水の混合溶媒に溶解させる。この溶液は、通常、前記各成分を混合した後、これにエタノールを加え、次いで、水を加えることによって調製する。水とエタノールの混合割合は、通常1：1～3：1である。本発明の劣化防止剤（I）は、粉末状でもよく、上記の溶液をスプレードライ又は凍結乾燥することによって調製することが出来る。

【0062】

本発明の劣化防止剤は、劣化し易い食品や化粧品などに好ましく使用できる。その際の添加量は、製品に対し、通常0.0001～30重量%、好ましくは0.0003～10重量%、更に好ましくは0.0005～5重量%である。

【0063】

<本発明の劣化防止剤の性能評価方法>

本発明の劣化防止剤（I）及び（II）で使用したパラメータは評価方法としても利用することが出来る。すなわち、前述の式（1）及び（2）又は（3）及び（4）に従って耐候性および耐熱性を評価することが出来る。

【0064】

本発明の劣化防止剤（III）～（IV）の耐候性および耐熱性の何れも10以上であることが好ましい。耐候性および耐熱性は20以上が更に好ましい。

【0065】

<本発明の劣化防止剤を使用した製品>

（飲食品）

本発明の飲食品としては、劣化し易い食品が好ましく使用できる。その具体例としては、飲料、乳飲料、アルコール飲料、米飯、豆類（米、麦、大麦、とうもろこし、あわ、ひえ）、パン、その他の小麦粉製品、麺、カレー、シチューのルウ、冷凍食品、チルド食品、レトルト製品、アイスクリーム等の乳製品、乳加工製品などの食品、牛乳、清涼飲料、炭酸飲料、お茶、紅茶、ウーロン茶、コーヒー、ココア、清酒、ビール、発泡酒、合成清酒、みりん、ワイン、焼酎、ウイスキー、野菜ジュース等の飲料、味噌、醤油、酢、うま味調味料、ドレッシング、ソース、マヨネーズ等の調味料、魚肉練り製品、魚肉ハム、ソーセージ、鰹節、佃煮等の水産加工食品、米飯類、麺類、コロケ、ハンバーグ、シューマイ、餃子、グラタン等の冷凍食品、即席めん、インスタントスープ、インスタントカレー、インスタント味噌汁、インスタントコーヒー等のインスタント食品、和菓子、生菓子、半生菓子、洋菓子、洋生菓子、洋半生菓子、キャンデー、チョコレート、チューインガム、ビスケット、米がし、スナック菓子、油菓子、雑菓子等の菓子などがある。

【0066】

上記の飲食品の中で、水産、畜肉、油脂加工品としては、劣化し易い水産、畜肉、油脂加工品および長期間保存する水産、畜肉、油脂加工品が好適である。その具体例としては、鮮魚、干物、一夜干し、みりん干し、貝類、赤魚、甲殻類の色素維持剤、すり身、水産練り製品、珍味、魚肉ソーセージ、塩蔵品、ノリ、海藻食品、リノレン酸、ドコサヘキサエン酸（DHA）、エイコサペンタエン酸（EPA）等の不飽和多価脂肪酸類およびそのトリグリセリド類、それらを含む食品、鶏肉、豚肉、牛肉、羊肉、ソーセージ、ハ

10

20

30

40

50

ム、それを加工した製品、コーンフレーク、インスタントラーメン、油脂を使用した油菓子、ファストブレッド、マーガリン等がある。

【0067】

前述の劣化防止剤の使用割合は、飲食品に対し、通常0.0001～30重量%、好ましくは0.0003～10重量%、更に好ましくは0.0005～5重量%である。

【0068】

劣化防止剤としては、カルノソール及びノ又はカルノジック酸が好ましく、その添加量は、飲食品に対し、通常0.5ppm以上、好ましくは5ppm以上、更に好ましくは40ppm以上、特に好ましくは100ppm以上である。また、その上限は通常10,000ppm以下である。

10

【0069】

また、劣化防止剤としては、ロスマリン酸を併用することが好ましく、その添加量は、飲食品に対し、通常5ppm以上、好ましくは50ppm以上、更に好ましくは500ppm以上、特に好ましくは1,000ppm以上である。また、その上限は通常100,000ppm以下である。

【0070】

(飼料およびペットフード)

本発明の劣化防止剤は、畜産や養魚用の飼料およびペットフードに使用することが出来る。

【0071】

前述の劣化防止剤の使用割合は、飼料又はペットフードに対し、通常0.0001～30重量%、好ましくは0.0003～30重量%、更に好ましくは0.0005～30重量%である。

20

【0072】

劣化防止剤としては、カルノソール及びノ又はカルノジック酸を使用することが好ましく、その添加量としては、飼料又はペットフードに対し、通常0.5ppm以上、好ましくは5ppm以上、更に好ましくは40ppm以上、特に好ましくは100ppm以上である。また、その上限は通常100,000ppm以下である。

【0073】

また、劣化防止剤としては、ロスマリン酸を併用することが好ましく、その添加量としては、飼料又はペットフードに対し、通常5ppm以上、好ましくは50ppm以上、更に好ましくは500ppm以上、特に好ましくは1,000ppm以上である。また、その上限は通常100,000ppm以下である。

30

【0074】

(香粧品)

本発明で使用する香粧品としては、劣化し易い香粧品が好ましく使用でき、その具体例としては、保湿剤、美白剤、クレンジング、ローション、洗剤、柔軟剤、仕上げ剤、食器洗い洗剤、野菜、果実の洗浄剤、リンス剤などがある。劣化防止剤の使用割合は、香粧品に対し、通常0.0001～30重量%、好ましくは0.0003～10重量%、更に好ましくは0.0005～5重量%である。

40

【0075】

(グレーズ剤)

水揚げされた魚を冷凍する際に、魚表面に氷で覆うことをグレーズといい、氷を均一に魚表面に覆わせる剤をグレーズ剤という。グレーズ剤としては、機能水、電気分解水、UV処理水などが挙げられる。劣化防止剤の使用割合は、グレーズ剤に対し、通常0.0001～30重量%、好ましくは0.0003～10重量%、更に好ましくは0.0005～5重量%である。

【0076】

(プラスチック製品)

本発明の劣化防止剤はプラスチック製品に添加することにより、当該プラスチック

50

製品を介して間接的に、飲食品、化粧品その他の製品の劣化を防止させることが出来る。斯かるプラスチック製品の具体例としては、飲食品、化粧品のプラスチック容器、ボトル、調理済み食品保存用パック等の食品包装材、消臭剤、液体洗剤などのサニタリー用包装材、冷蔵庫、エアコン、空気清浄機、洗濯乾燥機などの白家電、船舶、自動車、電車、飛行機、建物などに使用される空調機器などが挙げられる。劣化防止剤の使用割合は、プラスチック製品に対し、通常0.00001~20重量%、好ましくは0.0001~10重量%、更に好ましくは0.0005~5重量%である。

【0077】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に制限されるものではない。

10

【実施例】

【0078】

製造例1:

ローズマリー1kgに50%含水エタノール10Lを加えて3時間加熱還流し、温時ろ過して、ろ液を得た。残さを50%含水エタノール6Lで同様に処理抽出する操作をさらに2回繰り返してろ液を得た。これらのろ液を合わせ、水5Lを加えると沈殿が析出した。この溶液に活性炭100gを加えて、1時間攪拌し、一夜冷所保存に放置した後、ろ過してろ液を得た。これを減圧濃縮し、120gのローズマリー抽出物(1)(水溶性)を得た。ローズマリー抽出物(1)はロスマリン酸含有量が31.6重量%であった。

【0079】

20

製造例2:

ローズマリー1kgに50%含水エタノール10L加えて3時間加熱還流し、温時ろ過してろ液を得た。残さを50%含水エタノール6Lで同様に処理抽出する操作を更に2回繰り返してろ液を得た。これらのろ液を合わせ、水5Lを加えると沈殿が析出した。このろ液に活性炭100gを加えて1時間攪拌し、一夜冷所放置した後、ろ過して沈殿と活性炭との混合物を得た。この混合物にエタノール4Lを加えて3時間加熱還流し、温時ろ過してろ液を得た。残さをエタノール2.4Lで同様に処理抽出する操作を更に2回繰り返してろ液を得た。これらのろ液を合わせ、減圧濃縮し、エタノールを留去し、粉末状のローズマリー抽出物(2)(非水溶性)を得た。ローズマリー抽出物(2)はカルノソールとカルノジック酸の合計含有量が24.9重量%であった。

30

【0080】

製造例3:

ローズマリー1kgにエタノール10L加えて3時間加熱還流し、温時ろ過してろ液を得た。残さをエタノール6Lで同様に処理抽出する操作を更に2回繰り返してろ液を得た。これらのろ液を合わせ、活性炭100gを加えて1時間攪拌し、一夜冷所保存に放置した後、ろ過してローズマリー抽出物(3)を得た。ローズマリー抽出物(3)は、ロスマリン酸含有量が0.25重量%、カルノソールとカルノジック酸の合計含有量が2.9重量%であった。

【0081】

実施例1~3及び比較例1~3:

40

<混練物の調製>

大豆油30重量部、小麦粉50重量部、水20重量部から成る混練物に対する劣化試験を行った。すなわち、大豆油30重量部、小麦粉50重量部、水20重量部の混合物に対し、表2に記載の各種の劣化防止剤サンプルを合計で0.1重量%(但し、配合比は表2の通り)添加し、手で均等になるまで混練し、混練物とした。そして、前述の式(2)に従って耐熱性(酸化臭防止能)を評価した。結果を表2に示す。その際、試験中に混練物の色の变化(褐色防止能)を目視にて評価した。評価基準は以下の表1に示す通りである。結果を表2に示す。

【0082】

【表 1】

混練物の色	褐色防止能
無添加と同じ	0
無添加よりやや薄い	20
無添加より明らかに薄い	50
少し着色している	80
着色していない	100

10

【0083】

【表 2】

	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	
ローズマリー抽出物 (1) (重量%)	80	50	5	0	100	0	
ローズマリー抽出物 (2) (重量%)	20	50	95	0	0	100	
ローズマリー抽出物 (3) (重量%)	0	0	0	100	0	0	
ロスマリン酸 (A) (重量%)	25.3	15.8	1.6	0.25	31.6	0	
カルニール+カルジック酸 { (B) + (C) } (重量%)	4.98	12.5	24	2.9	0	24.9	
{ (B) + (C) } / (A)	0.2	0.79	15	11.6	(100/0)	0	
評価	酸化臭防止能	10	18	20	-1	4	22
	褐色防止能	100	100	80	50	100	50
	総合評価	○	○	◎	×	×	×

20

30

40

【0084】

上記の表 2 中の総合評価は次の表 3 に示す基準で行った。

【0085】

【表 3】

◎	酸化臭防止能が 20 以上、褐色防止能が 80 以上（効果が高い）
○	酸化臭防止能が 10 以上、褐色防止能が 80 以上（効果あり）。
×	上記以外（効果なし）

【0086】

10

上記の結果より、本願発明の劣化防止剤により、劣化による酸化臭の発生および熱による褐色変化を抑制することが出来ることが明らかである。

【0087】

実施例 4：

大豆油 30 重量部、小麦粉 50 重量部、水 20 重量部から成る混練物に対する劣化試験を行った。すなわち、大豆油 30 重量部、小麦粉 50 重量部、水 20 重量部の混合物に対し、表 4 に記載の各種の劣化防止剤サンプルを合計で 0.1 重量% 添加し、機械で混練し、混練物とした。そして、前述の式 (1) 及び (2) に従って耐候性と耐熱性を評価した。結果を表 4 に示す。

【0088】

20

【表 4】

劣化防止剤サンプル	耐候性	耐熱性
ローズマリー抽出物 (1) 80 重量部とローズマリー抽出物 (2) 20 重量部との混合物	80	12
ローズマリー抽出物 (1) 50 重量部とローズマリー抽出物 (2) 50 重量部との混合物	75	18
ローズマリー抽出物 (1) 5 重量部とカルノソールとの混合物 95 重量部	90	20
ローズマリー抽出物 (3)	2	-1
ローズマリー抽出物 (1)	4	4
ローズマリー抽出物 (2)	8	22
無添加	0	0

30

40

【0089】

実施例 5：

赤ダイコン色素に対する劣化試験を行った。すなわち、7% アルコール (エタノール) 水溶液に 0.1% の赤ダイコン色素を添加し、表 5 に記載の各種の劣化防止剤サンプルを合計で 0.1 重量% 添加した。そして、総光量 50 万ルクスの光 (20000 ルクス × 25 時間照射) (5) で耐候性と 55 1 週間で耐熱性を試験した。これらの退色度合い

50

を色素の特定波長における吸光度で評価した。そして、前述の式(3)及び(4)に従って耐候性と耐熱性を評価した。試験前の状態を100として換算した。結果を表5に示す。

【0090】

【表5】

劣化防止剤サンプル	耐候性	耐熱性
ローズマリー抽出物(1)	2	5
ローズマリー抽出物(1) 67重量部とローズマリー抽出物(2) 33重量部の混合物	23	17
ローズマリー抽出物(1) 40重量部とローズマリー抽出物(2) 20重量部とポリグリセリンモノステアリン酸エステルを40重量部の混合物	29	19

10

【0091】

実施例6：

ラード(動物性油)30重量部、小麦粉50重量部、水20重量部から成る混練物に対する劣化試験を行った。すなわち、ラード(動物性油)30重量部、小麦粉50重量部、水20重量部の混合物に対し、表6に記載の各種の劣化防止剤サンプルを合計で0.1重量%添加し、機械で混練し、混練物とした。そして、サンプル管に混練物10g入れ、そこに空気を吹込み、60で保持し、前述の方法で耐熱性を評価した。結果を表6に示す。

20

【0092】

【表 6】

劣化防止剤サンプル	耐熱性
ローズマリー抽出物（2） 16重量部とビタミンC 16重量部とポリグリセリンドデカエルカ酸エステル64重量部の混合物	27
ローズマリー抽出物（1） 16重量部とローズマリー抽出物（2） 16重量部とポリグリセリンドデカエルカ酸エステル64重量部の混合物	22
ビタミンC 16重量部とミックストコフェロール（甘粕社製） 16重量部とポリグリセリンドデカエルカ酸エステル64重量部の混合物	18
ローズマリー抽出物（1） 16重量部とビタミンC 16重量部とポリグリセリンドデカエルカ酸エステル64重量部の混合物	3
ビタミンC 6重量部とポリグリセリンドデカエルカ酸エステル64重量部と水16重量部の混合物	8
ローズマリー抽出物（1） 16重量部とポリグリセリンドデカエルカ酸エステル64重量部と水16重量部の混合物	2

10

20

【0093】

実施例7：

ペットフードに対する劣化試験を行った。すなわち、表7に記載の各種の劣化防止剤とビタミンEを添加した油脂とチキンミールを混合し、打錠機で成型ペットフードとした。劣化防止剤の添加量2ppmとした。そしてサンプル管に、ペットフード10gを入れ、そこに空気を吹込み、110で保持し、前述の方法で耐熱性を評価した。結果を表7に示す。

30

【0094】

因に、ローズマリー抽出物（2）を添加して得たペットフード100gを1LのTHFで抽出し、抽出液を得た。これを高速液体クロマトグラフィーにより、分析評価した。その結果、カルノソールとカルノジック酸あわせて0.5ppmであった

【0095】

【表 7】

劣化防止剤サンプル	耐熱性
ローズマリー抽出物（2）	12.7
ローズマリー抽出物（3）	4.9

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
A 2 3 L 3/3508	A 2 3 L 3/3481	4 C 0 8 3
C 0 8 K 5/00	A 2 3 L 3/3508	4 H 0 2 5
C 0 8 L 101/00	C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
G 0 1 N 17/00	C 0 8 L 101/00	
// A 6 1 K 7/00	G 0 1 N 17/00	
	A 6 1 K 7/00	C
	A 6 1 K 7/00	D

Fターム(参考) 4C083 AC311 AD531

4H025 AA20 AA84 BA01 BA04

4J002 AA011 AA021 EJ067 EL066 EL096 FD036 FD037