

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6027749号
(P6027749)

(45) 発行日 平成28年11月16日(2016.11.16)

(24) 登録日 平成28年10月21日(2016.10.21)

| | | | |
|---------------|-----------|------------|-----|
| (51) Int. Cl. | | F I | |
| C09K 15/08 | (2006.01) | C09K 15/08 | |
| A23D 9/00 | (2006.01) | A23D 9/00 | |
| A23D 7/00 | (2006.01) | A23D 7/00 | 500 |

請求項の数 11 (全 14 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2012-23774 (P2012-23774) | (73) 特許権者 | 591011410 小川香料株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目1番11号 |
| (22) 出願日 | 平成24年2月7日(2012.2.7) | (74) 代理人 | 100127926 弁理士 結田 純次 |
| (65) 公開番号 | 特開2013-159730 (P2013-159730A) | (74) 代理人 | 100140132 弁理士 竹林 則幸 |
| (43) 公開日 | 平成25年8月19日(2013.8.19) | (74) 代理人 | 100106769 弁理士 新井 信輔 |
| 審査請求日 | 平成27年1月13日(2015.1.13) | (72) 発明者 | 佐々木 篤志 千葉県浦安市千鳥15番地7 小川香料株式会社舞浜研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 高林 禎 千葉県浦安市千鳥15番地7 小川香料株式会社舞浜研究所内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油溶性酸化防止剤及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水相成分として天然物由来の水溶性の抗酸化成分であるカテキン類とHLBが14~16であるポリグリセリン脂肪酸エステルと水、油相成分として炭素数が6~12である脂肪酸トリグリセライドとポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを含有した乳化物であって、カテキン類の乳化物粒子の平均粒子径が40~120nmである、油脂中に透明に分散可能な油溶性酸化防止剤。

【請求項2】

水相成分はカテキン類100質量部に対して、HLBが14~16であるポリグリセリン脂肪酸エステル10~80質量部及び水60~360質量部からなり、油相成分は炭素数が6~12である脂肪酸トリグリセライド100質量部に対して、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル25~34,000質量部からなる、請求項1に記載の油溶性酸化防止剤。

【請求項3】

さらに天然物由来の抽出トコフェロールが油相成分に含まれる請求項1又は2に記載の油溶性酸化防止剤。

【請求項4】

天然物由来の抽出トコフェロールの配合量が、炭素数が6~12である脂肪酸トリグリセライド100質量部に対して0.2~53,000質量部である、請求項3に記載の油溶性酸化防止剤。

【請求項 5】

天然物由来の水溶性の抗酸化成分が、緑茶由来のカテキン類である請求項 1 ~ 4 のいずれかの項に記載の油溶性酸化防止剤。

【請求項 6】

H L B が 1 4 ~ 1 6 であるポリグリセリン脂肪酸エステルが、デカグリセリンモノカプリレート、デカグリセリンモノカプレート、デカグリセリンモノラウレート、デカグリセリンモノミリストート及びデカグリセリンモノオレートからなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 5 のいずれかの項に記載の油溶性酸化防止剤。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかの項に記載の油溶性酸化防止剤を含む食用油脂又は油脂含有食品。

10

【請求項 8】

緑茶由来のカテキン類、水及び H L B が 1 4 ~ 1 6 であるポリグリセリン脂肪酸エステルを混合して水相部を得る工程、

ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル及び炭素数が 6 ~ 1 2 である脂肪酸トリグリセライドを混合して油相部を得る工程、及び、

前記水相部 1 0 0 質量部に対して前記油相部を 1 0 0 ~ 5 0 0 質量部を添加し乳化することを特徴とする、茶カテキン類を含有する油溶性酸化防止剤の製造方法。

【請求項 9】

水相部がカテキン類 1 0 0 質量部に対して、H L B が 1 4 ~ 1 6 であるポリグリセリン脂肪酸エステル 1 0 ~ 8 0 質量部及び水 6 0 ~ 3 6 0 質量部を混合して調製され、及び、油相部が炭素数が 6 ~ 1 2 である脂肪酸トリグリセライド 1 0 0 質量部に対して、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル 2 5 ~ 3 4 , 0 0 0 質量部を混合して調製される、請求項 8 に記載の油溶性酸化防止剤の製造方法。

20

【請求項 1 0】

油相部を得る工程において、さらに天然物由来の抽出トコフェロールを混合する、請求項 8 又は 9 に記載の油溶性酸化防止剤の製造方法。

【請求項 1 1】

天然物由来の抽出トコフェロールの配合量が、炭素数が 6 ~ 1 2 である脂肪酸トリグリセライド 1 0 0 質量部に対して 0 . 2 ~ 5 3 , 0 0 0 質量部である、請求項 1 0 に記載の油溶性酸化防止剤の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、天然物由来の水溶性の抗酸化成分、特に緑茶由来のカテキン類を含有する油溶性酸化防止剤及びその製造方法に関する。

更に詳しくは、緑茶由来のカテキン類、水及び親水性乳化剤を含有する水相部と、中鎖脂肪酸トリグリセライド及び親油性乳化剤を含有する油相部とを混合して得られる食用油脂又は油脂含有食品用の油溶性酸化防止剤、並びにその製造方法に関する。

【背景技術】

40

【0 0 0 2】

酸化防止剤は、食品の酸化による変敗を防止する目的で使用される食品添加物である。化学合成品として、エチレンジアミン四酢酸カルシウム二ナトリウムやエリソルビン酸、dl - トコフェロール、没食子酸プロピルなどが使用されている。

また、天然品として、胡麻抽出物、茶カテキン、抽出トコフェロール（大豆、小麦胚芽油、なたね油等の植物油由来）、ローズマリー抽出物、ヌルデから抽出する没食子酸、米ぬかから抽出するオリザノール、ユーカリの葉から抽出するシネオールや単糖 - アミノ酸複合物（メラノイジン）などが使用されている。

【0 0 0 3】

最近の消費者の自然食ブームや天然品志向と相まって、天然物由来の酸化防止剤が注目

50

されており、特に古来より日常的に頻繁に摂取し安全性が確認されている緑茶由来のカテキン類が注目されている。

しかしながら、カテキン類は水溶性で油脂に不溶であること、さらにそれ自体強い苦味や渋味を有するため添加対象の食品本来の呈味を損なう可能性があることから使用が制限されていた。

【0004】

こうした問題点を解決し、酸化防止剤としての適用範囲や利用価値を高めるため種々の技術が提案されている。

特許文献1には、油脂に不溶であるため使用が制限されていたカテキン類を油脂中に均一に可溶化することができる油溶性抗酸化剤組成物として、(A)カテキン類1~40重量部、(B)水または/およびアルコール1~40重量部、(C)HLBが6~14の乳化剤1~35重量部、(D)ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル5~70重量部、並びに(E)酵素分解レシチン0.5~30重量部を含む組成物であって、前記(A)、(B)、および(C)成分を含む水相部が、前記(D)成分中に可溶化状態で分散していることを特徴とする抗酸化剤組成物、が提案されている。

10

【0005】

また、特許文献2には、非重合体カテキン類由来の苦味及び渋味が低減された乳化飲料組成物を提供することを目的として、(A)非重合体カテキン類0.03~0.6質量%、(B)液体油脂、(C)乳化剤を含有する乳化飲料組成物が開示されている。

【0006】

また、特許文献3には、ポリフェノール類を長期間安定に保ち、且つ呈味性、生体吸収性の優れた水系分散可能なポリフェノール類製剤を提供するため、ポリフェノール類を、多価アルコール脂肪酸エステルを含有する油脂中で微細化する第1工程と、第1工程で得られた該微細化されたポリフェノール類を含有する油脂を、多価アルコール脂肪酸エステルの存在下で水中油滴型に乳化する第2工程により得られるポリフェノール類製剤が提案されている。

20

【0007】

さらに、特許文献4には、カテキン等を含むと共に凝集等の発生がない乳化安定性に優れたエマルジョン含有組成物を提供することを目的として、(1)油溶性成分及び脂肪酸の炭素数が18未満であるシヨ糖脂肪酸エステルを含む乳化剤で形成された水中油型のエマルジョン粒子と、(2)カテキン類とを含み、pHが2.5~6.5であるエマルジョン含有組成物、が提案されている。

30

【0008】

しかしながら、油脂中へカテキン類を溶解させるという目的についてはある程度達成するものの、カテキン由来の苦味を低減し、油脂への高溶解性及び抗酸化力の条件を全て満たす実用的な技術は未だ提供されていない。

例えば、特許文献1の発明では、酵素分解レシチン、HLBが6~14の乳化剤、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸の3種の異なる乳化剤を併用することでカテキン類の油脂への可溶化を図っている。この発明では、透明化のために酵素分解レシチンが必須であるが、酵素分解レシチンを可溶化させるためには、混合物を加熱しながら混合する必要があり、その結果、乳化工程でせっかくのカテキンの抗酸化力を減少させるおそれがある。

40

【0009】

食用油脂又は油脂含有食品に酸化防止剤を添加した場合に、製品の商品価値や良好な外観を維持するため、白濁させることなく食品中に微細且つ均一に分散して透明であることが食品用の酸化防止剤に要求される。

そこで、本発明者は、酵素分解レシチンを使わなくても、カテキン類を油脂に透明に可溶化させる方法を検討した。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

50

【特許文献1】特開平6 - 279758号公報

【特許文献2】特開2009 - 106187号公報

【特許文献3】特開2001 - 316259号公報

【特許文献4】特開2008 - 280256号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の課題は、油脂に不溶な天然物由来の水溶性の抗酸化成分、特に緑茶由来のカテキン類を油脂に透明に均一分散でき、しかもカテキン特有の苦味渋味を呈することがなく、さらに抗酸化効果に優れた酸化防止剤、並びにその製造方法を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、水溶性のカテキン類を油脂に透明に分散させるために、カテキン類乳化物の粒子径を小さくすることに着目し、また、水相部の調製に用いる親水性に優れた乳化剤と、油相部の調製に用いる親油性に優れた乳化剤の種類の組み合わせを鋭意検討した。

その結果、乳化力を高めるためレシチンを使わなくても、油脂中に平均粒子径が120nm以下の微粒子状態で存在させる事ができ、油脂中に透明に分散することのできる知見を得た。さらに、微粒子状態で分散することで、抗酸化能は維持しつつも、カテキンの苦味が減少することが判明した。

こうした知見に基づき、本発明者は油溶性酸化防止剤を完成した。

20

【0013】

すなわち、本発明は以下の通りである。

[1]天然物由来の水溶性の抗酸化成分を含有し、油脂中に透明に分散可能な平均粒子径が40~120nmの油溶性酸化防止剤；

[2]天然物由来の水溶性の抗酸化成分とHLBが14~16であるポリグリセリン脂肪酸エステルと水を混合して得られる水相部に、中鎖脂肪酸トリグリセライドとポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルとを混合して得られる油相部を添加し乳化することによって得られることを特徴とする上記油溶性酸化防止剤；

[3]さらに天然物由来の抽出トコフェロールを油相部に配合した上記の油溶性酸化防止剤；

30

【0014】

[4]天然物由来の抗酸化成分が、緑茶由来のカテキン類である上記の油溶性酸化防止剤；

[5]HLBが14~16であるポリグリセリン脂肪酸エステルが、デカグリセリンモノカプリレート、デカグリセリンモノカプレート、デカグリセリンモノラウレート、デカグリセリンモノミリストート及びデカグリセリンモノオレートからなる群より選ばれた少なくとも1種である上記の油溶性酸化防止剤；

【0015】

[6]上記の記載の油溶性酸化防止剤を添加した食用油脂又は油脂含有食品；

[7]緑茶由来のカテキン類、水及びHLBが14~16であるポリグリセリン脂肪酸エステルを混合して水相部を得る工程、

40

ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル、中鎖脂肪酸トリグリセライド及び場合によって天然物由来の抽出トコフェロールを混合して油相部を得る工程、及び、

前記水相部100質量部に対して前記油相部を100~500質量部を添加し乳化することを特徴とする、茶カテキン類を含有する油溶性酸化防止剤の製造方法。

【発明の効果】

【0016】

カテキン類を高濃度に含有する茶抽出物を使用しても製品に苦味を与えることが無く、また食用油脂や油脂含有食品中に微細な粒子で均一に分散するため製品の透明性を維持でき、さらに抗酸化力に優れた油溶性酸化防止剤を提供できる。

50

【発明を実施するための形態】**【0017】**

以下に、本発明を実施の形態に即して詳細に説明する。

〔1〕油溶性酸化防止剤**(1) 油溶性酸化防止剤の有効成分**

本発明の酸化防止剤の有効成分は、天然物由来の水溶性の抗酸化成分であり、例えばビタミンC、グルタチオン、ポリフェノールやカテキン類を挙げることができる。

中でも、緑茶由来のカテキン類が好適である。カテキン類としては、具体的にはカテキン(3,3',4',5,7-ペンタヒドロキシフラバン)、エピカテキン、エピガロカテキン、ガロカテキン、エピガロカテキンガラート及びエピカテキンガラート等を挙げることができるが、これらのカテキン類を豊富に含有する緑茶抽出物を用いることができる。

10

【0018】

ここでいう茶とは、ツバキ科茶の樹(*Camellia sinensis* var.)の芽、葉、茎であり、品種、産地を問わず使用することができ、また、生であっても、飲料用として前処理を施したものであってもよい。茶の前処理方法としては不発酵、半発酵、発酵があるが、カテキン含有量が高い点から、不発酵茶である緑茶(煎茶、玉露、かぶせ茶、番茶、玉緑茶、抹茶、ほうじ茶、釜炒り茶、てん茶等)が好ましい。

【0019】

緑茶抽出物は、好ましくは茶を水及び/又は水溶性有機溶媒により抽出して調製されるが、水溶性有機溶媒としてはメタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン等の溶媒が例示され、これらの1種又は2種以上の混合物を用いることができ、必要に応じて水溶液の形で使用される。抽出に用いる溶媒は人体への安全性と取扱性の観点から水又はエタノール、プロパノール、ブタノールのような炭素数2~4の脂肪族アルコールが望ましく、特に水又はエタノールあるいはこれらの混合物が最も望ましい。抽出に用いる溶媒の量は任意に選択できるが、一般には茶1質量部に対し10~200質量部が用いられ、好ましくは15~25質量部が用いられる。抽出の温度及び時間は任意に定めることができ、特に限定されるものではないが、10~100にて1分~2時間、好ましくは5分~1時間が適当である。

20

【0020】

得られた抽出液にはカテキン類が豊富に含まれ、不溶物を除去した後、濃縮してそのまま乳化物の原材料として使用できるが、さらに抽出液を合成吸着剤で精製処理を行うことができる。本発明で使用される合成吸着剤としては、その母体がスチレン系、例えばアンバーライト(登録商標)XAD-16(オルガノ株式会社製)、スチレン-ジビニルベンゼン系、例えばダイヤイオン(登録商標)HP-20(三菱化学株式会社製)、アクリル系、例えばダイヤイオンWK-10(三菱化学株式会社製)、メタクリル系、例えばダイヤイオンHP-2MG(三菱化学株式会社製)、アクリル酸エステル系、例えばアンバーライトXAD-7(オルガノ株式会社製)、アミド系、例えばアンバーライトXAD-11(オルガノ株式会社製)、デキストラン系、例えばセファデックス(登録商標)G-25(アマシャム ファルマシア バイオテク社製)、ポリビニル系、例えばダイヤイオンFP-11(三菱化学株式会社製)などが使用できる。また、本発明における合成吸着剤の処理方法は通常行われている方法で行えば良く、例えば、カラムに充填された合成吸着剤に茶類の抽出液を一定流量で送液する方法や、抽出釜に仕込んだ抽出液に合成吸着剤を投入し、一定時間攪拌後に合成吸着剤を分離する方法などがある。その方法に格別の制約はなく、目的により選択することができる。

30

40

【0021】

合成吸着剤による精製処理により、茶に由来する不要な香味成分が除去された抽出液はそのまま乳化処理することもできるが、さらにオクタデシルシリカ(ODS)カラムを使用した高速液体クロマトグラフィーなどにより、分画精製して用いることもできる。

【0022】

さらに茶抽出液を減圧蒸留濃縮、凍結濃縮或いは膜濃縮などの手段により濃縮物として

50

、又は凍結乾燥等により粉末化して使用することもできる。さらに、抽出物を下記のように製剤化したものであってもよい。一般的には水、エタノール、グリセリン、プロピレングリコール、トリエチルシトレート等の(混合)溶剤に適当な濃度で溶解させて(具体的には、水/エタノール、水/エタノール/グリセリン、水/グリセリン等の混合溶剤など)液剤とし、必要に応じてこれにデキストリン、シュークロース、ペクチン、キチン等を加え、さらにこれらを濃縮してペースト状の抽出エキスとすることもでき、また、液剤に賦形剤(デキストリン等)を添加し噴霧乾燥などによりパウダー状にすることも可能であり、用途に応じて種々の剤型を採用することができる。

【0023】

本発明では、上記のようにして製造された市販品(SYNTHITE INDUSTRIES LIMITED社製「TEA1030 GREEN TEA EXTRACT 70% CATECHINS(商品名)」)(カテキン類70%含有)をそのまま抗酸化成分として使用することができる。

10

なお、カテキン類と他の水溶性の抗酸化成分を適宜組み合わせ使用することができる。

【0024】

(2) 油溶性酸化防止剤の製造方法

カテキン類のような水溶性の天然物由来の抗酸化成分を、食用油脂又は油脂含有食品に適用するためには、乳化剤で処理して乳化物とすることが必要である。

本発明においては、食用油脂又は油脂含有食品中において、透明状態で均一に微細分散させるため親水性の乳化剤で水相部を調製し、別途親油性の乳化剤で調製した油相部に添加し乳化して油溶性酸化防止剤を製造する。

20

【0025】

(a) 水相部の調製

緑茶由来のカテキン類100質量部に対して、好ましくは蒸留水を60~360質量部(好ましくは100~200質量部)、及びHLBが14~16であるポリグリセリン脂肪酸エステル10~80質量部(好ましくは30~50質量部)を混合しミキサーにて十分に攪拌し、温度30~50で完全に溶解状態にして水相部を調製する。

【0026】

ポリグリセリン脂肪酸エステルは、グリセリン同士を脱水縮合して得られるポリグリセリンに脂肪酸をエステル結合したものである。

30

HLBが14~16であるポリグリセリン脂肪酸エステルは、好ましくはデカグリセリンモノカプリレート、デカグリセリンモノカプレート、デカグリセリンモノラウレート、デカグリセリンモノミリスレート及びデカグリセリンモノオレエートから選ばれる。これらは親水性の界面活性剤又は乳化剤として市販されているものを購入してそのまま使用することができる。

さらに水溶性を高め乳化を増強するためのシネルギストとして、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸やアスコルビン酸などを必要に応じて添加することができる。

【0027】

ここでHLBとは、親水親油バランス(Hydrophilic-Lipophilic Balance)であり、界面活性剤の持つ親水性と親油性の比率を相対的に数値化したものであり、HLB値の大きい界面活性剤は親水性が大きく、逆に小さいものは疎水性(親油性)が大きい。

40

非イオン性界面活性剤に対しては例えば次式が用いられる。

$$HLB = 7 + 11.7 \log(M_w / M_o)$$

[式中、 M_w は親水性基の部分分子量、 M_o は親油性基の部分分子量を表す]

【0028】

(b) 油相部の調製

中鎖脂肪酸トリグリセライド100質量部に対して、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル25~34,000質量部(好ましくは50~250質量部)、及び必要に応じて抗酸化力を高めるため天然物由来の抽出トコフェロール0.2~53,000質量部(好ましくは10~110質量部)を混合してミキサーにて十分に攪拌し、油相部を調製す

50

る。

【0029】

中鎖脂肪酸トリグリセライドは、炭素数が6～12の脂肪酸（カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸）のトリグリセライドを使用することが好ましく、市販品を適宜購入して使用することができる。

【0030】

ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルは、PGPRとも呼ばれ、グリセリンを2～10モル重合したポリグリセリンとリシノレイン酸を3～5モル縮合した縮合リシノレイン酸が結合した、親油性が強い乳化剤である。高粘稠性の液体で、水には溶けず油脂に溶けるため、上記中鎖脂肪酸トリグリセライドを使用する。

10

【0031】

天然物由来の抽出トコフェロールは、大豆油、小麦胚芽油、なたね油等の植物油を精製するときに副産物として得られるトコフェロールであり、合成品のdl- α -トコフェロールと酸化防止効果は同等である。抽出トコフェロールは、抗酸化力を高める必要に応じて適宜配合する。

さらに、抽出トコフェロールと他の親油性抗酸化成分を適宜組み合わせ使用することができる。

【0032】

(c) 乳化

前記水相部100質量部に対して前記油相部を100～500質量部（好ましくは100～300質量部）を添加し乳化して、本発明の油性酸化防止剤が得られる。

20

乳化は、ホモミキサーを用い、4,000～14,000rpm、20～40分間攪拌することが好ましい。

【0033】

本発明の油性酸化防止剤に対して、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、他の酸化防止剤、食塩、香料、糖類、着色料、乳化剤、保存料、調味料、甘味料、発色剤、pH調整剤などの添加剤を配合してもよい。

また、本発明の油性酸化防止剤の形態は、特に限定されるものではなく、例えば、液状、粉状、カプセル状などを挙げることができる。

【0034】

(d) 油性酸化防止剤の性状

本発明の油性酸化防止剤は40～120nmの平均粒子径を有しており、油脂中に添加した場合に白濁せずに添加対象の油脂食品等の透明性を保持することができる。

30

なお、本願では、動的光散乱法と光子相関法によって平均粒子径を求める。動的光散乱法はブラウン運動中の粒子に、レーザー光を粒子群に当てその散乱光を光電子増倍管(PMT)で検出することにより測定する。光子相関法では、この散乱光強度の時間的な揺らぎ（散乱光の光子数の揺らぎ）を測定する。つまり、拡散する粒子のパターンが変化することから生じるランダムな強度の揺らぎを、正確な時間尺度で把握すること（自己相関関数）で、拡散係数を求め、アインシュタイン・ストークスの式により粒子径を導き出すのである。

40

【0035】

(3) 食用油脂又は油脂含有食品

本発明の油性酸化防止剤を使用する対象となる食用油脂は、脂肪油（常温で液体）と脂肪（常温で固体）である。

脂肪油としては、例えば、サラダ油、白絞油、コーン油、大豆油、胡麻油、菜種油（キャノーラ油）、こめ油、糠油、椿油、サフラワー油（ベニバナ油）、パーム核油、ヤシ油、綿実油、ひまわり油、荳油、オリーブオイル、ピーナッツオイル、アーモンドオイル、アボカドオイル、ヘーゼルナッツオイル、ウォルナッツオイル、グレープシードオイル、マスタードオイル、レタス油、魚油（鯨油、鮫油、肝油）が挙げられる。

【0036】

50

脂肪としては、カカオバター、パーム油、ラード（豚脂）、ヘット（牛脂）、鶏油、兔脂、羊脂、馬脂、シュマルツ、ショートニング、乳脂、バター、マーガリン、ギー、硬化油が挙げられる。

また、本発明の油溶性酸化防止剤を添加する対象の油脂含有食品としては、上記の食用油脂を含むマーガリンや菓子類（チョコレート、アイスクリーム等）や飲料が挙げられる。

【0037】

本発明の油溶性酸化防止剤の食用油脂又は油脂含有食品への添加量は、通常は食用油脂又は油脂含有食品中に0.01質量%～10質量%含有されるように用いられ、好ましくは0.03質量%～5質量%で用いられ、より好ましくは0.05質量%～3質量%で用いられる。

10

添加量が0.01質量%未満の場合は酸化防止効果が十分でない場合があり、添加量が10質量%を超えた場合はカテキン類の苦味や渋味が浮き出る可能性がある。

【0038】

本発明の油溶性酸化防止剤の食品への添加時期は、食用油脂又は油脂含有食品の製造工程前に使用したり、製造中に使用したり、あるいは製造後の製品に使用したりするなどいずれでもよく、特に限定されるものではない。

【実施例】

【0039】

次に実施例を示して本発明をさらに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。

20

〔製造例1〕（油溶性酸化防止剤の製造）

（1）水相部

緑茶抽出物粉末（SYNTHITE INDUSTRIES LIMITED社製「TEA1030 GREEN TEA EXTRACT 70% CATECHINS(商品名)」カテキン類70%含有）14g、蒸留水16g及びデカグリセリンモノラウレート（阪本薬品工業株式会社製「SYグリスターML750(商品名)」）4gをミキサーで十分に攪拌し、40℃で完全に溶解状態にして水相部を調製した。

【0040】

（2）油相部

ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル（太陽化学株式会社製「サンソフトNo.818R(商品名)」）26g、中鎖脂肪酸トリグリセライド（P.T.Musium Mas社製「MMエステルE7000(商品名)」）26g及び大豆由来トコフェロール（エーザイフード・ケミカル株式会社製「イーミックス70L(商品名)」）14gを添加して十分に攪拌均一化して油相部を調製した。

30

【0041】

（3）水相部と油相部の混合

上記水相部に油相部を添加して混合し、ホモミキサー（プライミクス株式会社製「TKロボミクス」）で12,000rpm、30分間乳化し、油溶性酸化防止剤を製造した。

得られた油溶性酸化防止剤に含まれる成分とその量を表1に示す。なお、比較のため引用文献1の抗酸化剤組成物を記載した。

40

【0042】

【表 1】

表 1 : 製造例 1

| 成分 | 製造例 1 の油性酸化防止剤 | 引用文献 1 の抗酸化剤組成物 (請求項 1) |
|----------------------|----------------|-------------------------|
| カテキン類 (緑茶抽出物) | 9.8 (14) | 1~40 |
| 蒸留水 | 16 | 1~40 |
| 水相部の乳化剤 [乳化剤のHLB] | [14.8] 4 | [6~14] 1~35 |
| ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル | 26 | 5~70 |
| 酵素分解レシチン | — | 0.5~30 |
| 抽出トコフェロール | 14 | — |
| 中鎖脂肪酸トリグリセライド | 26 | — |
| 原材料合計 | 100 | 100 |

10

【0043】

〔試験例 1〕 (平均粒子径と透明性の測定)

20

製造例 1 の油性酸化防止剤を中鎖脂肪酸トリグリセライドに 2% になるように添加し、室温で、ゆっくり攪拌した。

コントロールとなる無添加品には、油性酸化防止剤の代わりに中鎖脂肪酸トリグリセライドを 2% になるように添加した。

また、60~230nm の平均粒子径の油性酸化防止剤は、水相部と油相部を混合し乳化する際のミキサーの回転数を変えることで、それぞれの平均粒子径となるように乳化状態を作った。

粒径測定計 (大塚電子株式会社製「ELS-Z2」) を用いて平均粒子径を測定した。

表 2 に示すように、平均粒子径が 60nm と 120nm で透明を呈することが判明した。

30

【0044】

〔試験例 2〕 (官能評価)

製造例 1 の油性酸化防止剤をコーン油に 10% になるように添加し、室温で、ゆっくり攪拌した。

コントロールとなる無添加品には、油性酸化防止剤の代わりに中鎖脂肪酸トリグリセライドを 10% になるように添加した。

また、60~230nm の平均粒子径の油性酸化防止剤は、水相部と油相部を混合し乳化する際のミキサーの回転数を変えることで、それぞれの平均粒子径となるように乳化状態を作った。

コーン油の味覚に関する官能評価は、熟練した 6 名のパネラーが行った。6 人が合議しその結果、以下の通り評価した。結果を表 2 に示す。

40

評価尺度 : 渋みを感じられない。
: わずかに渋みを感じられる
x : 渋みを感じる。

【0045】

〔試験例 3〕 (吸光度の測定)

製造例 1 の油性酸化防止剤をコーン油に 0.05% になるように添加し、室温で、ゆっくり攪拌した。コントロールとなる無添加品には、油性酸化防止剤の代わりに中鎖脂肪酸トリグリセライドを 0.05% になるように添加した。

また、60~230nm の平均粒子径の油性酸化防止剤は、水相部と油相部を混合し

50

乳化する際のミキサーの回転数を変えることで、それぞれの平均粒子径となるように乳化状態を作った。

それを、分光光度計（日本分光株式会社製「V-560」）で660nmの濁度を測定した。結果を表2に示す。

【0046】

660nmの吸光度では、バックグラウンドの黄色や褐色等の液色の影響があるので、バックグラウンドが黄色の場合は、660nmの吸光度が0.04以下で透明を呈し、バックグラウンドが褐色の場合は、660nmの吸光度が0.14以下で透明を呈する。

【0047】

〔試験例4〕（抗酸化力の測定）

製造例1の油性酸化防止剤をコーン油に0.05%になるように添加し、室温で、ゆっくり攪拌した。

コントロールとなる無添加品には、油性酸化防止剤の代わりに中鎖脂肪酸トリグリセライドを0.05%になるように添加した。

また、60～230nmの平均粒子径の油性酸化防止剤は、水相部と油相部を混合し乳化する際のミキサーの回転数を変えることで、それぞれの平均粒子径となるように乳化状態を作った。

それらを、自動油脂安定性試験装置（柴田科学器械工業株式会社製「ランシマットE679型」）で、抗酸化力価を測定した。結果を表2に示す。

【0048】

抗酸化力価は、コントロールである油性酸化防止剤無添加品から酸化による揮発成分分解物が検出される時間を100としたときの、各サンプルの油脂の酸化による揮発成分分解物の検出時間を表している。したがって、数字が大きくなれば、酸化が抑制されていることを意味している。

【0049】

【表2】

表2：試験例1～4の結果

| 平均粒子径 (nm) | 回転数 (rpm) | 外観 | 渋味 | 660nmでの吸光度 | 抗酸化力価 |
|---------------|-----------|------------|----|------------|-------|
| (コントロール) — | | 黄色で透明 | ○ | 0 | 100 |
| 60 | 12000 | 黄色で透明 | ○ | 0.002 | 135 |
| 120 | 4000 | 黄色で透明 | △ | 0.01 | 128 |
| 180 | 2000 | 黄色で僅かに濁りあり | × | 0.04 | 141 |
| 230 | 200 | 黄色でやや濁りあり | × | 0.07 | 140 |

【0050】

〔製造例A1～A6〕（水相部の乳化剤の検討）

水相部に使用する親水性乳化剤のポリグリセリン脂肪酸エステルについて、炭素鎖長とHLBが異なるa1～a6を使用して油性酸化防止剤A1～A6を製造し、油相部に使用する親油性乳化剤ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル（b1）との組み合わせの適否を検討した。

【0051】

（1）油性酸化防止剤の製造

緑茶抽出物粉末（SYNTHITE INDUSTRIES LIMITED社製「TEA1030 GREEN TEA EXTRACT 70% CATECHINS(商品名)」カテキン類70%含有）14g、蒸留水16g及び各種親水性乳化剤4gをミキサーで十分に攪拌し、40℃で完全に溶解して水相部を調製した。

ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル（太陽化学株式会社製「サンソフトNo.

818R(商品名) 26g、中鎖脂肪酸トリグリセライド(P.T.Musium Mas社製「MEMエステルE7000(商品名) 26g及び大豆由来トコフェロール(エーザイフード・ケミカル株式会社製「イーミックス70L(商品名) 14gを添加して十分に攪拌均一化して油相部を調製した。

先に調製した水相部に油相部を添加して混合し、ホモミキサー(プライミクス株式会社製「TKロボミクス」)で12,000rpm、30分間乳化して、油溶性抗酸化剤組成物を得た。

【0052】

(2) 評価方法と評価結果

安定に乳化されているかを、虐待条件(50℃、3日間保存)で保管後、目視で乳化状態を判断した。結果を表3に示す。印は均一な乳化状態を表し、×印は乳化されていない状態を表す。

また、粒径測定計(大塚電子株式会社製「ELS-Z2」)を用いて平均粒子径を測定した。

表3の結果から、HLBが14~16(a2)~(a6)のポリグリセリン脂肪酸エステルとポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル(b1)との組み合わせが適していることが明らかとなった。

【0053】

【表3】

表3：製造例A1~A6

| 油溶性酸化防止剤 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 |
|------------|------|----|------|----|------|----|
| 親水性乳化剤 | a1 | a2 | a3 | a4 | a5 | a6 |
| 炭素鎖長 | 18 | 18 | 12 | 10 | 14 | 8 |
| HLB | 13.4 | 14 | 14.8 | 15 | 15.5 | 16 |
| 親油性乳化剤 | b1 | b1 | b1 | b1 | b1 | b1 |
| 平均粒子径 (nm) | 測定不可 | 47 | 60 | 49 | 51 | 51 |
| 乳化状態の評価結果 | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

a1：デカグリセリンモノステアレート(阪本薬品工業(株)製「SYグリスターMSW-7S」)

a2：デカグリセリンモノオレレート(理研ビタミン(株)製「ポエムJ-0381V」)

a3：デカグリセリンモノラウレート(阪本薬品工業(株)製「SYグリスターML-750」)

a4：デカグリセリンモノカプレート(阪本薬品工業(株)製「SYグリスターMD-750」)

a5：デカグリセリンモノミリステート(阪本薬品工業(株)製「SYグリスターMM-750」)

a6：デカグリセリンモノカプリレート(阪本薬品工業(株)製「SYグリスターMCA-750」)

b1：ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル(太陽化学(株)製「サンソフトNo. 818R」)

【0054】

〔製造例B1~B4〕(油相部の乳化剤の検討)

油相部に使用する親油性乳化剤について、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル(b1)の他に市販の各種親油性乳化剤の中でHLB値の小さなものを選んで(b2~b4)を使用して油溶性酸化防止剤B1~B4を製造し、水相部に使用する親水性乳化剤デカグリセリンモノラウレート(阪本薬品工業株式会社製「SYグリスターML-750(商品名) 14g(a3)との組み合わせの適否を検討した。

【0055】

(1) 油溶性酸化防止剤の製造

緑茶抽出物粉末(SYNTHITE INDUSTRIES LIMITED社製「TEA1030 GREEN TEA EXTRACT 70% CATECHINS(商品名) カテキン類70%含有) 14g、蒸留水16g及びデカグリセリンモ

ノラウレート（阪本薬品工業株式会社製「SYグリスター-ML-750（商品名）」、炭素鎖長が12、HLBが14.8）4gをミキサーで十分に攪拌し、40℃で完全に溶解して水相部を調製した。

中鎖脂肪酸トリグリセライド（P.T.Musium Mas社製「MMエステルE7000（商品名）」）26g及び大豆由来トコフェロール（エーザイフード・ケミカル株式会社製「イーミックス70L（商品名）」）14gに各種親油性乳化剤26gを添加して十分に攪拌均一化して油相部を調製した。

先に調製した水相部に油相部を添加して混合し、ホモミキサー（プライミクス株式会社製「TK口ボミクス」）で12,000rpm、30分間乳化して、油性酸化防止剤組成物を得た。

【0056】

（2）評価方法および評価結果

安定に乳化されているかを、虐待条件（50℃、3日間保存）で保管後、目視で乳化状態を判断した。結果を表4に示す。○印は透明で均一な乳化状態を表し、×印は乳化されていない状態を表す。

また、試験例3と同様にして油性酸化防止剤の平均粒子径を測定した。

表4の結果から、親油性乳化剤としてポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル（b1）との組み合わせが適していることが明らかとなった。

【0057】

【表4】

表4：製造例B1～B4

| 油性酸化防止剤 | B1 | B2 | B3 | B4 |
|------------|----|------|------|-----------------|
| 親水性乳化剤 | a3 | a3 | a3 | a3 |
| 親油性乳化剤 | b1 | b2 | b3 | b4 |
| 炭素鎖長 | 18 | 18 | 18 | 20(10%)、22(85%) |
| HLB | — | 2.6 | 3 | 2.3 |
| 平均粒子径 (nm) | 60 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 |
| 乳化状態の評価結果 | ○ | × | × | × |

a3：デカグリセリンモノラウレート（阪本薬品工業(株)製「SYグリスター-ML-750」）

b1：ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル（太陽化学(株)製「サンソフトNo.818R」）

b2：テトラグリセリンペンタステアレート（阪本薬品工業(株)製「SYグリスター-PS-3S」）

b3：テトラグリセリンペンタオレエート（阪本薬品工業(株)製「SYグリスター-PO-3S」）

b4：デカグリセリンドデカベヘネート（阪本薬品工業(株)製「SYグリスター-DDB-750」）

【0058】

〔製造例2～6〕（緑茶抽出物および乳化剤の配合量の検討）

製造例1において、各原材料の添加量を変えた以外は同様の方法で油性酸化防止剤を製造した。

【0059】

各原材料の添加量、得られた油性酸化防止剤の平均粒子径、製造直後及び50℃で3日間保存後の乳化状態の評価結果を表5に示す。なお、○印は透明で均一な乳化状態を表し、×印は乳化されていない状態を表す。

表5の結果から、油性酸化防止剤中に緑茶抽出物は7～18%（カテキン濃度として5～13%）、デカグリセリンモノラウレートは2～5%、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルは13～34%になるように添加されていることが乳化の安定性に適していることが明らかになった。

【 0 0 6 0 】

【 表 5 】

表 5 : 製造例 2 ~ 6

| | 製造例 2 | 製造例 3 | 製造例 4 | 製造例 5 | 製造例 6 |
|----------------------|---------------------|------------|---------------------|---------------------|-------|
| 原材料 (添加量単位 : g) | | | | | |
| 緑茶抽出物 (g) | 14 | 0.8 | 7 | 18.2 | 23.1 |
| 水 (g) | 16 | 0.7 | 8 | 20.8 | 26.4 |
| デカグリセリンモノラウレート | 4 | 0.2 | 2 | 5.2 | 6.6 |
| ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル | 26 | 1.3 | 13 | 33.8 | 42.9 |
| 中鎖脂肪酸トリグリセライド | 40 | 9.7 | 70 | 22 | 1 |
| 原材料合計 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 平均粒子径 (nm) | 47 | 253 | 101 | 54 | 測定不可 |
| 製造直後の乳化状態 | 褐色～濃褐色の乳化液 (透明系) | 褐色～濃褐色の乳化液 | 褐色～濃褐色の乳化液 (透明系) | 褐色～濃褐色の乳化液 (透明系) | ゲル状 |
| 50℃で3日間保存した後の乳化状態 | ○ | × | ○ | ○ | × |

10

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 1 】

油脂に不溶な天然物由来の水溶性の抗酸化成分、特に緑茶由来のカテキン類を食用油脂や油脂含有食品中に透明に均一に分散でき、しかもカテキン特有に苦味渋味を呈することがなく、さらに抗酸化効果に優れた油溶性酸化防止剤、並びにその製造方法を提供できる。

20

フロントページの続き

(72)発明者 飯降 康行

千葉県浦安市千鳥15番地7 小川香料株式会社舞浜研究所内

審査官 吉岡 沙織

(56)参考文献 特開2011-241177(JP,A)
特開2008-280256(JP,A)
特開平02-111426(JP,A)
特開2001-131572(JP,A)
特開2008-163202(JP,A)
特開2011-132406(JP,A)
特開2010-155799(JP,A)
特開平06-279758(JP,A)
特開平07-227227(JP,A)
特開2001-309764(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 15/

A23L 3/34

A61K 9/, 47/

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

CAplus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS/WPIDS/FSTA/FRO
STI(STN)