

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4301166号
(P4301166)

(45) 発行日 平成21年7月22日 (2009. 7. 22)

(24) 登録日 平成21年5月1日 (2009. 5. 1)

(51) Int. Cl.	F 1
C 0 9 K 15/34 (2006. 01)	C O 9 K 15/34
A 2 3 L 3/3472 (2006. 01)	A 2 3 L 3/3472

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-522779 (P2004-522779)	(73) 特許権者	000236768
(86) (22) 出願日	平成15年7月22日 (2003. 7. 22)		不二製油株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2003/009283		大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目1番5号
(87) 国際公開番号	W02004/009731	(72) 発明者	中村 彰宏
(87) 国際公開日	平成16年1月29日 (2004. 1. 29)		茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地
審査請求日	平成18年6月30日 (2006. 6. 30)		不二製油株式会社 つくば研究開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願2002-213915 (P2002-213915)	(72) 発明者	吉田 隆治
(32) 優先日	平成14年7月23日 (2002. 7. 23)		茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		不二製油株式会社 つくば研究開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗酸化剤及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

大豆種子原料より、弱酸性下、100℃を越える高温下で熱水抽出して得られる熱水抽出物より、低分子画分を分離することを特徴とする抗酸化剤の製造方法。

【請求項 2】

請求の範囲 1 において、低分子画分の分子量が3万以下である抗酸化剤の製造方法。

【請求項 3】

熱水抽出物よりの低分子画分の分離を、含水の親水性有機溶媒を用いて、高分子画分は沈殿させ、低分子画分は含水親水性有機溶媒に溶解させることにより行う請求の範囲 1 または 2 のいずれかに記載の抗酸化剤の製造方法。

【請求項 4】

含水の親水性有機溶媒の濃度が30%以上である請求の範囲 3 に記載の抗酸化剤の製造方法。

【請求項 5】

熱水抽出物よりの低分子画分の分離を、限外濾過膜による膜分離により行う請求の範囲 1 乃至 2 のいずれかに記載の抗酸化剤の製造方法。

【請求項 6】

大豆種子原料より、弱酸性下、100℃を越える高温下で熱水抽出して得られる熱水抽出物の分子量が3万以下の画分を有効成分とする抗酸化剤。

【請求項 7】

請求の範囲 6 において、分子量が 3 万以下の画分が糖質と蛋白質との組成よりなる画分である抗酸化剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、食品等の酸化防止に有益な大豆由来の天然抗酸化物質及びその製造方法に関し、特に大豆種子原料よりの熱水抽出物中の抗酸化能の主成分である低分子画分を分離して得られる抗酸化剤およびその製造方法に関する。

【背景技術】

食品に用いられる抗酸化剤として、特に油脂の自動酸化を抑止する抗酸化剤として、従来より天然由来のものとしてトコフェロールや L-アスコルビン酸が、合成物として BHA (ブチルヒドロキシアニソール)、BHT (ジブチルヒドロキシトルエン) 等が知られている。しかし近年、BHA、BHT などの化学合成品は消費者の化学合成品への不安意識もあり、食品への使用頻度は低くなっている。一方で天然の L-アスコルビン酸は熱やアルカリに弱く、トコフェロールは高価であるので使用に制限がある。

また天然由来で特に植物及び植物蛋白質由来の抗酸化性物質としては大豆粕の分解物 (特開平 6-287554 号公報)、大豆蛋白をペプシン分解して得られる特定のペプチド (特開平 9-157292 号公報)、大豆由来の蛋白分解物を魚類精巢成分と併用する (特開平 10-219244 号公報) 等が知られている。植物由来以外の蛋白性の抗酸化物質としては乳蛋白の一種であるラクトフェリン由来のペプチド及びその誘導体 (特開平 6-199687 号公報、特開平 8-176190 号公報) が知られている。しかしながら、これらの方法では、原料が高価なこととか、その収量が非常に少ないこと等の問題点があり、未だ実用レベルには至っていないのが現状である。

また、大豆のオカラ由来の水溶性抗酸化物質に関して、田村らが報告している (日本食品科学工学会誌 Vol. 46, No. 5, 303-310 (1990))。これらは、脱脂したオカラより沸騰水を用いて抽出した抗酸化ペプチドに関する報告であり、有効成分が分子量 800~1400 と非常に低分子であるため吸湿性が高く、製造工程が煩雑である上、収量が少ないため実用的ではない。またオカラ由来の抗酸化物として、大豆多糖類にも抗酸化力があることが言われている。(食品加工技術, Vol. 19, No. 4, 173-179 (1999)) しかし、これらオカラ由来の抗酸化物もその抗酸化力の程度が十分でなかったり、高コストであったりで、未だ実用化されてはいない。

【発明の開示】

本発明は、食品に用いても消費者に安心感のある、大豆中の抗酸化成分を効率的に取り出すことにより、天然の抗酸化剤を実用的に得る方法を提供することを課題とするものである。

本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、大豆種子原料より、弱酸性で 100℃を越える高温下で熱水抽出して得られる熱水抽出物が抗酸化性を有することを確認し、さらにこの熱水抽出物中の抗酸化物質がその分子量により抗酸化力に差異があること、詳しくは低分子画分に抗酸化力が集中していることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、大豆種子原料より、弱酸性下、100℃を越える高温下で熱水抽出して得られる熱水抽出物より低分子画分を分離することにより抗酸化剤を得る方法である。なおここにいう低分子画分は分子量が 3 万以下の画分であることが好ましい。

また、本発明は熱水抽出物よりの低分子画分を分離する具体的方法の例として、含水の親水性有機溶媒を用い、高分子画分は沈殿させ、低分子画分は含水の親水性有機溶媒に溶解させることにより分離を行うことによる抗酸化剤の製造方法であり、この場合親水性有機溶媒の好ましい濃度範囲は 30% 以上である。また本発明は低分子画分の分離を、限外濾過膜を用いた膜分離により行う抗酸化剤の製造方法である。

さらに本発明は大豆種子原料より、弱酸性下、100℃を越える高温下で熱水抽出して得られる熱水抽出物中の、低分子画分を有効成分とする抗酸化剤である。

【発明を実施するための最良の形態】

本発明の原料に用いる大豆種子原料はどのようなものでも利用可能であるが、豆腐、豆乳、或いは分離大豆蛋白を製造するときに副生するオカラを利用するのが好都合である。大豆の貯蔵蛋白質や油分が予め除去されているため加工に適し、副産物の有効利用が図れるからである。

これらの大豆原料を弱酸性の条件下、好ましくはpH 3.0からpH 7.0、より好ましくはpH 3.0から5.0の範囲において、100℃を超える高温、好ましくは150℃以下100℃を超える高温、より好ましくは130℃以下105℃以上の温度にて熱水抽出する。抽出は水の沸点を超え、蒸気圧が発生するため、耐圧の反応容器を用いるのが適している。熱水抽出の温度が100℃以下であると、水溶化物の歩留まりが極端に低く、実用的でない。また150℃を超えるような高温で抽出すると加水分解や重合等の副反

10

応も起こり、着色による抽出物の品質低下や、全体の抗酸化力の低下が起こりうる。熱水抽出物中の抗酸化性の発現は、主として分子量が3万以下の低分子側に起因する。この低分子画分を分離・濃縮する方法は、分子量として3万程度で分画出来る方法を選ぶことが必要で、含水の有機溶媒への溶解度が分子量によって異なることの利用、または分子量差で分けることの出来るフィルターの使用などが適している。

分画を行う一つの有力な方法は、含水の親水性有機溶媒で、高分子画分を沈殿させ、低分子画分は溶解し上澄液として分離する方法がある。このとき、親水性有機溶媒としてはアルコール類が好適に用いられ、中でもエタノール、イソプロパノールが適している。これらアルコール類への溶解性は、アルコール濃度により溶解する分子量範囲が異なる。本発明の低分子画分を効率良く分離するには、アルコール濃度として、30%以上、好ましくは30～80%が適している。濃度が濃いと有効成分も沈降してしまう可能性があり、濃度が薄いと高分子物が十分に沈降せず、低分子物との分離が不十分となる。なお、沈殿側である高分子画分は、水溶性大豆多糖類或いは水溶性大豆ヘミセルロースとして乳化や蛋白の分散安定化等有益な機能を有する成分が精製されて得られる。

20

親水性有機溶媒に溶解している抗酸化物質は溶解液を凍結乾燥或いは噴霧乾燥して粉末状として単離することが出来る。また、必要に応じて乾燥する前に、減圧蒸留により親水性有機溶媒を除去した後、電気透析、イオン交換樹脂処理により脱塩し、濃縮、凍結乾燥或いは噴霧乾燥することが出来る。尚、抽出時に添加する酸及びアルカリの種類には特に制限はなく、塩酸、硫酸、クエン酸、乳酸等の有機酸及びその塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等も使用することができる。

30

他にも、熱水抽出物より抗酸化性を発現する物質を分離する方法としては、分画分子量が3万前後の限外濾過膜、限外濾過膜の一種としてセラミックフィルターによる濾過も用いることができる。限外濾過膜としては、東芝セラミックス社製のセラミックフィルター（孔径500オングストローム）等が例示できる。膜の透過液を減圧濃縮した後、乾燥することによっても、同様の機能を有する抗酸化物質を得ることができる。

以上の様にして分離した抗酸化物質は基本的に糖質及び蛋白質よりなる。糖質について言えば、糖の含量は25～60%重量程度であり、代表的な構成糖としては、ガラクトース、アラビノース、ラムノース、フコース、キシロース、グルコース、及び、ガラクトロン酸を含有している。尚、全糖含量はフェノール硫酸法にて測定し、ウロン酸の測定はBlumenkrantz法、中性糖の測定はアルジトールアセテート化した後にGLC法にて分析した。

40

本発明の抗酸化剤中の蛋白質成分については、粗蛋白質として15～35重量%含まれている。また、その量はメルカプトエタノールを含むSDSポリアクリルアミドゲル電気泳動法（以下SDS-PAGE）による公知の分析方法により可能であり、標準分子量マーカーの移動度から各アミノ酸重合物の分子量を評価でき、デンストメーターによる定量も可能である。本発明の抗酸化剤に有効なアミノ酸重合物は、分子量約200～30,000の広範囲に分布している。

SDS-PAGE後にPath染色法により糖質を染色した場合、アミノ酸重合物と同じ質量に糖が存在することが確認できる。このように、本発明の抗酸化剤はポリペプチドと糖質を主成分とする。蛋白質と糖質の存在系でどのような相互作用が働いているかは明

50

確でない。

本発明の抗酸化剤に有効な成分のゲルろ過法による分子量評価は、以下の条件で行った。条件) カラム; 東ソー(株)製、G3000PWXL(7.6mm×30cm)溶出液; 1% SDS及び0.2M NaClを含む25mM 磷酸緩衝液(pH 7.0)を用い、流速1.0ml/分で溶出した。検出は220nmの吸光度を測定した。分析するサンプルを上記溶出液に0.5%濃度(0.1%メルカプトエタノールを含む)で溶解後、2分煮沸して完全に溶解させて分析に供した。尚、分子量既知の標準蛋白質の溶出時間をもとに、分子量評価を行った。本発明の抗酸化剤に有効な成分は、2,000~30,000が全ピークエリア面積の70%以上である。

本発明において抗酸化力の測定方法は以下の方法にて行った。過酸化脂質が分解されて生じるマロンジアルデヒド(MDA)が酸性下でTBAと反応して生じる赤色の呈色物質を定量するTBA法により脂肪の酸化を測定し、抗酸化力を調べた(Buege and Aust, Method in Enzymology, 52, 302-310(1978))。まず、乳化剤(0.5%β-カゼイン、または、2%Tween 20)を予め10mM 磷酸緩衝液(pH 7.0)に溶解し、乳化剤と油(リノール酸メチル)を19:1の比率で混合し、ホモゲナイザー(日音理科機器製作所製)で予備乳化(22,000rpm、3分)した後、超音波処理(2分)で本乳化して乳化物を得た。抗酸化能を有する物質を乳化物3mlに溶解し、アゾ化合物0.5μMまたは硫酸鉄0.5μMを添加後に激しくタッチミキサーで攪拌し、37℃恒温槽中で酸化反応を開始した。24時間後、48時間後に恒温槽から0.5mlずつ取り出した。MDA量の測定は、乳化物0.5mlに磷酸緩衝液0.5ml、TBA試薬(15gトリクロロ酢酸+0.375g TBA+25ml 1N HCl(水100ml中))と2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール60mg(エタノール3ml中)の混合物)2mlを添加し、95℃以上で15分間沸騰し、氷水で急冷後に上清を532nmにて測定した。

本発明の抗酸化剤は、上記の抗酸化物を含むものであれば、その形態等は、水溶液またはペースト状、粉末状態等のいずれであっても構わない。本発明の抗酸化剤を油脂の抗酸化に用いる場合、油脂に対する上記の抗酸化物質の使用割合は、乾燥抗酸化物質の量に換算して0.005~20重量%、好ましくは0.01~5重量%の範囲で使用されることが好ましい。0.005重量%未満では、抗酸化効果が小さく、20重量%を越えて配合しても添加量に見合う抗酸化効果が発揮されず不経済となる。また、予め本発明の抗酸化剤を油脂及び乳化剤とともに、O/W乳化物乃至W/O乳化物として添加することも可能である。本発明の抗酸化剤には、その他に蛋白質、糖質、油脂、或いは他の天然抗酸化物質を併用することは任意である。蛋白質としては例えば大豆蛋白、小麦蛋白、とうもろこし蛋白、米蛋白等の植物由来の蛋白質、乳蛋白、卵蛋白、魚肉蛋白、畜肉蛋白等の動物由来の蛋白質及びそのペプチドが例示される。糖質としては例えば単糖、二糖及びオリゴ糖、さらに糖アルコール、ペクチン、ヘミセルロース、セルロース等の多糖類、澱粉類とガム質及びそれらの部分分解物等の公知の糖質が例示される。油脂としては例えば大豆油、綿実油、ごま油、オリーブ油、パーム油、菜種油、ひまわり油等の植物由来の油脂及び乳脂、牛脂、豚脂、魚油等の動物由来の油脂の様な公知の油脂が例示される。乳化剤はいずれの物でも使用可能であるが、カゼイン、レシチン、リゾレシチン、蔗糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等が例示される。他の天然抗酸化物質としては例えばトコフェロール、L-アスコルビン酸及びその誘導体、β-カロチン、ごま種子由来のセサモリノールやセサミノール、茶カテキンに含まれるエピガロカテキンガレート、イソフラボンなどのポリフェノール類、サポニン等が例示される。これらの抗酸化物以外の他成分は単独又は2種以上を併用できる。以上述べたように本発明の抗酸化剤は油脂に抗酸化能を賦与することができるため、食品、化粧品、医療品等の分野において適用される。

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例示によって制限されるものではない。なお、例中の%は何れも重量基準を意味する。

[オカラからの抗酸化物質の調製1]

実施例 1 (抗酸化物質 A)

分離大豆蛋白製造工程において得られたオカラ 100 部 (水分 80%) に 2 倍量の水 (200 部) を加え、塩酸にて pH を 4.5 に調製し、120℃で 1.5 時間加熱抽出した。冷却後に、遠心分離し (10,000 G × 30 分)、上澄と沈澱部に分離した。こうして分離した沈澱部を更に等重量の水で水洗し、遠心分離した後、上澄を先の上澄と一緒にして東芝セラミックス社製のセラミックフィルター (孔径 500 オングストローム) を用いて限外濾過し、口液を減圧下で 10 倍濃縮した後凍結乾燥して抗酸化物質 A を得た。原料オカラの乾燥重量に対する収量は 5.6% であった。また、東ソー (株) 製の HPLC カラム (G3000PWX L (7.6 mm × 30 cm)) を用いて分子量を確認したところ、抗酸化物質 A の分子量分布は 2,000 - 28,000 の範囲であった。なお乾燥物は室内に放置して、潮解を起こすようなことはなかった。

10

実施例 2 (抗酸化物質 B)

抗酸化物質 A を調製する際に、固液分離後の上澄に最終イソプロパノール濃度が 70% になるように 99% イソプロパノールを加えた。生じた沈澱物を遠心分離 (10,000 G × 30 分) で除去し、減圧下でイソプロパノールを除去した後、凍結乾燥して抗酸化物質 B を得た。原料オカラの乾燥重量に対する収量は 6.3% であった。また、東ソー (株) 製の HPLC カラム (G3000PWX L (7.6 mm × 30 cm)) を用いて分子量を確認したところ、抗酸化物質 B の分子量 30,000 以下の範囲であった。

実施例 3 (抗酸化物質 C)

抗酸化物質 B を調製する際の最終イソプロパノール濃度が 60% である以外は全く同様にして、抗酸化物質 C を得た。原料オカラの乾燥重量に対する収量は 6.5% であった。また、HPLC で分子量を確認したところ 28,000 以下の範囲であった。

20

実施例 4 (抗酸化物質 D)

抗酸化物質 B を調製する際の最終イソプロパノール濃度が 50% である以外は全く同様にして、抗酸化物質 D を得た。原料オカラの乾燥重量に対する収量は 6.2% であった。また、HPLC で分子量を確認したところ、26,000 以下の範囲であった。

実施例 5 (抗酸化物質 E)

抗酸化物質 B を調製する際の最終イソプロパノール濃度が 40% である以外は全く同様にして、抗酸化物質 E を得た。原料オカラの乾燥重量に対する収量は 5.8% であった。また、HPLC で分子量分布を確認したところ、2,600 - 25,000 の範囲であった。

30

実施例 6 (抗酸化物質 F)

抗酸化物質 B を調製する際の最終イソプロパノール濃度が 35% である以外は全く同様にして、抗酸化物質 F を得た。原料オカラの乾燥重量に対する収量は 5.1% であった。また、HPLC で分子量分布を確認したところ、2,000 - 22,000 の範囲であった。

比較例 1 (抗酸化物質 G)

抗酸化物質 B を調製する際の最終イソプロパノール濃度が 20% である以外は全く同様にして、抗酸化物質 G を得た。原料オカラの乾燥重量に対する収量は 29.1% であった。また、HPLC で分子量分布を確認したところ、1,200,000 程度の範囲の分子量のものまで確認された。

40

比較例 2 (抗酸化物質 H)

抗酸化物質 A を調製する際に、セラミックフィルターで濾過することなく凍結乾燥して抗酸化物質 H を得た。原料オカラの乾燥重量に対する収量は 41.5% であった。また、HPLC で分子量分布を確認したところ、2,000,000 程度の分子量のものまで確認された。

以上の方法で調製した抗酸化物質に関して、リノール酸メチルに対する抗酸化を 24 時間及び 48 時間保存した後、TBA 法を用いて MDA 量を測定した。尚、抗酸化物質の添加量は系中 1.0% とした。尚、数値が小さい方が酸化脂質の量が少なく、抗酸化力が強いと評価出来る。

50

(表 1) 保存時のMDA量の変化

保存時間 (h)	実施例				比較例		無添 加
	1	2	3	6	1	2	
0	1.6	1.2	1.0	1.6	1.6	1.8	1.2
24	1.8	1.4	1.0	2.0	17	19	27
48	2.2	1.5	1.1	4.5	29	28	34
収量 (%)	5.6	6.3	6.5	5.1	29.1	41.5	—

オカラより抽出した熱水抽出物には少なからず、抗酸化能が認められたが、抗酸化機能を有する画分を高度に分離する為には、30重量%以上のイソプロパノール濃度が必要である。それ未満の濃度では、多糖類成分が混入する為に収量は向上するが、十分な抗酸化能を有するものが高純度では得られない。また、セラミックフィルターで濾過して調製しても、60%イソプロパノール沈殿で調製したものと同程度の機能を有していた。

[オカラからの抗酸化物質の調製 2]

実施例 3 及び実施例 5 において、使用する親水性有機溶媒をイソプロパノールからエタノールに変える以外は全く同様にして、抗酸化物質を得た。イソプロパノールの場合とほぼ同様の結果であった。抗酸化能を有する物質の収量はそれぞれ 5.3%、6.6%で、分子量分布はいずれも 30,000 以下の範囲であった。

[オカラからの抗酸化物質の調製 3]

実施例 3 の結果より、熱水抽出物から抗酸化物質を分離する際のイソプロパノールの濃度を 60% とし、オカラを原料として、熱水抽出する際の温度を変えて検討を行った。

実施例 7 (抗酸化物質 I)

抗酸化物質 C を調製する際の熱水抽出物を得る温度を 110℃ にする以外は全く同様にして、抗酸化物質 I を得た。原料オカラの乾燥重量に対する抗酸化物質の収量は 5.2% であった。また、HPLC で分子量を確認したところ、30,000 以下の範囲であった。

実施例 8 (抗酸化物質 J)

抗酸化物質 C を調製する際の熱水抽出物を得る温度を 130℃ にする以外は全く同様にして、抗酸化物質 J を得た。原料オカラの乾燥重量に対する抗酸化物質の収量は 6.6% であった。

実施例 9 (抗酸化物質 K)

抗酸化物質 C を調製する際の熱水抽出物を得る温度を 140℃ にする以外は全く同様にして、抗酸化物質 K を得た。原料オカラの乾燥重量に対する抗酸化物質の収量は 7.1% であった。

実施例 10 (抗酸化物質 L)

抗酸化物質 C を調製する際の熱水抽出物を得る温度を 150℃ にする以外は全く同様にして、抗酸化物質 L を得た。原料オカラの乾燥重量に対する抗酸化物質の収量は 7.5% であった。

比較例 3 (抗酸化物質 M)

抗酸化物質 C を調製する際の熱水抽出物を得る温度を 98℃ にする以外は全く同様にして、抗酸化物質 M を得た。原料オカラの乾燥重量に対する抗酸化物質の収量は 1.1% であった。また、HPLC で分子量を確認したところ、32,000 以下の範囲であった。

以上の方法で調製した抗酸化物質に関して、リノール酸メチルに対する抗酸化力を 24 時間及び 48 時間保存した後、TBA 法を用いて MDA 量で測定した。尚、抗酸化物質の添加量は系中 1.0% とした。また、調製した抗酸化物質の色調についても評価した。数値が小さい程、酸化脂質の量が少なく、抗酸化力が強いと評価出来る。

(表 2) 保存時のMDA量の変化

保存時間 (h)	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 3	無添加
0	1.2	1.1	1.2	1.1	1.7	0.3
24	1.2	1.2	1.2	1.4	2.9	27
48	1.5	1.4	1.5	1.5	8.6	34
収量(%)	5.2	6.6	7.1	7.5	1.1	—
色調*	○	○	○	△	○	—

(*○; 良好、△; やや茶色い、×; 茶褐色、—; 評価なし)

10

抗酸化能は熱水抽出物を得る温度によって、機能に大きな差が認められる。つまり、100℃以下の温度では、若干の抗酸化性を示すが、抗酸化剤としては不十分と考えられるし、収量が著しく低下する。一方、100℃より高い温度で抽出すると、収量も高く、強い抗酸化性を示した。但し、140℃以上の温度では褐変が起き、やや実用的ではないと考えられる。

[大豆蛋白質及びペプチドとの抗酸化性の比較]

先に「オカラからの抗酸化物質の調製1」に記載の方法に基づいて、実施例3の抗酸化物質と、市販の分離大豆蛋白「フジプローE(商品名; 不二製油社製)」(比較例4)、並びに、酵素分解大豆ペプチド「ハイニュートS(商品名; 不二製油社製)」(比較例5)の抗酸化能を評価した。尚、数値が小さい程、酸化脂質の量が少なく、抗酸化力が強いと評価出来る。

20

(表 3) 保存時のMDA量の変化

保存時間 (h)	実施例 3	比較例 4	比較例 5
0	1.0	2.1	1.3
24	1.0	9.9	3.5
48	1.1	14	9.7

以上の結果より、本発明の抗酸化物質が良好な抗酸化能を有していることがわかる。

[大豆油に対する抗酸化試験]

30

【実施例11】

上記調製例で得た抗酸化物質Cの5重量%水溶液100g、精製大豆油100g、ポリグリセリン縮合リシノレン酸エステル(坂本薬品社製、商品名; 「SYグリスターCRS-75」)2gを混合し、ホモジナイザーで40℃にて10,000rpmで3分間攪拌混合して、W/O型乳化物を調製した。それぞれの乳化物を大豆油に対して2重量%(抗酸化物質は大豆油に対して500ppm)になるように添加して、110℃にて強制劣化試験を実施した。

比較例6

実施例11において、抗酸化物質Cの代わりにトコフェロールを用いる以外は全く同様にして、強制劣化試験を実施した。CDM試験(メトロームシバタ社製、「ランシマットE679型」)にて抗酸化力を測定し、結果を表4に示した。

40

(表 4) 大豆油に対する抗酸化力

サンプル	大豆油に対する 添加量 (ppm)	誘導時間 (h)
実施例 11	1,000	7.2
比較例 6	1,000	7.4
無添加	0	4.3

誘導時間が長い程、抗酸化力が強いことを示している。

表4より本発明の抗酸化物質は良好な抗酸化力を示しており、トコフェロール添加品と

50

比較して略同等のレベルの効力を有していた。

[マーガリンでの抗酸化性試験]

【実施例 1 2】

上記調製例で得た抗酸化物質 C を添加して、以下の表 5 に示した配合にてマーガリンを試作した（実施例 1 2）。

比較例 7

実施例 1 2 において、抗酸化物質 C の代わりに脱脂粉乳を添加する以外は全く同様にしてマーガリンを試作した（比較例 7）。

(表 5) マーガリンの 配合 (重量%)

原 材 料	配 合 量
大豆硬化油 (融点 34℃)	32
綿実硬化油 (融点 34℃)	17
大豆サラダ油	21
抗酸化物質 C 或いは脱脂粉	1
食塩	1
モノグリセリド	0.2
レシチン	0.2
ソルピタン脂肪酸エステル	0.2
β-カロチン	0.002
水	27.398

10

20

AOM 試験にて、POV が 100 に達するまでの時間を測定し、得られた各マーガリンの酸化安定性を評価した。その結果、脱脂粉乳を用いた比較例 7 が 41 時間であったのに対して、抗酸化物質 C を用いた実施例 1 2 は 66 時間であり、抗酸化物質 C を配合したマーガリンは酸化安定性に優れていた。

【産業上の利用可能性】

本発明により大豆種子原料の熱水抽出物中に含まれる抗酸化物質をの分離・濃縮が容易に行え、これまでにない、安全性が高く、食品・油脂等に用いられる天然の抗酸化剤を実用的な方法で提供することが可能となる。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 前田 裕一
茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地 不二製油株式会社 つくば研究開発センター内
- (72)発明者 古田 均
大阪府泉佐野市住吉町1番地 不二製油株式会社 阪南事業所内
- (72)発明者 松村 康生
京都府宇治市五ヶ庄 京都大学大学院 農学研究科内
- (72)発明者 森 友彦
京都府宇治市五ヶ庄 京都大学大学院 農学研究科内

審査官 中島 庸子

- (56)参考文献 特開平8-127774 (JP, A)
特開平5-65482 (JP, A)
特開平3-54293 (JP, A)
特開昭61-30593 (JP, A)
特開昭56-160981 (JP, A)
国際公開第02/080862 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 15/34
A23L 3/3472