(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
2017 年 9 月 8 日(08.09.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/150558 A1

(51) 国際特許分類:
C11B 5/00 (2006.01) *C09K 15/00* (2006.01)
A23D 7/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/007906

(22) 国際出願日: 2017 年 2 月 28 日(28.02.2017)

(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:
PCT/JP2016/056457 2016 年 3 月 2 日(02.03.2016) JP
特願 2016-115392 2016 年 6 月 9 日(09.06.2016) JP

(71) 出願人 (日本を除く全ての指定国について): 不二製油グループ本社株式会社(**FUJI OIL HOLDINGS INC.**) [JP/JP]; 〒5988540 大阪府泉佐野市住吉町１番地 Osaka (JP).

(71) 出願人 (日本についてのみ): 不二製油株式会社(**FUJI OIL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5988540 大阪府泉佐野市住吉町１番地 Osaka (JP).

(72) 発明者: 加藤　真晴(**KATO, Masaharu**); 〒3002436 茨城県つくばみらい市絹の台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 Ibaraki (JP). 盛川　美和子(**MORIKAWA, Miwako**); 〒3002436 茨城県つくばみらい市絹の台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 Ibaraki (JP). 杉山　将宏(**SUGIYAMA, Masahiro**); 〒3002436 茨城県つくばみらい市絹の台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 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(**SAEGUSA & PARTNERS**); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１　北浜ＴＮＫビル Osaka (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, JP, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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: FAT OR OIL COMPOSITION EXHIBITING ANTI-OXIDATION PROPERTIES

(54) 発明の名称 : 抗酸化油脂組成物

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a fat or oil composition that exhibits unprecedentedly high oxidation stability by using a simple method. The present invention was accomplished by discovering that the effect of extremely high oxidation stability is achieved by a fat or oil composition which contains a water-soluble antioxidant and sugar, involves the dispersion of a water phase containing at least a given amount of a water-soluble solid into an oil phase, and also contains a prescribed amount of water.

(57) 要約: 本発明は、簡易な方法で、従来にない強い酸化安定性を有する油脂組成物を提供することを課題とする。 水溶性抗酸化剤と糖質を含み、水溶性固形分を一定量以上含む水相を油相中に分散し、所定量の水分を含む油脂組成物が、極めて強力な酸化安定効果を示すことを見出し本発明を完成させた。

WO 2017/150558 A1

明　細　書

発明の名称 ： 抗酸化油脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、食品ないし食品添加物からなる、強い抗酸化力を有する抗酸化油脂組成物及び、その製造方法に関するものである。

背景技術

[0002]　油脂に水溶性酸化防止剤を添加することで、酸化防止効果が得られることが知られている（特許文献１）。

特許文献２では、水溶性茶ポリフェノール及び乳化剤を使用した、酸化安定性が付与された油脂について記載されている。

特許文献３には、特定組成のクロロゲン酸類において、更に糖類を添加することにより、抗酸化活性が向上する旨記載されている。

特許文献４には、「茶抽出物を含有してなる固体相が、油性成分及びＨＬＢ１０以下の乳化剤を含有してなる油相中に分散した油性組成物であって、該茶抽出物を含有する固体相が平均粒子径５μｍ以下の微粒子で、且つ、該固体相中の水分含有量又はアルコール水溶液含有量が３０重量％以下のものである消臭・酸化防止用茶抽出物含有油性組成物。」について記載されている。

[0003] 特許文献５には、「天然物由来の水溶性の抗酸化成分を含し、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。」について記載されている。

特許文献６には、「没食子酸、水溶性抗酸化剤および油溶性抗酸化剤を親油性乳化剤で油中水型に乳化してなる親油性酸化防止剤」について記載されている。

特許文献７には、「油脂１００重量部に対し、（Ａ）アスコルビン酸及び／又はその塩０．０００１～１重量部と、（Ｂ）クエン酸、クエン酸塩、リンゴ酸及びリンゴ酸塩の中から選ばれた少なくとも１種０．０００１～１重量部と

を添加したことを特徴とする油脂組成物。」について記載されている。

[0004] ＴＢＨＱ（第三ブチルヒドロキノン）は強力な合成抗酸化剤である旨の報告があり（非特許文献１）、新たな抗酸化剤をスクリーニングする際に、その指標とされる場合がある(非特許文献２）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開ＷＯ２００１／０９６５０６号パンフレット

特許文献2：国際公開ＷＯ２０１３／１７２３４８号パンフレット

特許文献3：特開平９－１４３４６５号公報

特許文献4：特開２０００－２２９１１８号公報

特許文献5：特開２０１３-１５９７３０号公報

特許文献6：特開２００２－１４２６７３号公報

特許文献7：特開平９－２３５５８４号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：J Am Oil Chem Soc Vol.58 No.3 Page.275-278 (1981.03)

非特許文献2：LWT Food Sci Technol Vol.41 No.5 Page.816-825 (2008.06)
)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、簡易な方法で、従来にない強い酸化安定性を有する抗酸化油脂組成物を提供することを課題とする。また、該抗酸化油脂組成物が長期間、その効力を維持することが望ましい。

課題を解決するための手段

[0008] 特許文献１及び２において開示された技術を用いることで、一定程度、酸化安定性の向上した油脂を得ることができる。

しかし、特許文献１は原則的にフライ用に用いる油脂であり、一定量以上の水分を含有する状態は想定されていない。そもそも、フライ用油脂よりも

極めて酸化劣化しやすい多価不飽和脂肪酸含有油脂への効果については、示唆されていない。

特許文献2においても特許文献1同様、フライ等加熱調理用油脂への適用を好ましい用途とし、一定量以上の水分を含有する状態は想定していない。そして、多価不飽和脂肪酸含有油脂への効果についても示唆されていない。

[0009] 特許文献３においては、クロロゲン酸類の組成を特定のものとしなければならず、汎用性は低いものであった。また、原則、水溶性の抗酸化剤であり、油脂の酸化防止剤としての使用は困難である。そして、本発明が課題としているような、油脂に対して極めて強力な抗酸化力を示すことを示唆するものではない。

特許文献４においては、実質的に脱水して固体状とした茶抽出物を油中に分散状態としたものであり、また、PUFA油の酸化を防止するような、強力な酸化防止効果を示唆するものではない。

特許文献５においては、実施例の記載を見ると、抗酸化剤として使用できるものは実質的にカテキン類に限定され、かつ、水溶性の乳化剤を使用する必要がある等、制限の多いものであった。また、その抗酸化力は、コントロール油(コーン油)に対して１．５倍に満たないものであり、コーン油に比べて極めて酸化安定性の低い多価不飽和脂肪酸含有油脂において、酸化安定性が付与できるとは考えられないものであった。

[0010] 特許文献６においては、没食子酸や油溶性抗酸化剤の使用が必須であり、調製する上で煩雑である。また、効果もラードを対象にした評価が行われているに過ぎず、ラードよりもはるかに酸化安定性が低い多価不飽和脂肪酸含有油脂に対する効果は期待できない。

なお、実施例の一部にブドウ糖の使用についても言及されている。しかしこれは糖アミノ反応物としての効果を期待したものとの言及があるのみで、糖そのものの存在が水溶性抗酸化剤の効果を高めることを示唆するものではない。

特許文献7においては、クエン酸、クエン酸塩、リンゴ酸及びリンゴ酸塩の

うち1以上を使用することが必須であり、使用量によっては風味への影響が危惧される。なお、明細書中に、油中水型に乳化する際の溶剤として糖アルコールや液糖の記述も見られるが、実施例においてこれらの使用はされておらず、その効果についての開示はない。

[0011] ＴＢＨＱは強力な抗酸化剤であることが知られているが、現段階では、日本では食品用としての認可はされていない。現実的には、多価不飽和脂肪酸を多く含む油脂の酸化安定性を更に向上させるためには、ＴＢＨＱを凌ぐ抗酸化力が求められると推定された。無論それは、食品として使用可能である必要がある。

[0012] 従来技術を見ても、抗酸化力を謳うものはあるが、実際に示されている抗酸化力は限定的なものであり、多価不飽和脂肪酸含有油脂のような、安定性の低い油に酸化安定性を付与するほどの抗酸化力を示すものは存在せず、この分野での抗酸化力の更なる向上は困難とも思われた。

しかし、本発明者は更に鋭意検討を行った。その結果、水溶性抗酸化剤と糖質を含み、水溶性固形分を一定量以上含む水相を油相中に分散した抗酸化油脂組成物であって、所定の水分を含むものが、極めて強力な酸化安定効果を示すことを見出し本発明を完成させた。

[0013] 即ち本発明は、

（１）水溶性抗酸化剤を水相中２．５～６５重量％含有し、さらに糖質を、水相中の水溶性固形分が合計１８～７９重量％となるように添加された水相１～３８重量％が、油相中に分散されている、水分０．５～１８重量％を含有する抗酸化油脂組成物、

（２）該油相が、ポリグリセリン縮合リシノレート、シュガーエステル、グリセリン脂肪酸エステル、レシチンから選ばれる１種以上の油溶性乳化剤を、水の重量に対し０．７～９倍含有する、（１）に記載の抗酸化油脂組成物、

（３）該水溶性抗酸化剤がビタミンC、アミノ酸、カテキンから選ばれる1以上である、（１）に記載の抗酸化油脂組成物、

（４）該水溶性抗酸化剤がビタミンC、アミノ酸、カテキンから選ばれる1以上である、（２）に記載の抗酸化油脂組成物、

（５）該アミノ酸がグリシン、グルタミン酸、アラニン、プロリン、リジン、トリプトファン、メチオニン、バリン、セリン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニン、アルギニン、トレオニン、システイン、アスパラギン酸、グルタミン、アスパラギンから選ばれる1以上である、（３）に記載の抗酸化油脂組成物、

（６）該アミノ酸がグリシン、グルタミン酸、アラニン、プロリン、リジン、トリプトファン、メチオニン、バリン、セリン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニン、アルギニン、トレオニン、システイン、アスパラギン酸、グルタミン、アスパラギンから選ばれる1以上である、（４）に記載の抗酸化油脂組成物、

（７）糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、（６）に記載の抗酸化油脂組成物、

（８）糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、（１）～（５）いずれか１つに記載の抗酸化油脂組成物、

（９）以下の工程による、抗酸化油脂組成物の製造法、

１．水溶性抗酸化剤を水相中２．５～６５重量％含有し、さらに糖質を、水相中の水溶性固形分が合計１８～７９重量％となるように含有する水相を調製する工程、

２．水相の割合が１～３８重量％であってかつ、抗酸化油脂組成物中の水分は０．５～１８重量％となるように、油相に該水相を分散する工程、

（１０）該油相にポリグリセリン縮合リシノレート、シュガーエステル、グリセリン脂肪酸エステル、レシチンから選ばれる１種以上の油溶性乳化剤を、抗酸化油脂組成物中の水の重量に対し０．７～９倍含有させる、（９）に記載の製造法、

（１１）該水溶性抗酸化剤がビタミンC、アミノ酸、カテキンから選ばれる1以上である、（９）に記載の製造法、

（１２）該水溶性抗酸化剤がビタミンC、アミノ酸、カテキンから選ばれる1以上である、（１０）に記載の製造法、

（１３）該アミノ酸がグリシン、グルタミン酸、アラニン、プロリン、リジン、トリプトファン、メチオニン、バリン、セリン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニン、アルギニン、トレオニン、システイン、アスパラギン酸、グルタミン、アスパラギンから選ばれる1以上である、（１１）に記載の製造法、

（１４）該アミノ酸がグリシン、グルタミン酸、アラニン、プロリン、リジン、トリプトファン、メチオニン、バリン、セリン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニン、アルギニン、トレオニン、システイン、アスパラギン酸、グルタミン、アスパラギンから選ばれる1以上である、（１２）に記載の製造法、

（１５）糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、（９）に記載の製造法、

（１６）糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、（１０）に記載の製造法、

（１７）糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、（１１）に記載の製造法、

（１８）糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、（１２）に記載の製造法、

（１９）糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、（１３）に記載の製造法。

（２０）糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、（１４）に記載の製造法、

（２１）（９）～（２０）いずれか1つに記載の製造法において得られる抗酸化油脂組成物に含まれる水分のうち、１２～７６重量％を脱水し、該抗酸化油脂組成物中の水分を０．５～１８重量％とする、抗酸化油脂組成物の製造法、

（２２）（１）～（７）いずれか１つに記載の抗酸化油脂組成物を０．１～１００重量％含有する、不飽和脂肪酸含有油脂組成物、

（２３）（８）に記載の抗酸化油脂組成物を０．１～１００重量％含有する、不飽和脂肪酸含有油脂組成物、

（２４）DHAとEPAを合計で０．１～６０重量％含有する、（２２）に記載の不飽和脂肪酸含有油脂組成物、

（２５）DHAとEPAを合計で０．１～６０重量％含有する、（２３）に記載の不飽和脂肪酸含有油脂組成物、

に関するものである。

[0014] また換言すれば

（３１）水溶性抗酸化剤を水相中２．５～６５重量％含有し、さらに糖質を、水相中の水溶性固形分が合計１８～７９重量％となるように添加された水相１～３８重量％が、油相中に分散されている、水分０．５～１８重量％を含有する抗酸化油脂組成物、

（３２）該油相が、ポリグリセリン縮合リシノレート、シュガーエステル、グリセリン脂肪酸エステル、レシチンから選ばれる１種以上の油溶性乳化剤を、水の重量に対し０．７～６．８倍含有する、（３１）に記載の抗酸化油脂組成物、

（３３）該水溶性抗酸化剤がビタミンC、アミノ酸、カテキンから選ばれる1以上である、（３１）又は（３２）に記載の抗酸化油脂組成物、

（３４）該アミノ酸がグリシン、アラニン、バリン、スレオニン、セリン、

プロリン、フェニルアラニンから選ばれる1以上である、（３３）に記載の抗酸化油脂組成物、

（３５）糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、（３１）～（３４）いずれか1つに記載の抗酸化油脂組成物、

（３６）以下の工程による、抗酸化油脂組成物の製造法、

１．水溶性抗酸化剤を水相中２．５～６５重量％含有し、さらに糖質を、水相中の水溶性固形分が合計１８～７９重量％となるように含有する水相を調製する工程、

２．水相の割合が１～３８重量％であってかつ、抗酸化油脂組成物中の水分は０．５～１８重量％となるように、油相に該水相を分散する工程、

（３７）該油相にポリグリセリン縮合リシノレート、シュガーエステル、グリセリン脂肪酸エステル、レシチンから選ばれる１種以上の油溶性乳化剤を、抗酸化油脂組成物中の水の重量に対し０．７～６．８倍含有させる、（３６）に記載の製造法、

（３８）該水溶性抗酸化剤がビタミンC、アミノ酸、カテキンから選ばれる1以上である、（３６）又は（３７）に記載の製造法、

（３９）該アミノ酸がグリシン、アラニン、バリン、スレオニン、セリン、プロリン、フェニルアラニンから選ばれる1以上である、（３８）に記載の製造法、

（４０）糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、（３６）～（３９）いずれか１つに記載の製造法、

（４１）（３１）～（３５）いずれか１つに記載の抗酸化油脂組成物を０．１～１００重量％含有する、不飽和脂肪酸含有油脂組成物、

（４２）DHAとEPAを合計で０．１～４０重量％含有する、（４１）に記載の不飽和脂肪酸含有油脂組成物、

（４３）（３１）～（３５）いずれか１つに記載の油脂組成物を不飽和脂肪

酸含有油脂に０．１～９９重量％となるように添加する、不飽和脂肪酸含有油脂組成物の製造法、

（４４）（３１）～（３５）いずれか１つに記載の油脂組成物を不飽和脂肪酸含有油脂に０．１～９９重量％となるように添加する、不飽和脂肪酸含有油脂の酸化防止方法、

に関するものである。

[0015] 更に、

（５１）以下の要件を満たす、水分１．９～１８重量％を含有する油脂組成物、

１．水相中に水溶性抗酸化剤を３～６５重量％含有する、

２．水相中に、必要により糖質を含有し、水溶性固形分を合計１８～７５重量％含有する、

３．該水相４．３～３８重量％が、油相中に粒子径３００ｎｍ以下で分散している、

（５２）水相に糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリンから選ばれる１以上の糖質を含む、（５１）記載の油脂組成物、

（５３）該油相が、ポリグリセリン縮合リシノレート、シュガーエステル、グリセリン脂肪酸エステルから選ばれる１種以上の油溶性乳化剤を、水の重量に対し０．７～６．８倍含有する、（５１）記載の油脂組成物、

（５４）該油相が、ポリグリセリン縮合リシノレート、シュガーエステル、グリセリン脂肪酸エステルから選ばれる１種以上の油溶性乳化剤を、水の重量に対し０．７～６．８倍含有する、（５２）記載の油脂組成物、

（５５）該水溶性抗酸化剤がビタミンC、アミノ酸、カテキンから選ばれる1以上である、（５２）に記載の油脂組成物、

（５６）該水溶性抗酸化剤がビタミンC、アミノ酸、カテキンから選ばれる1以上である、（５３）に記載の油脂組成物、

（５７）該水溶性抗酸化剤がビタミンC、アミノ酸、カテキンから選ばれる1以上である、（５４）に記載の油脂組成物、

（５８）該アミノ酸がグリシン、プロリン、セリンから選ばれる1以上である、（５６）に記載の油脂組成物、

（５９）該アミノ酸がグリシン、プロリン、セリンから選ばれる1以上である、（５７）に記載の油脂組成物、

（６０）以下の工程による、油脂組成物の製造法、

１．水溶性抗酸化剤を水相中３～６５重量％含有し、必要により糖質を含有させ、水溶性固形分として合計で１８～７５重量％となる水相を調製する工程、

２．油相に該水相が４．３～３８重量％であり、かつ油脂組成物中の水分が１．９～１８重量％となるように水相を添加し、粒子径が３００ｎｍ以下になるように油中水型油脂組成物とする工程、

（６１）糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリンから選ばれる１以上である、（６０）記載の製造法、

（６２）該油相にポリグリセリン縮合リシノレート、シュガーエステル、グリセリン脂肪酸エステルから選ばれる１種以上の油溶性乳化剤を、油脂組成物中の水の重量に対し０．７～６．８倍含有させる、（６１）記載の製造法、

（６３）該水溶性抗酸化剤がビタミンC、アミノ酸、カテキンから選ばれる1以上である、（６２）に記載の製造法、

（６４）該アミノ酸がグリシン、プロリン、セリンから選ばれる1以上である、（６３）に記載の製造法、

（６５）油脂組成物に含まれる水分のうち、１２～７６％を部分脱水し、油脂組成物中の水分を１．９～１８重量％とする、（６３）記載の製造法、

（６６）該水溶性抗酸化剤がビタミンC、グリシン、プロリン、セリン、カテキンから選ばれる1以上であって、油脂組成物に含まれる水分のうち、１２～７６％を部分脱水し、油脂組成物中の水分を１．９～１８重量％とする、（６１）に記載の製造法、

（６７）油脂組成物に含まれる水分のうち、１２～７６％を部分脱水し、油

脂組成物中の水分を１．９～１８重量％とする、（６４）記載の製造法、
（６８）該油相にポリグリセリン縮合リシノレート、シュガーエステル、グリセリン脂肪酸エステルから選ばれる１種以上の油溶性乳化剤を、油脂組成物中の水の重量に対し０．７～６．８倍含有させ、該水溶性抗酸化剤がビタミンC、グリシン、プロリン、セリン、カテキンから選ばれる1以上であって、油脂組成物に含まれる水分のうち、１２～７６％を部分脱水し、油脂組成物中の水分を１．９～１８重量％とする、（６０）に記載の製造法、
（６９）（５７）に記載の油脂組成物を不飽和脂肪酸含有油脂に０．１～４０重量％となるように添加する、不飽和脂肪酸含有油脂の製造法、
（７０）（５７）に記載の油脂組成物を不飽和脂肪酸含有油脂に０．１～４０重量％となるように添加する、不飽和脂肪酸含有油脂の酸化防止方法、
に関するものである。

発明の効果

[0016] 本発明により、汎用的に使用されている可食性原材料を用い、極めて抗酸化能力の高い抗酸化油脂組成物を提供でき、これを用いた、酸化安定性の高い高度不飽和脂肪酸含有油脂等を提供することが出来る。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明に係る抗酸化油脂組成物は、抗酸化力の高いものである。
その使用態様としては、これを抗酸化力を付与したい対象に混合するだけである。本発明に係る抗酸化油脂組成物は油中水型乳化油脂組成物となっていることから、油脂に使用する場合、該油脂に容易に分散させることができる。

使用の対象とする油脂としては、不飽和脂肪酸を含有する油脂であれば、広く使用することが出来る。そのため、大豆油や菜種油等一般的に使用されている油脂の安定化向上にも使用することが出来る。また、PUFAと呼ばれる、複数の不飽和結合を有する脂肪酸を含む油脂へ使用した場合は、本発明に係る抗酸化油脂組成物の性能が顕著に発揮され、好ましい結果を得ることが出来る。なお、本発明において、ドコサヘキサエン酸をＤＨＡと、またエイ

コサペンタエン酸をＥＰＡと略称することがある。そして、これらを多く含む油脂を本発明では単に「PUFA油」と呼ぶことがある。

[0018] 本発明に係る抗酸化油脂組成物の酸化安定性に関する効果は、所定の油脂に所定量の抗酸化油脂組成物を添加し、一定温度で保管した場合の過酸化物価（ＰＯＶ）を測定することにより行う。POVの上昇が抑制される時間が長いほど、強い酸化安定性を有すると言える。具体的な測定方法は実施例に記載するが、想定される使用態様よりも高い温度で試験する加速試験である関係で、攪拌が必要である。

POVの単位は「ｍｅｑ／Ｋｇ」であり、本発明において単にＰＯＶとして記載しているものの単位は、ｍｅｑ／Ｋｇである。

また、簡易的な評価法として、ＣＤＭ試験によっても、一定の判断指標を得ることが出来る。ここで ＣＤＭ（ＣＯＮＤＵＣＴＭＥＴＲＩＣ ＤＥＴＥＲＭＩＮＡＴＩＯＮ ＭＥＴＨＯＤ）とは、油脂の酸化安定性を示す値(時間）であり、酸化安定性の評価の指標とすることが出来る。ＣＤＭ値(時間）の測定値が大きいほど、酸化安定性が優れている。

ＣＤＭ試験は専用の試験機器である「ランシマット」を用い、行うことが出来る。本方法も、具体的な測定方法は実施例に記載するが、想定される使用態様よりも高い温度で試験する加速試験であり、空気をバブリングする測定法であるため攪拌下での結果となる。また、本発明に係る抗酸化油脂組成物は、一定の水を含むことから、通常の測定温度である１２０℃ではなく、９６℃にて測定を行う。

ＣＤＭ試験の結果得られる数値の単位は、時間（ｈｒ）であり、本発明において、単にＣＤＭ値等と表記しているものの単位も、時間（ｈｒ）である。

[0019] 本発明で言う、水溶性抗酸化剤とは、水に溶ける抗酸化剤のことである。具体的にはビタミンC（本明細書中でVCと略称することがある）、カテキン、茶抽出物、アミノ酸、ヤマモモ抽出物をあげることができ、より望ましくは、ビタミンC，茶抽出物、アミノ酸であり、更に望ましくはビタミンC、アミ

ノ酸である。

アミノ酸の中ではグリシン、グルタミン酸、アラニン、プロリン、リジン、トリプトファン、メチオニン、バリン、セリン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニン、アルギニン、トレオニン、システイン、アスパラギン酸、グルタミン、アスパラギンから選ばれる1以上を使用することが望ましく、より望ましくは、グリシン、グルタミン酸、アラニン、プロリン、リジン、トリプトファン、メチオニン、バリン、セリン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニンから選ばれる1以上であり、更に望ましくはグリシン、グルタミン酸、アラニン、プロリン、リジン、トリプトファン、メチオニンから選ばれる1以上である。

なお、水溶性抗酸化剤は、塩として添加することもできる。たとえば、グルタミン酸の代わりにグルタミン酸ナトリウムを加えたり、また、アスパラギン酸の代わりにアスパラギン酸ナトリウムを加えることができる。同様に、ビタミンCの代わりにアスコルビン酸ナトリウムを使用することもできる。

本発明においては、単に「水溶性抗酸化剤」や「アミノ酸」と表現する場合もあるが、これらはその塩も含むものである。

[0020] 本発明では、これらを適宜選択し、１以上を使用することができる。適当な水溶性抗酸化剤を使用することで、強力な抗酸化力を示す、抗酸化油脂組成物を得ることができる。

ここで茶抽出物は、その作用本体がカテキンであると言われている。そのため、茶抽出物を使用する場合も、「カテキン」と表記する場合がある。また、カテキンや茶抽出物は「ポリフェノール」と総称される場合もある。

なお、ここで言う水溶性抗酸化剤には、従来から水溶性抗酸化剤として知られていたものに限らず、新たに抗酸化力を見出された水溶性成分も含むことは言うまでもない。特にアミノ酸については、本検討により新たに抗酸化力が見出されたものも含まれる。

[0021] 本発明は特に、多くの国で使用が認められ、長い食経験から安全性も確認されていると言えるビタミンCを用いる中で、合成抗酸化剤を超える抗酸化力

を発現させることができる点に特長を有するものである。

[0022] 本発明における水溶性抗酸化剤の量は、水相中に２．５～６５重量％含有することが必要であり、より望ましくは１０～６３重量％であり、さらに望ましくは１３～６０重量％である。適当な水溶性抗酸化剤を適当な量使用することで、強力な抗酸化力を示す、抗酸化油脂組成物を得ることができる。

[0023] 本発明における水相とは、抗酸化油脂組成物の原材料において、水及び水に溶ける原材料を混合したものである。

本発明に係る抗酸化油脂組成物中、水相は１～３８重量％含有されている必要があり、この量は、より望ましくは３～３４重量％であり、さらに望ましくは５～３０重量％である。適当な量の水相を含むことで、本発明に係る抗酸化油脂組成物は強力な抗酸化力を発揮する。

[0024] 本発明においては、水相中に水溶性固形分を多く含むことで、より好ましい抗酸化力を発揮する。本発明における、水相中の水溶性固形分量は１８～７９重量％であり、この量は望ましくは３０～７９重量％であり、さらに望ましくは３５～７９重量％である。なお、ここで言う水溶性固形分の量には、水溶性抗酸化剤の量が含まれる。

[0025] 水溶性抗酸化剤以外の水溶性固形分としては、食品ないし食品添加物として使用可能な各種の素材を使用できる。特に糖質は、コストも安く、また抗酸化力をより高める効果もあり、望ましい。糖質の中では、糖アルコール、オリゴ糖の他、グルコースをはじめとする各種単糖、スクロース、マルトースをはじめとする各種二糖、デキストリンから選ばれる１以上を用いることが望ましく、より望ましくは糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトースであり、最も望ましくはスクロース又は糖アルコールである。

糖アルコールの中では、グリセリン、マルチトール、ソルビトール、エリスリトール、還元パラチノース、ラクチトール、キシリトール、マンニトールが望ましく、より望ましくはグリセリン、マルチトール、ソルビトール、エリスリトールであり、さらに望ましくはソルビトール、エリスリトールで

ある。

必要に応じ適当な糖質を1以上使用し、水相中の水溶性固形分量を適当な量とすることで、沈殿の発生を抑制し、又強力な抗酸化力を示す、抗酸化油脂組成物を得ることができる。

[0026] 本発明でいう油相とは、本発明に係る抗酸化油脂組成物の原材料中の油溶性成分を油に溶解したものを言う。ここで油としては大豆油や菜種油、分別したパーム油、高度不飽和脂肪酸含有油脂等各種の食用油脂を使用することが出来る。ただし、この段階で用いる油脂としては、大豆油等を用い、調製された抗酸化油脂組成物を高度不飽和脂肪酸含有油脂に混合して使用する方が、製造工程上も有利である。なお、原材料に油以外の油溶性成分がない場合は、油そのものを油相と称する。

[0027] 本発明における原材料中の油溶性成分としては、必要に応じ、油溶性乳化剤を用いる。なお、本発明ではHLB7以下の乳化剤及びレシチンを油溶性乳化剤と定義している。油溶性乳化剤としては、ポリグリセリンエステル、シュガーエステル、ソルビタンエステル、モノグリセリン脂肪酸エステル、レシチンから選ばれる１以上が望ましく、より望ましくはポリグリセリンエステル、シュガーエステル、蒸留モノグリセリド、レシチンが好ましく、特にポリグリセリンエステルが好ましく、そのうちポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルが最も好ましい。なお、ポリグリセリン縮合リシノレートはPGPRと略称されることがある。

油溶性乳化剤の量は、抗酸化油脂組成物の状態において、水の重量に対し０．７～９倍であることが望ましく、より望ましくは０．７～６．８倍であり、さらに望ましくは０．７～５倍である。必要に応じ、適当な油溶性乳化剤を適当な量使用することで、強力な抗酸化力を示す、抗酸化油脂組成物を得ることができる。

[0028] 本発明に係る抗酸化油脂組成物は、水相が油相中に粒子径300ｎｍ以下で分散されていることが望ましい。粒子径は、より望ましくは１６０ｎｍ以下であり、さらに望ましくは１３０ｎｍ以下である。

適当な粒子径とすることで、強い抗酸化力を安定的に発現することが出来る。なお、沈殿が生じた場合は、粒子径は300nmよりも大きい。すなわち、目視で沈殿が生じていないことが必要であり、沈殿が生じていないことで、粒子径が３００ｎｍ以下であることを確認できる。よって実施例において、目視で沈殿が生じていないものについては、粒子径を３００ｎｍ以下と表示した。

[0029] 本発明において粒子径は、以下に記載の装置及び条件にて測定した。

装置名：ゼータサイザーナノS、製造元：マルバーン

測定する油脂組成物10μｌ　をヘキサン2mlに希釈し、測定した。

（サンプル調製後１日目の段階での測定結果を判断指標とする。）

温度： 20.0℃

平衡時間： ２４０秒

セル：ガラスセル

測定角度： 173°

ポジショニング法：最適ポジション選択

自動減衰の選択：有

[0030] 本発明に係る抗酸化油脂組成物は、水分を０．５～１８重量％含有する。水分量は、より望ましくは１～１５重量％であり、さらに望ましくは１．５～１３重量％である。

適当な水分を含むことで、抗酸化油脂組成物において沈殿が発生することもなく、また、強い抗酸化力を発揮することが出来る。なお言うまでもなく、この水分は水相により持ち込まれる水分である。

[0031] 本発明においては、上記抗酸化油脂組成物を不飽和脂肪酸含有油脂と混合することで、抗酸化力を有する不飽和脂肪酸含有組成物を得ることが出来る。

抗酸化油脂組成物の不飽和脂肪酸油脂組成物中の含有量は０．１～１００重量％であることが望ましく、より望ましくは３～９５重量％であり、さらに望ましくは５～９１重量％である。適当な量の抗酸化油脂組成物を含有す

ることで、好ましい抗酸化力を得ることができる。

なお、抗酸化油脂組成物の調製時に使用する油脂を不飽和脂肪酸含有油脂とすることもでき、この場合は、該抗酸化油脂組成物が不飽和脂肪酸含有油脂組成物と同義となる。すなわち、不飽和脂肪酸油脂組成物中の抗酸化油脂組成物の含有量が１００重量％となる。

[0032] 本発明においては、本発明に係る抗酸化油脂組成物において、水溶性抗酸化剤の濃度が高い方が、抗酸化力も高い傾向にある。すなわち、系中に等量の水溶性抗酸化剤を含むPUFA油においては、水溶性抗酸化剤を多く含む抗酸化油脂組成物を少量含ませる方が、水溶性抗酸化剤を少なく含む抗酸化油脂組成物を多く含ませるよりも、抗酸化力が高い傾向が見られる。

本発明に係る抗酸化油脂組成物において、水溶性抗酸化剤の濃度は、１～２５重量％であることが望ましく、より望ましくは２～１５重量％であり、３．５～７重量％が最も望ましい。望ましいとされる濃度とすることで、好ましい抗酸化力を得ることができる。

[0033] 本発明においては、上記不飽和脂肪酸含有油脂組成物において、DHAとEPAの含有量が０．１～６０重量％であることが望ましい。この量は、より望ましくは１～５０重量％であり、さらに望ましくは５～４０重量％である。

適当な量のDHA、EPAを含有することで、生理効果等を期待できる不飽和脂肪酸含有油脂組成物を得ることができる。

[0034] 以下、本発明に係る抗酸化油脂組成物の調製法を例示に基づき説明する。

本発明においては、水溶性抗酸化剤及び糖質を水に溶解して水相を調製する。ここで、これらの成分は水相に実質的に溶解している必要がある。なお、実質的に溶解していることの判断は、２０℃において、水相を２０ｍｌ容の遠心チューブへ５ｍｌ入れ、３０００Ｇにて１分間遠心分離して行う。当該処理によっても、目視で沈殿物を確認できない状態を称して実質的に溶解していると判断する。本発明において、「水相に含有」という場合には、以上のように、水相に溶解状態で存在することを意味する。

なお、水相に沈殿が生じていた場合、高い抗酸化力を有する抗酸化油脂組

成物を得る事ができない場合がある。

[0035] 油相は、油脂に油溶性成分を溶解して調製する。本発明においては、油溶性成分としては、必要に応じ油溶性乳化剤を使用する。

次に、油相と水相を混合、乳化して、油中水型乳化油脂組成物とする。この際の乳化には一般的に使用される乳化機を使用することで、好ましい抗酸化油脂組成物を容易に得ることができる。具体的には、高圧ホモゲナイザーや超音波乳化機、また、湿式ジェットミルとも言われる2液衝突型の乳化装置を用いることができる。適当な乳化装置を使用することで、所定の抗酸化油脂組成物を得ることができる。なお、高圧ホモゲナイザーを使用する場合の一般的な乳化条件は、３０～４０ＭＰａ、１０～３０パスである。

一般的な乳化機を用いることで、粒子径を容易に細かく出来るのは、水相において水溶性固形分が溶解状態で多量に存在している事が関係している可能性もある。

[0036] 本発明においては、適当な乳化機を使用して、粒子径が300ｎｍ以下となるように乳化することが望ましい。粒子径は、より望ましくは１６０ｎｍ以下であり、さらに望ましくは１３０ｎｍ以下である。粒子径を一定以下とすることで、抗酸化力やその安定性の点で、好ましい抗酸化油脂組成物を得ることができる。

[0037] 本発明においては、乳化後に水分の一部を脱水することが望ましい。脱水の方法としては、気体をバブリングしたり、また減圧することで行うことができるが、方法は限定されない。ただし脱水は、調製された乳化物に含まれる水分のうち、１２～７６重量％を部分脱水することが望ましく、この量はより望ましくは２０～６７重量％である。適当な部分脱水を行うことで、強力な抗酸化力を示す、抗酸化油脂組成物を得ることができる。また、適当な部分脱水をおこなうことで、沈殿が生じるまでの時間を長くでき、商品の価値を高めることができる。

なお、沈殿が生じた場合は、該沈殿は抗酸化油脂組成物の作用本体と考えられるため、攪拌を行わないと、その抗酸化力を発揮することができないと

考えられる。仮に強い抗酸化力を示しても、攪拌し続ける必要があるとするなら、非常に使用しにくいものとなる。すなわち、本発明に係る抗酸化油脂組成物は、沈殿がないことが望ましい。

[0038] 部分的な脱水をする場合も、本発明に係る抗酸化油脂組成物においては、一定量の水を含有することになる。そのため、本抗酸化油脂組成物を使用した油脂を、フライ油等の加熱調理用の油脂として使用することは難しい場合がある。

すなわち、本発明に係る抗酸化油脂組成物は、PUFA油と呼ばれるような、高度不飽和脂肪酸を含有する油脂の安定化のような用途に特に適したものである。

以下、実施例を記載する。

なお、配合中「粉糖」には微粉化した砂糖を使用した。

実施例

[0039] 検討１

表１－１の配合にて、「〇抗酸化油脂組成物の調製法(検討１）」に従い、サンプルを調製した。

得られたサンプルを、「〇ＣＤＭ酸化安定性評価法(検討１）」に従い、評価した。結果を表１－２に示した。

なお、本検討においては乳化操作後の粒子径の、装置による実測は行わなかったが、目視で沈殿等の発生がないことを確認しており、粒子径は全て３００ｎｍ以下と判断された。

[0040] 表１－１配合

			比較例1-1	比較例1-2	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4
抗酸化油脂組成物	水相	ビタミンC	−	−	0.95	0.89	0.54	0.58
		カテキン	−	−	0.29	0.54	0.32	0.35
		粉糖	−	−	0.29	0.32	0.19	1.98
		水	−	−	3.47	3.25	1.95	2.10
	油相	大豆油	100.00	99.98	95.00	95.00	97.00	94.99
		TBHQ	−	0.02	−	−	−	−
	合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
水相中の水溶性固形分量（重量%）			−	−	30.6%	35.0%	35.0%	58.1%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			−	−	24.8%	28.6%	28.6%	18.6%
水相の量(重量%)			−	−	5.0%	5.0%	3.0%	5.0%
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤の濃度(重量%)			0	0	1.24	1.43	0.86	0.93
抗酸化油脂組成物の水相粒子径(1日目)(nm)			−	−	300以下	300以下	300以下	300以下

（配合の単位は重量%）

・カテキンには太陽化学株式会社製「サンフェノン９０S」を使用した。

・大豆油には、不二製油株式会社製「大豆白絞油」を使用した。

・TBHQにはAmalfi社製製品（Product Number 3015200）を使用した。

・水相のあるすべての配合において、調製時の水相に沈殿は確認されなかった。

[0041] ○抗酸化油脂組成物の調製法(検討１)

１．配合に従い、水相の成分を水に溶解した。

２．配合に従い、油相の成分を油に溶解した。

３．油相に水相を入れ、ホモミキサーにて混合した。

４．さらに、高圧ホモゲナイザー（３７ＭＰａ、２０パス）にて油中水型乳化物に乳化しサンプルとした。

[0042] ○ＣＤＭ酸化安定性評価法(検討１)

１．DHA 20.0% EPA5.7%を含有する魚油９に対し、各サンプル１を添加し、撹拌した。

２．１の混合液を、CDM測定装置（メトローム社製CDM試験機「ランシマット」）にて、９６℃、空気吹込み量２０．０Ｌ／ｈ、検体仕込み量３．０ｇの条件で酸化安定性の評価を行った。

３．比較例１－２以上のＣＤＭ値が得られたものを合格と判断した。

[0043] 表１－２　結果

	比較例1-1	比較例1-2	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4
CDM値(hr)	5.0	8.8	9.7	10.6	10.5	11.8
合否判断	不合格	-	合格	合格	合格	合格

[0044] 考察

所定の配合で調製した抗酸化油脂組成物を加えることにより、魚油の酸化安定性を大きく改善できることが明らかとなった。その改善効果は、ＴＢＨＱを超えるものであった。

[0045] 検討２（１）　油溶性乳化剤の種類について

表２－１の配合にて、「〇油脂組成物の調製法（検討２）」に従い、サンプルを調製した。

得られたサンプルを「〇POVによる酸化安定性評価法(検討２）」に従い、評価した。結果を表２－２に示した。

なお、本検討においても乳化操作後の粒子径の、装置による実測は行わなかったが、実施例に該当するサンプ゛ルにつては目視で沈殿等の発生がないことを確認しており、実施例については粒子径は全て300ｎｍ以下と判断された。

[0046] 表２－１　配合

			比較例2-1	比較例2-2	実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5	実施例2-6	実施例2-7
油溶性乳化剤			-	-	-	CRS-75	CA-F4	ER-290	ポエムG-002	サンソフトQ-175S	サンソフトQ-17B
水溶性乳化剤			-	-	-	-	-	-	-	-	-
乳化剤組成			-	-	-	ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル	ラウリン酸エステル	ショ糖エルカ酸エステル	酢酸モノグリセライド	ペンタオレイン酸デカグリセリン	モノ・ジオレイン酸ジグリセリン
乳化剤HLB			-	-	-	1	5	2	2	4.5	6.5
乳化剤製造元			-	-	-	阪本薬品	三菱化学フーズ	三菱化学フーズ	理研ビタミン	太陽化学	太陽化学
抗酸化油脂組成物	水相	ビタミンC	-	-	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
		カテキン	-	-	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
		粉糖	-	-	4.0	4	4	4	4	4	4
		水溶性乳化剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		水	-	-	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	油相	大豆油	100	99.98	90.0	80	80	80	80	80	80
		油溶性乳化剤	-	-	-	10	10	10	10	10	10
		TBHQ	-	200ppm	-	-	-	-	-	-	-
	合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
水相中の水溶性固形分量(重量%)			-	-	58.0%	58.0%	58.0%	58.0%	58.0%	58.0%	58.0%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			-	-	18.0%	18.0%	18.0%	18.0%	18.0%	18.0%	18.0%
水相の量(重量%)			-	-	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%
油溶性乳化剤／水			-	-	-	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤の濃度(重量%)			0.0	0.0	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
抗酸化油脂組成物の水相粒子径(1日目)(nm)			-	-	300以下	300以下	300以下	300以下	300以下	300以下	300以下

			実施例2-8	実施例2-9	実施例2-10	実施例2-11	実施例2-12	実施例2-13	実施例2-14	実施例2-15
油溶性乳化剤			サンソフトA-172E	ｼｭｶﾞｰｴｽﾃﾙ O-170	ER-190	サンソフトA-173E	-	エマルジー OL-100H	エマルジー MU	-
水溶性乳化剤			-	-	-	-	サンソフトQ-17S	-	-	Tween80
乳化剤組成			ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート	ショ糖オレイン酸エステル	ショ糖エルカ酸エステル	トリオレイン酸ペンタグリセリン	モノオレイン酸デカグリセリン	蒸留モノグリセライド	蒸留モノグリセライド	オレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン
乳化剤HLB			-	1	2	7	12	4.3	4.2	15
乳化剤製造元			太陽化学	三菱化学フーズ	三菱化学フーズ	太陽化学	太陽化学	理研ビタミン	理研ビタミン	花王
抗酸化油脂組成物	水相	ビタミンC	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
		カテキン	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
		粉糖	4	4	4	4	4	4	4	4
		水溶性乳化剤	-	-	-	-	10	-	-	10
		水	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	油相	大豆油	80	80	80	80	80	80	80	80
		油溶性乳化剤	10	10	10	10		10	10	-
		TBHQ	-	-	-	-	-	-	-	-
	合計		100	100	100	100	100	100	100	100
水相中の水溶性固形分量(重量%)			58%	58%	58%	58%	79%	58%	58%	79%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			18%	18%	18%	18%	9%	18%	18%	9%
水相の量(重量%)			10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	20.0%	10.0%	10.0%	20.0%
油溶性乳化剤／水			2.4	2.4	2.4	2.4	-	2.4	2.4	-
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤の濃度(重量%)			1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
抗酸化油脂組成物の水相粒子径(1日目)(nm)			300以下	300以下	300以下	300以下	300以下	300以下	300以下	300以下

（配合の単位は重量%）

・カテキンには太陽化学株式会社製「サンフェノン９０S」を使用した。

・大豆油には、不二製油株式会社製「大豆白絞油」を使用した。

・「油溶性乳化剤／水」は抗酸化油脂組成物における、油溶性乳化剤の水に対する量を示した。

・TBHQにはAmalfi社製製品（Product Number 3015200）を使用した。

・水相の存在するすべての配合において、調製時の水相に沈殿は確認されなかった。

[0047] ○油脂組成物の調製法(検討２)

１．水相に分類されている成分、及び油相に分類されている成分をそれぞれ混合し、溶解した。なお、TBHQは油相に溶解した。

２．水相と油相を混合し、油中水型に略乳化した。

３．２の乳化液を高圧ホモゲナイザー（３７Mpa、２０パス）にて油中水型乳化物に乳化した。

[0048] ○POVによる酸化安定性評価法(検討２)

１．各サンプル７．５ｇをEPA19.8%、DHA45.4%含有する油脂で４倍に希釈

した。

２．１の希釈した油脂を50ｍｌ容ガラス瓶へ入れ、ふたをして、　60℃インキュベーターに入れ、80rpmで撹拌した。

３．５日目にサンプリングし、過酸化物価（POV）を測定した。なおPOVの測定は基準油脂分析試験法に従った。

４．５日目のＰＯＶが１４以下のサンプルを合格とした。

[0049] 表２－２　結果

	比較例2-1	比較例2-2	実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5	実施例2-6	実施例2-7
POV(5日目)	53.1	15.2	7.3	0	0	0	3.3	0	2.8

	実施例2-8	実施例2-9	実施例2-10	実施例2-11	実施例2-12	実施例2-13	実施例2-14	実施例2-15
POV(5日目)	0	3	0	0	12.3	0	0	13.8

[0050] 考察１

・ＴＢＨＱは強力な抗酸化剤であり、コントロール(比較例２－１）のＰＯＶが５３．１であるのに対し、これを１５．２にまで抑えることが出来た。本発明における抗酸化油脂組成物は、さらにＰＯＶの上昇を抑える機能が確認された。また、油溶性乳化剤を併用した場合は、その効果は更に向上した。

・本発明においては、使用する油溶性乳化剤としては、ポリグリセリンエステル、シュガーエステル、蒸留モノグリセリドが好ましく、特にポリグリセリンエステルが好ましく、そのうちポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルが最も好ましかった。

・HLBの高い乳化剤を使用したものは、POVの上昇抑制効果は弱かった。

[0051] 検討２（２）　油溶性乳化剤の種類について

表２－３の配合にて、「○油脂組成物の調製法(検討２）」に従い、サンプルを調製した。

得られたサンプルを「○ＣＤＭ酸化安定性評価法(検討２－２）」に従い、評価した。結果を表２－４に示した。

なお、本検討においても乳化操作後の粒子径の、装置による実測は行わなかったが、実施例に該当するサンプ゛ルにつては目視で沈殿等の発生がないこ

とを確認しており、実施例については粒子径は全て300ｎｍ以下と判断された。

[0052] 表２－３　配合

			比較例2-3	比較例2-4	比較例2-5	比較例2-6	比較例2-7	実施例2-16	実施例2-17
抗酸化油脂組成物	水相	ビタミンC	-	-	0.9	-	0.8	0.8	0.8
		粉糖	-	-	-	-	-	6.2	6.2
		水	-	-	3.3	3.3	3.0	3.0	3.0
	油相	大豆油	100	99.98	76.6	77.4	91.2	86.0	86.0
		レシチン	-	-	19.2	19.3	5.0	4.0	-
		ビタミンE	-	-	-	-	-	-	-
		乳化剤1	-	-	-	-	-	-	4.0
		TBHQ	-	200ppm					
	合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
水相中の水溶性固形分量（重量%）			-	-	21.4%	-	21.6%	70.0%	70.0%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			-	-	21.4%	-	21.6%	8.2%	8.2%
水相の量(重量%)			-	-	4.2%	3.3%	3.8%	10.0%	10.0%
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤の濃度(重量%)			0.0	0.0	0.9	0.0	0.8	0.8	0.8
抗酸化油脂組成物の水相粒子径(1日目)(nm)			-	-	300超(沈殿)	300超(沈殿)	300超(沈殿)	300以下	300以下

			実施例2-18	実施例2-19	実施例2-20	実施例2-21	実施例2-22	比較例2-8	比較例2-9
抗酸化油脂組成物	水相	ビタミンC	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		粉糖	6.3	6.2	6.2	6.2	3.7	-	-
		水	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	油相	大豆油	86.9	87.0	86.0	85.0	88.5	95.2	93.2
		レシチン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	1.0	1.0
		ビタミンE	-	-	1.0	2.0	1.0	-	2.0
	合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
水相中の水溶性固形分量（重量%）			70.3%	70.0%	70.0%	70.0%	60.0%	21.6%	21.6%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			7.9%	8.2%	8.2%	8.2%	11.0%	21.6%	21.6%
水相の量(重量%)			10.1%	10.0%	10.0%	10.0%	7.5%	3.8%	3.8%
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤の濃度(重量%)			0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
抗酸化油脂組成物の水相粒子径(1日目)(nm)			300以下	300以下	300以下	300以下	300以下	300以下	300以下

（配合の単位は重量%）

・大豆油には不二製油株式会社製「大豆白絞油」を使用した。

・ビタミンEにはエーザイ・フードケミカル(株)社製「イーミックス　70L」を使用した。

・レシチンには大豆レシチンを使用した。

・乳化剤１には、阪本薬品工業株式会社製ポリグリセリン縮合リシノレイン

酸エステル「CRS-75」を使用した。

・すべての配合において、調製時の水相に沈殿は確認されなかった。

[0053] ○ＣＤＭ酸化安定性評価法(検討２－２)

１．ＤＨＡ３７％、 ＥＰＡ１．９％を含有するＰＵＦＡ油８部に対し、各サンプル２部を添加し、撹拌した。

２．１の混合液を、ＣＤＭ測定装置（メトローム社製ＣＤＭ試験機「ランシマット」）にて、９６℃、空気吹込み量２０．０Ｌ／ｈ、検体仕込み量３．０ｇの条件で酸化安定性の評価を行った。

３．比較例２－４以上のＣＤＭ値が得られたものを合格と判断した。

[0054] 表２－４　結果

	比較例2-3	比較例2-4	比較例2-5	比較例2-6	比較例2-7	実施例2-16	実施例2-17
CDM値	6.95	11	-	-	-	16.08	24.21
合否判定	-	-	-	-	-	合格	合格

	実施例2-18	実施例2-19	実施例2-20	実施例2-21	実施例2-22	比較例2-8	比較例2-9
CDM値	14.67	15.75	14.31	14.95	13.93	9.7	10.3
合否判定	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格

・比較例２－５，２－６，２－７は抗酸化油脂組成物調製時に沈殿が発生したため、その後の抗酸化力評価は行わなかった。

[0055] 考察２

・上記の通り、レシチンを使用した場合でも、良好な抗酸化力が示された。

・試験的に、油溶性抗酸化剤であるビタミンEを添加したが、それによる効果は確認できなかった。

[0056] 検討３　各種水溶性固形分の検討

表３－１の配合にて、「○油脂組成物の調製法(検討３）」に従い、サンプルを調製した。得られたサンプルを「○ＣＤＭ酸化安定性評価法(検討３）」に従い、評価した。結果を表３－２に示した。

なお、実施例３－１５、比較例３－９については、○POVによる酸化安定性評価法（検討３）」に記載の方法で行った。結果を表３－３に示した。

[0057] 表３－１配合

			比較例3-1	実施例3-1	実施例3-2	実施例3-3	実施例3-4	実施例3-5	実施例3-6	実施例3-7
抗酸化油脂組成物	水相	ビタミンC	–	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		砂糖	–	4.0	–	–	–	–	–	–
		デキストリン1	–	–	4.0	–	–	–	–	–
		エリスリトール	–	–	–	4.0	–	–	–	–
		マルチトール	–	–	–	–	–	–	–	4.0
		フラクトオリゴ糖	–	–	–	–	4.0	–	–	–
		マルトデキストリン	–	–	–	–	–	4.0	–	–
		ポリデキストリン	–	–	–	–	–	–	4.0	–
		水	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	油相	乳化剤	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
		大豆油	80.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0
	合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
水相中の水溶性固形分量（重量%）			0.0%	42.9%	42.9%	42.9%	42.9%	42.9%	42.9%	42.9%
水相中の水溶性抗酸化剤量（重量%）			0.0%	14.3%	14.3%	14.3%	14.3%	14.3%	14.3%	14.3%
水相の量(重量%)			8.0%	14.0%	14.0%	14.0%	14.0%	14.0%	14.0%	14.0%
乳化剤/水			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤の濃度(重量%)			0.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
抗酸化油脂組成物の水相粒子径(1日目)(nm)			300超	64.45	62.71	W	48.04	沈殿なし	46.74	50.66

			実施例3-8	比較例3-2	実施例3-9	実施例3-10	比較例3-3	比較例3-4	実施例3-11	比較例3-5
抗酸化油脂組成物	水相	ビタミンC	2	1.11	1.11	1.11	0.8	0.8	0.8	1.11
		砂糖	–	–	1.39	3.18	–	0.97	3.49	–
		ソルビトール	4	–	–	–	–	–	–	–
		水	8	10	10	10	10	10	10	10
	油相	乳化剤	12	12	12	12	12	12	12	12
		大豆油	74	76.89	75.5	73.71	77.2	76.23	73.71	76.89
	合計		100	100	100	100	100	100	100	100
水相中の水溶性固形分量（重量%）			42.9%	10.0%	20.0%	30.0%	7.4%	15.0%	30.0%	10.0%
水相中の水溶性抗酸化剤量（重量%）			14.3%	10.0%	8.9%	7.8%	7.4%	6.8%	5.6%	10.0%
水相の量(重量%)			14.0%	11.1%	12.5%	14.3%	10.8%	11.8%	14.3%	11.1%
乳化剤/水			1.5	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤の濃度(重量%)			2	1.11	1.11	1.11	0.8	0.8	0.8	1.11
抗酸化油脂組成物の水相粒子径(1日目)(nm)			149.3	沈殿	61.3	62.06	沈殿	沈殿	65.55	沈殿

			実施例3-12	実施例3-13	比較例3-6	比較例3-7	実施例3-14	比較例3-8	実施例3-15	比較例3-9
抗酸化油脂組成物	水相	ビタミンC	1.11	1.11	0.8	0.8	0.8	2	1	1
		砂糖	1.39	3.18	–	0.97	3.49	–	–	–
		グリセリン	–	–	–	–	–	–	3.1	–
		水	10	10	10	10	10	8	3.3	3.3
	油相	乳化剤	12	12	12	12	12	12	5	5
		大豆油	75.5	73.71	77.2	76.23	73.71	78	87.6	90.7
	合計		100	100	100	100	100	100	100	100
水相中の水溶性固形分量(重量%)			20.0%	30.0%	7.4%	15.0%	30.0%	20.0%	55.4%	23.3%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			8.9%	7.8%	7.4%	6.8%	5.6%	14.3%	13.5%	23.3%
水相の量(重量%)			12.5%	14.3%	10.8%	11.8%	14.3%	14.0%	7.4%	4.3%
乳化剤/水			1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.5	1.5	1.5
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤の濃度(重量%)			1.11	1.11	0.8	0.8	0.8	2	1	1
抗酸化油脂組成物の水相粒子径(1日目)(nm)			61.3	62.06	沈殿	沈殿	65.55	沈殿	沈殿なし	沈殿

(配合の単位は重量%)

・デキストリン１には三和澱粉工業株式会社製「サンデック１５０」を使用した。

・フラクトオリゴ糖には、和光純薬製「フラクトオリゴ糖」を使用した。

・マルトデキストリンには、松谷化学株式会社製「パインデックス＃４」を使用した。

・ポリデキストリンにはダニスコ社製「ライテスウルトラ」を使用した。

・乳化剤には阪本薬品工業株式会社製ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル「CRS-75」を使用した。

・大豆油には不二製油株式会社製「大豆白絞油」を使用した。

・グリセリンにはキシダ化学株式会社製「食品添加物　グリセリン」を使用した。

・「粒子径(nm)１日目）は乳化工程後１日目の粒子径を測定した値を記載した。ここで、沈殿の発生はないが測定結果がダブルピークとなっているものはWと記載した。また、粒子径の測定はしなかったものの、目視で沈殿のないことを確認したサンプルについては「沈殿なし」とした。

・すべての配合において、調製時の水相に沈殿は確認されなかった。

[0058] ○油脂組成物の調製法(検討３)

１．水相に分類されている成分、及び油相に分類されている成分をそれぞれ混合し、溶解した。

２．水相と油相を混合し、油中水型に略乳化した。

３．２の乳化液を高圧ホモゲナイザー（３７Mpa、２０パス）にて油中水型乳化物に乳化した。

[0059] ○ＣＤＭ酸化安定性評価法(検討３)

１．各サンプルをＰＵＦＡ油（EPA19.8%、DHA45.4%含有）で４倍に希釈した。

２．1の希釈サンプル３．０ｇを、CDM測定装置（メトローム社製CDM試験機「ランシマット」）にて、９６℃、空気吹込み量２０．０Ｌ／ｈ、検体仕込み量３．０ｇ、(水の量７０ｍｌ）の条件で酸化安定性の評価を行った。また、サンプルの代わりに大豆油をＰＵＦＡ油で４倍に希釈し、同様に測定した値を「コントロール油脂のCDM値」とした。

３．２で得られた各希釈サンプルのＣＤＭ値を、「コントロール油脂のCDM値」で割り、２．９以上を合格とした。

なお、測定に際して沈殿が生じているサンプ゛ルについては、原則、ＣＤＭ値の測定は実施しなかった。

（大豆油３．０ｇを上記２の条件でCDM値を測定したところ、２０ｈｒであった）。

[0060] ○POVによる酸化安定性評価法（検討３）

１．実施例３－１５、比較例３－９のサンプル１重量部に対し、鮪油（マルハニチロ食品株式会社製「DHA２２K」を４重量部混合した。

２．得られた調合油を１００ｍｌ容トールビーカーへ５０ｍｌ入れ、アルミ箔で遮光の上、解放系で６０℃のインキュベーター内で８０ｒｐｍにて攪拌した。

３．経時的にサンプリングし、過酸化物価（ＰＯＶ）を測定した。ＰＯＶの測定はヨウ素滴定法に従った。

４．１０日目でのＰＯＶが５．０以下を合格とした。また、3日目でＰＯＶが1以上となるものは不合格とした。

なお、コントロールとして、大豆油１重量部に対して、同鮪油を４重量部混合したものを使用した。

[0061] 表３－２　結果１

	比較例3-1	実施例3-1	実施例3-2	実施例3-3	実施例3-4	実施例3-5	実施例3-6	実施例3-7
コントロール油脂のCDM	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
ｻﾝﾌﾟﾙのCDM	2.9	21.1	17.2	22.7	16.5	17.2	17.5	21.4
ｻﾝﾌﾟﾙ／ｺﾝﾄﾛｰﾙ	0.5	3.8	3.1	4.1	3.0	3.1	3.2	3.9

	実施例3-8	比較例3-2	実施例3-9	実施例3-10	比較例3-3	比較例3-4	実施例3-11	比較例3-5
コントロール油脂のCDM	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
ｻﾝﾌﾟﾙのCDM	26.9	－	24.46	29.66	－	－	24.88	－
ｻﾝﾌﾟﾙ／ｺﾝﾄﾛｰﾙ	4.9	－	4.4	5.4	－	－	4.5	－

	実施例3-12	実施例3-13	比較例3-6	比較例3-7	実施例3-14	比較例3-8
コントロール油脂のCDM	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
ｻﾝﾌﾟﾙのCDM	24.5	29.7	－	－	24.9	(15.5)
ｻﾝﾌﾟﾙ／ｺﾝﾄﾛｰﾙ	4.5	5.4	－	－	4.5	(2.8)

[0062] 表３－３　結果２

	Control	実施例3-15	比較例3-9
1日目	7.7	－	－
2日目	27.1	0	0
3日目	123.1	－	－
4日目	－	－	－
5日目	－	－	0
6日目	－	0	0
10日目	－	0	27.5
13日目	－	0	－

[0063] 考察

・水溶性固形分として各種糖質を使用した場合、沈殿の発生が抑制されることが確認された。

・比較例３－８は、1日目の段階で沈殿の発生が観察された。沈殿が発生したものは原則、CDM値の測定は行わないが、試験的にCDM値を測定した。その結果、砂糖を添加した実施例３－１及びソルビトールを添加した実施例３－８等の方が、CDM値は勝った。このことから、それ自身は抗酸化力を持たないと考えられる糖質の使用により、乳化の安定性のみならず、抗酸化力が向上していることが確認された。

・なお、CDM値は空気をバブリングすることによる、攪拌下での抗酸化力の測

定法で得られる数値であり、静置での保管を原則とする食品への適用においては、沈殿の発生により、抗酸化力はより低くなると推察された。

[0064] 検討３の２　各種水溶性固形分の検討

表３－４の配合にて、「〇油脂組成物の調製法(検討３の２）」に従い、サンプルを調製した。得られたサンプルを「〇ＣＤＭ酸化安定性評価法(検討３の２）」に従い、評価した。結果を表３－５に示した。

[0065] 表３－４　配合２

			比較例3-10	比較例3-11	実施例3-16
抗酸化油脂組成物	水相	ビタミンC	–	–	4.1
		カテキン	–	–	9.9
		ソルビトール	–	–	4.3
		水	–	–	15.0
	油相	乳化剤	–	–	12.0
		TBHQ	–	0.02	–
		大豆油	100.0	99.98	54.7
	合計		100.0	100.0	100.0
水相中の水溶性固形分量（重量%）			0.0%	0.0%	55.0%
水相中の水溶性抗酸化剤量（重量%）			0.0%	0.0%	42.0%
水相の量(重量%)			0.0%	0.0%	14.0%
乳化剤/水			0	0	0.8
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤の濃度(重量%)			0.0	0.0	14.0
抗酸化油脂組成物の水相粒子径(1日目)(nm)			–	–	124.3

（配合の単位は重量%）

・カテキンには太陽化学株式会社製「サンフェノン９０S」を使用した。

・大豆油には、不二製油株式会社製「大豆白絞油」を使用した。

・TBHQにはAmalfi社製製品（Product Number 3015200）を使用した。

・水相のあるすべての配合において、調製時の水相に沈殿は確認されなかった。

[0066] ○油脂組成物の調製法(検討３の２)

１．実施例３－１６については、水相に分類されている成分、及び油相に分類されている成分をそれぞれ混合し、溶解した。

比較例３－１０，３－１１については、油相の調製のみ行いサンプルとした。

２．実施例３－１６については、水相と油相を混合し、油中水型に略乳化した。

３．２の乳化液を高圧ホモゲナイザー（３７Mpa、２０パス）にて油中水型乳化物に乳化した。

[0067] ○ＣＤＭ酸化安定性評価法(検討３の２)

１．各サンプル１重量部に対し、ＰＵＦＡ油（EPA19.8%、DHA45.4%含有）を９重量部添加し希釈した。

２．1の希釈サンプル３．０ｇを、CDM測定装置（メトローム社製CDM試験機「ランシマット」）にて、９６℃、空気吹込み量２０．０Ｌ／ｈ、検体仕込み量３．０ｇ、(水の量７０ｍｌ）の条件で酸化安定性の評価を行った。

３．比較例３－１１、実施例３－１６のサンプルを用い得られた値を、比較例３－１０のサンプルを用い得られた値で割り、２以上となった場合に合格と判断した。

[0068] 表３－５　結果２

	比較例3-10	比較例3-11	実施例3-16
比較例3-10のCDM値(hrs)(コントロール)	5.6	5.6	5.6
サンプルのCDM値(hrs)	5.6	8.6	40.4
サンプル／コントロール	－	1.5	7.2

[0069] 考察

・PUFA油を多く配合した評価系においても、本発明に係る抗酸化油脂組成物は、TBHQをしのぐ高い抗酸化力を示した。なお、本評価系における、DHAとEP

Aの合計量は、５８．７重量％であった。即ち、DHAとEPAを合計60重量％程度含む不飽和脂肪酸含有油脂組成物においても、高い安定性が得られることが示された。

[0070] 検討４　抗酸化剤としてのアミノ酸の検討

表４－１の配合にて、「○油脂組成物の調製法（検討４）」に従い、サンプルを調製した。得られたサンプルを「○ＣＤＭ酸化安定性評価法（検討４）」に従い、評価した。結果を表４－２に示した。

[0071] 表４-１　配合

			実施例4-1	実施例4-2	実施例4-3	実施例4-4	実施例4-5	実施例4-6	実施例4-7	実施例4-8	実施例4-9	比較例4-1
抗酸化油脂組成物	水相	グリシン	2.00						2.00			
		プロリン								2.00	4.00	
		アラニン		1.14								
		フェニルアラニン			0.34							
		スレオニン				0.57						
		セリン					3.43					
		バリン						0.57				
		粉糖							4.00	4.00		
		マルチトール	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00			4.00	4.00
		水	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
	油相	乳化剤	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
		大豆油	74.00	74.86	75.66	75.43	72.57	75.43	74.00	74.00	72.00	76.00
合計			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
水相中の水溶性固形分量(重量%)			42.9%	39.1%	35.2%	36.4%	48.1%	36.4%	42.9%	42.9%	50.0%	33.3%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			14.3%	8.7%	2.8%	4.5%	22.2%	4.5%	14.3%	14.3%	25.0%	0.0%
水相の量(重量%)			14.0%	13.1%	12.3%	12.6%	15.4%	12.6%	14.0%	14.0%	16.0%	12.0%
乳化剤/水			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤の濃度(重量%)			2.0	1.1	0.3	0.6	3.4	0.6	2.0	2.0	4.0	0.0
抗酸化油脂組成物の水相粒子径(1日目)(nm)			64.82	沈殿なし	沈殿なし	沈殿なし	沈殿なし	沈殿なし	沈殿なし	67.82	沈殿なし	沈殿なし

（配合の単位は重量％）

・大豆油には、不二製油株式会社製「大豆白絞油」を使用した。

・乳化剤には阪本薬品工業株式会社製ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル「CRS-75」を使用した。

・グリシンとセリンには協和発酵バイオ株式会社製の食品添加物グレードを使用した。それ以外のアミノ酸は日理化学株式会社製の食品添加物グレードを使用した。

・すべての配合において、調製時の水相に沈殿は確認されなかった。

[0072] ○油脂組成物の調製法(検討４)

１．水相に分類されている成分、及び油相に分類されている成分をそれぞれ

混合し、溶解した。

２．水相と油相を混合し、油中水型に略乳化した。

３．２の乳化液を高圧ホモゲナイザー（３７Mpa、２０パス）にて油中水型乳化物に乳化した。

[0073] ○ＣＤＭ酸化安定性評価法(検討４)

１．EPA:19.1%、DHA：37.3%を含有するPUFA油９に対し、各サンプル１を添加し、撹拌した。

２．１の混合液を、CDM測定装置（メトローム社製CDM試験機「ランシマット」）にて、９６℃、空気吹込み量２０．０Ｌ／ｈ、検体仕込み量３．０ｇの条件で酸化安定性の評価を行った。

３．１のサンプルとして大豆油を使用したコントロールに対し、1.2倍以上のCDM値が得られたものを合格と判断した。

[0074] 表４－２　結果

	実施例4-1	実施例4-2	実施例4-3	実施例4-4	実施例4-5	実施例4-6	実施例4-7	実施例4-8	実施例4-9	比較例4-1
コントロール油脂のCDM(hr)	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
サンプルのCDM値(hr)	13.36	13.34	7.59	9.88	14.24	8.4	18.3	19.41	31.36	6.4
サンプル/コントロール	2.30	2.30	1.31	1.70	2.46	1.45	3.16	3.35	5.41	1.10

[0075] 考察

アミノ酸は種類により溶解度が異なり、溶解度の低いアミノ酸は水相へ溶解する量も低くなり、その分抗酸化力も弱くなる傾向がみられた。しかし、いずれのアミノ酸を使用した場合も、抗酸化力が向上する傾向が確認された。

[0076] 検討４の２　抗酸化剤としてのアミノ酸の検討（２）

各アミノ酸の抗酸化力を比較するため、水相におけるアミノ酸の濃度を１４４ｍMもしくは２５ｍＭにあわせ比較検討をおこなった。

表４－３の配合にて、「○油脂組成物の調製法（検討４）」に従い、サンプルを調製した。得られたサンプルを「○ＣＤＭ酸化安定性評価法（検討４の２）」に従い、評価した。結果を表４－４に示した。

[0077] 表４-３　配合

		検討例4-1	検討例4-2	検討例4-3	検討例4-4	検討例4-5	検討例4-6	検討例4-7	検討例4-8	検討例4-9	検討例4-10
水相	グリシン		0.086								
	ロイシン			0.151							
	イソロイシン				0.151						
	アルギニン					0.200					
	アスパラギン一水和物						0.173				
	グルタミン							0.168			
	メチオニン								0.172		
	トレオニン									0.137	
	ヒスチジン										0.178
	砂糖	8.00	7.91	7.85	7.85	7.80	7.85	7.83	7.83	7.86	7.82
	水	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
油相	乳化剤	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	大豆油	72.0	72.004	71.999	71.999	72.000	71.997	72.002	71.998	72.003	72.002
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
水相中水溶性固形分(重量%)		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
水相中の水溶性抗酸化剤量（重量%）			0.54	0.94	0.94	1.25	1.08	1.05	1.07	0.86	1.11
水相中アミノ酸濃度(mM)		-	144	144	144	144	144	144	144	144	144
粒子径(μm) 5℃ 1日後		48.94	46.85	45.91	45.92	46.41	46.34	52.15	53.2	52.55	51.9

		検討例4-11	検討例4-12	検討例4-13	検討例4-14	検討例4-15	検討例4-16	検討例4-17	検討例4-18	検討例4-19	検討例4-20
水相	アラニン	0.102									
	リジン塩酸塩		0.21								
	プロリン			0.132							
	セリン				0.121						
	バリン					0.135					
	グルタミン酸Na						0.194				
	アスパラギン酸Na							0.204			
	システイン								0.024		
	フェニルアラニン									0.033	
	トリプトファン										0.041
	砂糖	7.9	7.79	7.87	7.88	7.87	7.81	7.98	7.8	7.97	7.96
	水	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
油相	乳化剤	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	大豆油	71.998	72	71.998	71.999	71.995	71.996	71.816	72.176	71.997	71.999
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
水相中水溶性固形分(重量%)		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
水相中の水溶性抗酸化剤量（重量%）		0.64	1.31	0.82	0.76	0.84	1.21	1.26	0.15	0.21	0.26
水相中アミノ酸濃度(mM)		144	144	144	144	144	144	144	25	25	25
粒子径(μm)		52.04	53.20	52.50	50.08	49.72	50.64	54.13	52.07	48.00	49.82

（配合の単位は重量%）

・大豆油には、不二製油株式会社製「大豆白絞油」を使用した。

・乳化剤には阪本薬品工業株式会社製ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル「CRS-75」を使用した。

・すべての実施例配合において、調製時の水相に沈殿は確認されなかった。

[0078] ○ＣＤＭ酸化安定性評価法（検討４の２）

１．DHA 20.0% EPA5.7%を含有する魚油９に対し、各サンプル１を添加し、撹拌した。

２．１の混合液を、CDM測定装置（メトローム社製CDM試験機「ランシマット」）にて、９６℃、空気吹込み量２０．０Ｌ／ｈ、検体仕込み量３．０ｇの条件で酸化安定性の評価を行った。

３．検討例４－１以上のＣＤＭ値が得られたものを合格と判断した。

[0079] 表４－４　結果

	検討例 4-1	検討例 4-2	検討例 4-3	検討例 4-4	検討例 4-5	検討例 4-6	検討例 4-7	検討例 4-8	検討例 4-9	検討例 4-10
CDM値(hrs)	6.15	8.45	8.97	8.9	8.21	8.04	7.62	10.08	8.61	8.21

	検討例 4-11	検討例 4-12	検討例 4-13	検討例 4-14	検討例 4-15	検討例 4-16	検討例 4-17	検討例 4-18	検討例 4-19	検討例 4-20
CDM値(hrs)	8.72	8.87	10.09	8.27	8.91	8.02	8.28	7.32	7.28	8.13

[0080] 考察

・各アミノ酸のモル濃度あたりの抗酸化力の比較を行うため、比較対象とするアミノ酸が容易に溶解する濃度にそろえ、試験した。

・表４－４に示したように、試験した全てのアミノ酸において、検討例４－１以上のＣＤＭ値が得られ、合格と判断された。

・以上の結果より、本発明に係る所定の濃度にて油脂組成物を調製した場合には、十分な抗酸化力を示すことが推定された。

[0081] 検討５　固形分量、抗酸化剤量等の検討

表５－１の配合にて、「〇油脂組成物の調製法(検討５）」に従い、サンプルを調製した。得られたサンプルを「〇ＣＤＭ酸化安定性評価法(検討５）」に従い、評価した。結果を表５－２に示した。

[0082] 表５－１　配合

			実施例5-1	実施例5-2	実施例5-3	実施例5-4	実施例5-5	実施例5-6	実施例5-7	実施例5-8
抗酸化油脂組成物	水相	ビタミンC	2.20	2.20	2.25	2.20	2.20	2.20	2.25	2.25
		カテキン	–	–	–	–	–	–	–	1.35
		砂糖	16.50	12.60	7.55	3.13	2.10	1.23	3.08	7.55
		水	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
	油相	大豆油	61.30	65.20	70.20	74.67	75.70	76.57	80.27	68.85
		乳化剤	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	6.40	12.00
	合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
水相中の水溶性固形分量(重量%)			70.0%	64.9%	55.1%	40.0%	35.0%	30.0%	40.0%	58.2%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			8.2%	9.6%	12.6%	16.5%	17.9%	19.2%	16.9%	18.8%
水相の量(重量%)			26.7%	22.8%	17.8%	13.3%	12.3%	11.4%	13.3%	19.2%
乳化剤/水比			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.8	1.5
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤の濃度(重量%)			2.2	2.2	2.3	2.2	2.2	2.2	2.3	3.6
抗酸化油脂組成物の水相粒子径(1日目)(nm)			79.3	60.42	68.13	56.5	58.8	64.0	63.94	61

			実施例5-9	比較例5-1	実施例5-10	実施例5-11	比較例5-2	比較例5-3	実施例5-12
抗酸化油脂組成物	水相	ビタミンC	2.25	1.11	1.11	1.11	0.80	0.80	0.80
		カテキン	1.35	–	–	–	–	–	–
		砂糖	7.55	–	1.39	3.18	–	0.97	3.49
		水	8.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	油相	大豆油	72.85	76.89	75.50	73.71	77.20	76.23	73.71
		乳化剤	8.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
	合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
水相中の水溶性固形分量(重量%)			58.2%	10.0%	20.0%	30.0%	7.4%	15.0%	30.0%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			18.8%	10.0%	8.9%	7.8%	7.4%	6.8%	5.6%
水相の量(重量%)			19.2%	11.1%	12.5%	14.3%	10.8%	11.8%	14.3%
乳化剤/水比			1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤の濃度(重量%)			3.6	1.11	1.11	1.11	0.8	0.8	0.8
抗酸化油脂組成物の水相粒子径(1日目)(nm)			60	沈殿	61.3	62.06	沈殿	沈殿	65.55

(配合の単位は重量%)

・カテキンには太陽化学株式会社製「サンフェノン９０S」を使用した。

・大豆油には、不二製油株式会社製「大豆白絞油」を使用した。

・乳化剤には阪本薬品工業株式会社製ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル「CRS-75」を使用した。

・すべての実施例配合において、調製時の水相に沈殿は確認されなかった。

[0083] ○油脂組成物の調製法(検討５)

１．配合で水相に分類されている原材料を混合、溶解して水相とした。

２．油脂に、配合に従い乳化剤を溶解し、油相とした。

３．油相に水相を入れ、ホモミキサーにて混合し乳化液とした。

４．さらに、高圧ホモゲナイザー（３７Mpa、２０パス）にて油中水型乳化物に乳化した。

[0084] ○ＣＤＭ酸化安定性評価法(検討５)

１．DHA37% EPA1.9%を含有するPUFA油8部に対し、各サンプル2部を添加し、撹拌した。

２．１の混合液を、CDM測定装置（メトローム社製CDM試験機「ランシマット」）にて、９６℃、空気吹込み量２０．０Ｌ／ｈ、検体仕込み量３．０ｇの条件で酸化安定性の評価を行った。

３．１のサンプルの代わりに大豆油を使用したコントロールに対し、１．２倍以上のＣＤＭ値が得られたものを合格と判断した。

[0085] 表５－２　結果

	実施例5-1	実施例5-2	実施例5-3	実施例5-4	実施例5-5	実施例5-6	実施例5-7	実施例5-8
コントロール油脂のCDM値	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
ｻﾝﾌﾟﾙのCDM値	16.43	16.48	26.83	18.3	18.3	16.2	20.2	19.1
ｻﾝﾌﾟﾙ/ｺﾝﾄﾛｰﾙ	3.0	3.0	4.9	3.3	3.3	2.9	3.7	3.5

	実施例5-9	比較例5-1	実施例5-10	実施例5-11	比較例5-2	比較例5-3	実施例5-12
コントロール油脂のCDM値	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
ｻﾝﾌﾟﾙのCDM値	17.7	－	24.46	29.66	－	－	24.88
ｻﾝﾌﾟﾙ/ｺﾝﾄﾛｰﾙ	3.2	－	4.4	5.4	－	－	4.5

[0086] 考察

・水溶性固形分量、水溶性抗酸化剤量を所定量とすることで、高い抗酸化力を有する油脂組成物を得ることが出来た。

[0087] 検討６　固形分量、抗酸化剤量等の検討２

表６－１の配合にて、「○油脂組成物の調製法(検討６）」に従い、サンプルを調製した。得られたサンプルを「○ＣＤＭ酸化安定性評価法(検討６）」に従い、評価した。結果を表６－２に示した。

[0088] 表６-1

			実施例6-1	実施例6-2	実施例6-3	実施例6-4	実施例6-5	実施例6-6	実施例6-7	実施例6-8	実施例6-9	実施例6-10	実施例6-11	実施例6-12
抗酸化油脂組成	水相	ビタミンC	2.25	2.25	2.25	2.81	3.52	4.23	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
		カテキン	−	−	1.36	1.70	2.13	2.54	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
		砂糖	7.55	7.55	7.44	9.30	11.63	13.95	1.30	2.20	3.21	4.40	5.78	7.55
		水	8.00	8.00	8.00	10.00	12.50	15.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
	油相	大豆油	75.80	74.20	74.55	68.19	60.22	52.28	75.10	74.20	73.19	72.00	70.62	68.85
		乳化剤	6.40	8.00	6.40	8.00	10.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
	合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
水相中の水溶性固形分量(重量%)			55.1%	55.1%	58.0%	58.0%	58.0%	58.0%	38.0%	42.0%	46.0%	50.0%	54.0%	58.2%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			12.6%	12.6%	19.0%	18.9%	19.0%	19.0%	27.9%	26.1%	24.3%	22.5%	20.7%	18.8%
水相の量(重量%)			17.8	17.8	19.05	23.81	29.78	35.72	12.9	13.8	14.81	16	17.38	19.15
乳化剤／水			0.8	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤の濃度(重量%)			2.3	2.3	3.6	4.5	5.7	6.8	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
抗酸化油脂組成物の水相粒子径(1日目)(nm)			66	80	−	−	−	−	81	74	72	69	67	68

(配合の単位は重量%)

注：粒子径「－」は装置による測定は行っていないが、目視で沈殿の発生がないことを確認した。

・カテキンには太陽化学株式会社製「サンフェノン９０S」を使用した。

・大豆油には、不二製油株式会社製「大豆白絞油」を使用した。

・乳化剤には阪本薬品工業株式会社製ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル「CRS-75」を使用した。

・すべての配合において、調製時の水相に沈殿は確認されなかった。

[0089] ○油脂組成物の調製法(検討６)

１．配合で水相に分類されている原材料を混合、溶解して水相とした。

２．油脂に、配合に従い乳化剤を溶解し、油相とした。

３．油相に水相を入れ、ホモミキサーにて混合し乳化液とした。

４．さらに、高圧ホモゲナイザー（３７Mpa、２０パス）にて油中水型乳化物に乳化した。

[0090] ○ＣＤＭ酸化安定性評価法(検討６)

１．DHA37% EPA1.9%を含有するPUFA油8部に対し、各サンプル2部を添加し、撹拌した。

２．１の混合液を、CDM測定装置（メトローム社製CDM試験機「ランシマット」）にて、９６℃、空気吹込み量２０．０Ｌ／ｈ、検体仕込み量３．０ｇの条件で酸化安定性の評価を行った。

３．１のサンプルの代わりに大豆油を使用したコントロールに対し、１．２

倍以上のＣＤＭ値が得られたものを合格と判断した。

[0091] 表６－２　結果

	実施例6-1	実施例6-2	実施例6-3	実施例6-4	実施例6-5	実施例6-6	実施例6-7	実施例6-8	実施例6-9	実施例6-10	実施例6-11	実施例6-12
コントロール油脂のCDM値	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
ｻﾝﾌﾟﾙのCDM値	16.7	22.5	16.9	18.5	20.3	22.2	21	23.3	24.1	24.8	23.5	23.7
ｻﾝﾌﾟﾙ/ｺﾝﾄﾛｰﾙ	3.0	4.1	3.1	3.4	3.7	4.0	3.8	4.2	4.4	4.5	4.3	4.3

[0092] 考察

・配合の相違によらず、水溶性固形分量等が所定の範囲内であれば、強い抗酸化力を示すことが確認された。

[0093] 検討７　製造法の検討

製造法の違いによる、抗酸化力の相違について検証した。

表７－１の配合にて、「〇油脂組成物の調製法(検討７）」に従い、サンプルを調製した。得られたサンプルを表７－２に従い抗酸化力測定用サンプルを調製し、ランシマットへ供しCDM値を測定した。測定条件は、「９６℃、空気吹込み量２０．０Ｌ／ｈ、検体仕込み量３．０ｇ、(水の量７０ｍｌ）とした。なお、「抗酸化力測定用サンプル」は、配合に従い混合し、軽く撹拌し均一化し調製した。

CDM値は表７－３に記載した。比較例７－１に対し、１．５倍以上を合格とした。

[0094] 表7-1　配合

			実施例7-1	実施例7-2
抗酸化油脂組成物	水相	ビタミンC	0.33	3
		カテキン	0.17	1.5
		粉糖	1.13	10.18
		水	1.33	12
	油相	乳化剤	2	18
		大豆油	95.04	55.32
		合計	100	100
水相中の水溶性固形分量（重量%）			55.1%	55.0%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			16.9%	16.9%
水相の量(重量%)			3.0%	26.7%
乳化剤／水			1.50	1.50
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤濃度(重量%)			0.50	4.50
抗酸化油脂組成物の水相粒子径(1日目)(nm)			沈殿なし	沈殿なし

（配合の単位は重量%）

・カテキンには太陽化学株式会社製「サンフェノン９０S」を使用した。

・大豆油には不二製油株式会社製「大豆白絞油」を使用した。

・乳化剤には阪本薬品工業株式会社製ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル「CRS-75」を使用した。

[0095] 表７－２

		比較例7-1	実施例7-3	実施例7-4
抗酸化力測定用サンプル	実施例7－1の抗酸化油脂組成物	－	90	－
	実施例7－2の抗酸化油脂組成物	－	－	10
	大豆油	90		80
	PUFA油	10	10	10
	合計	100	100	100
CDM測定時の組成（計算値）	ビタミンC	－	0.3	0.3
	カテキン	－	0.15	0.15
	粉糖	－	1.02	1.02
	水	－	1.2	1.2
	乳化剤	－	1.8	1.8
	大豆油	90	85.53	85.53
	PUFA油	10	10	10
	合計	100	100	100

（配合の単位は重量%）

・PUFA油にはDHAとEPA合計で56.4重量%含有する油脂を使用した。

[0096] ○油脂組成物の調製法(検討７)

１．配合で水相に分類されている原材料を混合、溶解して水相とした。

２．油脂に、配合に従い乳化剤を溶解し、油相とした。

３．油相に水相を入れ、ホモミキサーにて混合し乳化液とした。

４．さらに、高圧ホモゲナイザー（３７Mpa、２０パス）にて油中水型乳化物に乳化した。

[0097] 表７－３　結果

	比較例7-1	実施例7-3	実施例7-4
CDM値	17.2	86.0	122.0
各ｻﾝﾌﾟﾙ/比較例7-1	1.0	5.0	7.1

[0098] 考察

抗酸化油脂組成物における抗酸化剤の濃度を変えて調製し、最終的に抗酸化剤が同量となるように調整して、CDM値を測定した。

表７－３に示す通り、抗酸化油脂組成物における抗酸化剤の濃度は所定の値

であれば、高い抗酸化力を示すことが示された。

また、抗酸化油脂組成物中の抗酸化剤の濃度を濃く作った実施例７－４の方が、より高い抗酸化力を示すことも確認された。

[0099] 検討８　部分脱水の検証

表８－１の試験A～Xにおいて、「脱水工程前」に記載する配合にて「○油脂組成物の調製法(検討８）」に従い、油脂組成物を調製した。その後、窒素を通気することにより部分脱水を行った。表８－１における「脱水工程後」には、脱水操作に伴い減少した質量を脱水された水分とし、脱水後の計算上の組成を記載した。

表８－１には、各サンプルの粒子径を適宜記載した。

得られたサンプルを「○CDM酸化安定性評価法(検討３）」に従い評価した。

結果を表８－２に示した。

[0100] 表８－１　配合

			試験A		試験B		試験C		試験D		試験E	
			実施例8-1	実施例8-2	実施例8-3	実施例8-4	実施例8-5	実施例8-6	実施例8-7	実施例8-8	実施例8-9	実施例8-10
脱水工程			前	後	前	後	前	後	前	後	前	後
抗酸化油脂組成物	水相	VC	2.20	2.22	2.20	2.33	2.25	2.31	2.25	2.33	2.25	2.34
		砂糖	16.50	16.68	12.60	12.79	11.00	11.29	8.80	9.10	7.55	7.84
		水	8.00	6.90	8.00	6.51	8.00	5.55	8.00	4.87	8.00	4.49
	油相	大豆油	61.30	62.07	65.20	66.19	66.75	68.53	68.95	71.29	70.20	72.87
		乳化剤	12.00	12.13	12.00	12.18	12.00	12.32	12.00	12.41	12.00	12.46
	合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
水相中の水溶性固形分量(重量%)			70.0%	73.3%	64.9%	69.9%	62.4%	71.0%	58.0%	70.1%	55.1%	69.4%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			8.2%	8.6%	9.6%	10.8%	10.6%	12.1%	11.8%	14.3%	12.6%	15.9%
水相の量(重量%)			26.7%	25.8%	22.8%	21.6%	21.3%	19.2%	19.1%	16.3%	17.8%	14.7%
乳化剤/水比			1.5	1.8	1.5	1.9	1.5	2.2	1.5	2.5	1.5	2.8
脱水率			–	13.8%	–	18.6%	–	30.6%	–	39.2%	–	43.9%
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤濃度(重量%)			2.2	2.22	2.2	2.33	2.25	2.31	2.25	2.33	2.25	2.34
粒子径(nm)1日目			79.3	78.2	60.42	60.97	沈殿なし	63.87	沈殿なし	65	68.13	65.66
粒子径(nm)9日目			W	W	W	沈殿なし	沈殿なし	沈殿なし	沈殿なし	107.4	沈殿	沈殿なし

			試験F		試験G		試験H		試験I		試験J		
			実施例8-11	実施例8-12	実施例8-13	実施例8-14	実施例8-15	実施例8-16	実施例8-17	実施例8-18	実施例8-19	実施例8-20	比較例8-1
脱水工程			前	後	前	後	前	後	前	後	前	後	後
抗酸化油脂組成物	水相	VC	2.25	2.34	2.25	2.36	2.25	2.37	2.20	2.32	2.25	2.40	2.40
		砂糖	6.60	6.86	4.40	4.62	3.08	3.25	2.10	2.22	–	–	–
		水	8.00	4.37	8.00	3.47	8.00	3.02	8.00	2.79	8.00	1.93	1.82
	油相	大豆油	71.15	73.96	73.35	76.96	74.67	78.71	75.70	80.01	77.75	82.88	82.97
		乳化剤	12.00	12.47	12.00	12.59	12.00	12.65	12.00	12.66	12.00	12.79	12.81
	合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
水相中の水溶性固形分量(重量%)			52.5%	67.8%	45.4%	66.8%	40.0%	65.1%	35.0%	61.9%	22.0%	55.5%	56.9%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			13.4%	17.2%	15.4%	22.6%	16.9%	27.5%	17.9%	31.7%	22.0%	55.5%	56.9%
水相の量(重量%)			16.9%	13.6%	14.7%	10.4%	13.3%	8.6%	12.3%	7.3%	10.3%	4.3%	4.2%
乳化剤/水比			1.5	2.9	1.5	3.6	1.5	4.2	1.5	4.5	1.5	6.6	7.0
脱水率			–	45.4%	–	56.7%	–	62.3%	–	65.1%	–	75.9%	77.2%
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤濃度(重量%)			2.25	2.34	2.25	2.36	2.25	2.37	2.2	2.32	2.25	2.40	2.40
粒子径(nm)1日目			沈殿なし	61.36	沈殿なし	63.91	62.94	57.68	58.8	53.7	沈殿なし	97.62	沈殿
粒子径(nm)9日目			沈殿なし	106.7	沈殿なし	103.8	沈殿なし	沈殿なし	94.0	83.2	沈殿なし	沈殿	—

			試験K		試験L		試験M		試験N		試験O	
			実施例8-21	実施例8-22	実施例8-23	実施例8-24	実施例8-25	実施例8-26	実施例8-27	実施例8-28	実施例8-29	実施例8-30
脱水工程			前	後	前	後	前	後	前	後	前	後
抗酸化油脂組成物	水相	VC	2.25	2.38	2.25	2.35	2.25	2.33	3.52	3.65	4.23	4.42
		カテキン	–	–	–	–	–	–	2.13	2.21	2.54	2.65
		砂糖	3.08	3.26	7.55	7.89	7.55	7.82	11.63	12.08	13.95	14.57
		水	8.00	2.76	8.00	3.86	8.00	4.72	12.50	9.08	15.00	11.19
	油相	大豆油	80.27	84.84	75.80	79.21	74.20	76.85	60.22	62.59	52.28	54.63
		乳化剤	6.40	6.76	6.40	6.69	8.00	8.28	10.00	10.39	12.00	12.54
	合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
水相中の水溶性固形分量(重量%)			40.0%	67.1%	55.1%	72.6%	55.1%	68.3%	58.0%	66.4%	58.0%	65.9%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			16.9%	28.3%	12.6%	16.7%	12.6%	15.7%	19.0%	21.7%	19.0%	21.5%
水相の量(重量%)			13.3%	8.4%	17.8	14.1	17.8	14.87	29.78	27.02	35.72	32.83
乳化剤/水比			0.8	2.4	0.8	1.7	1.0	1.8	0.8	1.1	0.8	1.1
脱水率			–	65.5%	–	51.8%	–	41.0%	–	27.4%	–	25.4%
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤濃度(重量%)			2.3	2.38	2.25	2.35	2.25	2.33	5.65	5.86	6.77	7.07
粒子径(nm)1日目			63.94	57.63	66	58	80	78	–	69	–	73
粒子径(nm)9日目			沈殿なし	沈殿なし	–	–	–	–	–	–	–	–

			試験P		試験Q			試験R		試験S		試験T	
			実施例8-31	実施例8-32	実施例8-33	実施例8-34	実施例8-35	実施例8-36	実施例8-37	実施例8-38	実施例8-39	実施例8-40	実施例8-41
脱水工程			前	後	前	後	後	前	後	前	後	前	後
抗酸化油脂組成物	水相	VC	2.30	2.30	2.30	2.30	2.40	2.25	2.38	2.25	2.35	2.25	2.35
		カテキン	–	–	–	–	–	1.35	1.43	1.35	1.41	1.35	1.41
		砂糖	8.80	9.10	8.80	9.10	9.20	–	–	1.30	1.36	2.20	2.30
		水	8.00	5.30	8.00	4.80	4.00	8.00	2.65	8.00	3.97	8.00	3.77
	油相	大豆油	72.90	75.10	74.50	77.20	77.70	76.40	80.84	75.10	78.38	74.20	77.62
		乳化剤	8.00	8.20	6.40	6.60	6.70	12.00	12.70	12.00	12.53	12.00	12.55
	合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
水相中の水溶性固形分量(重量%)			58.1%	68.3%	58.1%	70.4%	74.4%	31.0%	59.0%	38.0%	56.3%	42.0%	61.6%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			12.0%	13.8%	12.0%	14.2%	15.4%	31.0%	59.0%	27.9%	41.4%	26.1%	38.3%
水相の量(重量%)			19.1	16.7	19.1	16.2	15.6	11.6	6.46	12.9	9.09	13.8	9.83
乳化剤/水比			1.0	1.5	0.8	1.4	1.7	1.5	4.8	1.5	3.2	1.5	3.3
脱水率			–	33.8%	–	40.0%	50.0%	–	66.9%	–	50.4%	–	52.9%
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤濃度(重量%)			2.3	2.30	2.30	2.30	2.40	3.60	3.81	3.60	3.76	3.60	3.76
粒子径(nm)1日目			–	61	–	63.1	63.9	124	105	81	71	74	66
粒子径(nm)9日目			–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

			試験U		試験V		試験W		試験X		試験Y		
			実施例8-42	実施例8-43	実施例8-44	実施例8-45	実施例8-46	実施例8-47	実施例8-48	実施例8-49	実施例8-50	実施例8-51	比較例8-2
脱水工程			前	後	前	後	前	後	前	後	前	後	後
抗酸化油脂組成物	水相	VC	2.25	2.33	2.25	2.35	2.25	2.33	2.25	2.33	0.28	0.28	0.28
		カテキン	1.35	1.40	1.35	1.41	1.35	1.40	1.35	1.40	0.16	0.16	0.16
		砂糖	3.21	3.32	4.40	4.59	5.78	5.98	7.55	7.83	–	–	–
		ソルビトール	–	–	–	–	–	–	–	–	0.94	0.94	0.95
		水	8.00	4.77	8.00	3.97	8.00	4.76	8.00	4.56	1.00	0.60	0.40
	油相	大豆油	73.19	75.76	72.00	75.15	70.62	73.11	68.85	71.43	96.62	97.02	97.20
		乳化剤	12.00	12.42	12.00	12.53	12.00	12.42	12.00	12.45	1.00	1.00	1.01
	合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.0	100.0	100.0
水相中の水溶性固形分量(重量%)			46.0%	59.6%	50.0%	67.8%	54.0%	67.1%	58.2%	71.7%	57.9%	69.7%	77.7%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			24.3%	31.6%	22.5%	30.5%	20.7%	25.8%	18.8%	23.1%	11.6%	14.1%	15.6%
水相の量(重量%)			14.81	11.82	16	12.32	17.38	14.47	19.15	16.12	2.4%	2.0%	1.8%
乳化剤/水比			1.5	2.6	1.5	3.2	1.5	2.6	1.5	2.7	1.0	1.7	2.5
脱水率			–	40.4%	–	50.4%	–	40.5%	–	43.0%	–	40.0%	60.0%
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤濃度(重量%)			3.6	3.73	3.60	3.76	3.60	3.73	3.60	3.73	0.44	0.44	0.44
粒子径(nm)1日目			72	67	69	65	67	65	68	68	98.3	101.1	沈殿
粒子径(nm)9日目			–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

			試験Z			試験Z2		
			実施例8-52	実施例8-53	比較例8-3	実施例8-54	実施例8-55	比較例8-4
脱水工程			前	後	後	前	後	後
抗酸化油脂組成物	水相	VC	0.28	0.28	0.28	0.36	0.36	0.36
		カテキン	0.16	0.16	0.16	0.21	0.21	0.21
		ソルビトール	0.94	0.94	0.95	0.30	0.30	0.30
		水	1.00	0.50	0.20	1.30	0.80	0.40
	油相	大豆油	93.62	94.10	94.38	93.83	94.31	94.69
		乳化剤	4.00	4.02	4.03	4.00	4.02	4.04
	合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
水相中の水溶性固形分量(重量%)			57.9%	73.4%	87.4%	40.1%	52.1%	68.5%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)			11.6%	14.9%	17.6%	16.5%	21.6%	28.3%
水相の量(重量%)			2.4%	1.9%	1.6%	2.2%	1.7%	1.3%
乳化剤/水比			4.0	8.0	20.2	3.1	5.0	10.1
脱水率			–	50.0%	80.0%	–	38.5%	69.2%
抗酸化油脂組成物中の水溶性抗酸化剤濃度(重量%)			0.44	0.44	0.44	0.57	0.57	0.57
粒子径(nm)1日目			61.7	58.1	沈殿	54.6	45.8	沈殿
粒子径(nm)9日目								

(配合の単位は重量%)

・VCには、アスコルビン酸を使用した。

・カテキンには太陽化学株式会社製「サンフェノン９０S」を使用した。

・大豆油には不二製油株式会社製「大豆白絞油」を使用した。

・乳化剤には阪本薬品工業株式会社製ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル「CRS-75」を使用した。

・すべての配合において、調製時の水相に沈殿は確認されなかった。

[0101] ○油脂組成物の調製法(検討８)

１．配合で水相に分類されている原材料を混合、溶解して水相とした。

２．油脂に、配合に従い乳化剤を溶解し、油相とした。

３．油相に水相を入れ、ホモミキサーにて混合し乳化液とした。

４．さらに、高圧ホモゲナイザー（３７Mpa、２０パス）にて油中水型乳化物に乳化した。

５．窒素を通気することにより部分脱水を行った。

[0102] 表８－２　結果

	試験A		試験B		試験C		試験D		試験E	
	実施例8-1	実施例8-2	実施例8-3	実施例8-4	実施例8-5	実施例8-6	実施例8-7	実施例8-8	実施例8-9	実施例8-10
コントロール油脂のCDM値	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
サンプルのCDM値	16.4	16.4	16.48	16.78	–	18.85	–	18.97	26.83	27.4
サンプル/コントロール	3.0	3.0	3.0	3.1	–	3.4	–	3.4	4.9	5.0

	試験F		試験G		試験H		試験I		試験J		
	実施例8-11	実施例8-12	実施例8-13	実施例8-14	実施例8-15	実施例8-16	実施例8-17	実施例8-18	実施例8-19	実施例8-20	比較例8-1
コントロール油脂のCDM値	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
サンプルのCDM値	–	20.26	–	19.08	26.6	27.6	18.3	18.6	–	14.2	–
サンプル/コントロール	–	3.7	–	3.5	4.8	5.0	3.3	3.4	–	2.6	–

	試験K		試験L		試験M		試験N		試験O	
	実施例8-21	実施例8-22	実施例8-23	実施例8-24	実施例8-25	実施例8-26	実施例8-27	実施例8-28	実施例8-29	実施例8-30
コントロール油脂のCDM値	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
サンプルのCDM値	20.2	21.6	16.7	20	22.5	22.9	20.3	20.5	22.2	22.3
サンプル/コントロール	3.7	3.9	3.0	3.6	4.1	4.2	3.7	3.7	4.0	4.1

	試験P		試験Q			試験R		試験S		試験T	
	実施例8-31	実施例8-32	実施例8-33	実施例8-34	実施例8-35	実施例8-36	実施例8-37	実施例8-38	実施例8-39	実施例8-40	実施例8-41
コントロール油脂のCDM値	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
サンプルのCDM値	–	17	–	16.3	17	18.1	20.2	21	19.1	23.3	23
サンプル/コントロール	–	3.1	–	3.0	3.1	3.3	3.7	3.8	3.5	4.2	4.2

	試験U		試験V		試験W		試験X		試験Y		
	実施例8-42	実施例8-43	実施例8-44	実施例8-45	実施例8-46	実施例8-47	実施例8-48	実施例8-49	実施例8-50	実施例8-51	比較例8-2
コントロール油脂のCDM値	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.9	5.9	5.9
サンプルのCDM値	24.1	24.2	24.8	24.5	23.5	24.3	23.7	25.1	16.8	18.4	—
サンプル/コントロール	4.4	4.4	4.5	4.5	4.3	4.4	4.3	4.6	2.9	3.1	—

	試験Z			試験Z2		
	実施例8-52	実施例8-53	比較例8-3	実施例8-54	実施例8-55	比較例8-4
コントロール油脂のCDM値	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
サンプルのCDM値	22.0	23.2	—	22.7	22.9	—
サンプル/コントロール	3.8	4.0	—	3.9	3.9	—

[0103] 考察

・本検討において、適当な部分脱水を行うことにより、粒子径が縮小したり、また、経時的な沈殿の発生が抑制される等の効果が確認された。また、脱水により抗酸化力が向上する場合もあった。

・一方、過剰な脱水を行った場合は、沈殿の発生については逆効果となる場

合もあることが確認された。たとえば、比較例８－２、８－３，８－４のように、抗酸化油脂組成物中の水分が０．５重量％を下回るまで脱水すると、沈殿を生じ不適であった。

[0104] 検討９　効果の確認

本発明で得られる油脂組成物の、抗酸化力の比較確認を行った。

サンプルは表９－１に示した。効果はPOVの測定で行った。評価法の詳細は以下「〇POVによる酸化安定性評価法（検討９）」に記載の方法で行った。

結果を図1に示した。

[0105] 表９-1　サンプルの詳細

	比較例9-1	比較例9-2	比較例9-3	実施例9-1
大豆油	100	10	10	-
PUFA油	-	90	89.98	90
実施例5-10のサンプル	-	-	-	10
TBHQ	-	-	0.02	-
合計	100	100	100	100

(配合の単位は重量%)

・ＰＵＦＡ油はEPA19.8%、DHA45.4%含有する油脂を使用した。

[0106] 〇POVによる酸化安定性評価法（検討９）

１．表９－１の配合に従い調製した油脂を、50ｍｌ容ガラス瓶へ入れ、ふたをして、　60℃インキュベーターに入れ、80rpmで撹拌した。

２．適時にサンプリングし、過酸化物価（POV）を測定した。なおPOVの測定は基準油脂分析試験法に従った。

[0107] 考察

図１に示した通り、本発明に係る油脂組成物を使用した場合、PUFA油の酸化安定性が大豆油よりも高い値を示すようになった。その抗酸化力は、合成抗酸化剤であるＴＢＨＱを上回るものであった。

PUFA油は、その酸化安定性の低さから、使用態様が制限される場面も多か

ったが、本発明に係る油脂組成物を使用することで、大豆油のような一般的な油脂と同様に使用することが出来るようになったと推察された。

なお、本検討に際し、併せて臭気を確認する方法での官能評価を行った。ここでも、本発明に係る油脂組成物を使用したPUFA油は、魚臭さ等の異臭の発生が強く抑制され、汎用的な使用が可能なものであった。従来、魚油等においては、過酸化物価の数値上昇が顕在化する前から異臭が発生する場合もあり、異臭の発生には酸化とは別の要素の存在も想定されていた。しかし、本発明において、圧倒的に強力な抗酸化力を有する油脂組成物を用いることで、異臭の発生を抑えることが出来たことから、魚油等の異臭の発生は、酸化が主たる原因であることが示唆された。

図面の簡単な説明

[0108] [図1]本発明に係る油脂組成物の酸化防止効果を示す図である。

請求の範囲

[請求項1] 水溶性抗酸化剤を水相中２．５～６５重量％含有し、さらに糖質を、水相中の水溶性固形分が合計１８～７９重量％となるように添加された水相１～３８重量％が、油相中に分散されている、水分０．５～１８重量％を含有する抗酸化油脂組成物。

[請求項2] 該油相が、ポリグリセリン縮合リシノレート、シュガーエステル、グリセリン脂肪酸エステル、レシチンから選ばれる１種以上の油溶性乳化剤を、水の重量に対し０．７～９倍含有する、請求項１に記載の抗酸化油脂組成物。

[請求項3] 該水溶性抗酸化剤がビタミンC、アミノ酸、カテキンから選ばれる1以上である、請求項１に記載の抗酸化油脂組成物。

[請求項4] 該水溶性抗酸化剤がビタミンC、アミノ酸、カテキンから選ばれる1以上である、請求項２に記載の抗酸化油脂組成物。

[請求項5] 該アミノ酸がグリシン、グルタミン酸、アラニン、プロリン、リジン、トリプトファン、メチオニン、バリン、セリン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニン、アルギニン、トレオニン、システイン、アスパラギン酸、グルタミン、アスパラギンから選ばれる1以上である、請求項３に記載の抗酸化油脂組成物。

[請求項6] 該アミノ酸がグリシン、グルタミン酸、アラニン、プロリン、リジン、トリプトファン、メチオニン、バリン、セリン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニン、アルギニン、トレオニン、システイン、アスパラギン酸、グルタミン、アスパラギンから選ばれる1以上である、請求項４に記載の抗酸化油脂組成物。

[請求項7] 糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、請求項６に記載の抗酸化油脂組成物。

[請求項8] 糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、請求項１～５いずれ

か１項に記載の抗酸化油脂組成物。

[請求項9] 以下の工程による、抗酸化油脂組成物の製造法。

１．水溶性抗酸化剤を水相中２．５～６５重量％含有し、さらに糖質を、水相中の水溶性固形分が合計１８～７９重量％となるように含有する水相を調製する工程。

２．水相の割合が１～３８重量％であってかつ、抗酸化油脂組成物中の水分は０．５～１８重量％となるように、油相に該水相を分散する工程。

[請求項10] 該油相にポリグリセリン縮合リシノレート、シュガーエステル、グリセリン脂肪酸エステル、レシチンから選ばれる１種以上の油溶性乳化剤を、抗酸化油脂組成物中の水の重量に対し０．７～９倍含有させる、請求項９に記載の製造法。

[請求項11] 該水溶性抗酸化剤がビタミンC、アミノ酸、カテキンから選ばれる1以上である、請求項９に記載の製造法。

[請求項12] 該水溶性抗酸化剤がビタミンC、アミノ酸、カテキンから選ばれる1以上である、請求項１０に記載の製造法。

[請求項13] 該アミノ酸がグリシン、グルタミン酸、アラニン、プロリン、リジン、トリプトファン、メチオニン、バリン、セリン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニン、アルギニン、トレオニン、システイン、アスパラギン酸、グルタミン、アスパラギンから選ばれる1以上である、請求項１１に記載の製造法。

[請求項14] 該アミノ酸がグリシン、グルタミン酸、アラニン、プロリン、リジン、トリプトファン、メチオニン、バリン、セリン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニン、アルギニン、トレオニン、システイン、アスパラギン酸、グルタミン、アスパラギンから選ばれる1以上である、請求項１２に記載の製造法。

[請求項15] 糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、請求項９に記載の製

造法。

[請求項16] 糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、請求項１０に記載の製造法。

[請求項17] 糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、請求項１１に記載の製造法。

[請求項18] 糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、請求項１２に記載の製造法。

[請求項19] 糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、請求項１３に記載の製造法。

[請求項20] 糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリン、マルトース、オリゴ糖から選ばれる１以上である、請求項１４に記載の製造法。

[請求項21] 請求項９～２０いずれか1項に記載の製造法において得られる抗酸化油脂組成物に含まれる水分のうち、１２～７６重量％を脱水し、該抗酸化油脂組成物中の水分を０．５～１８重量％とする、抗酸化油脂組成物の製造法。

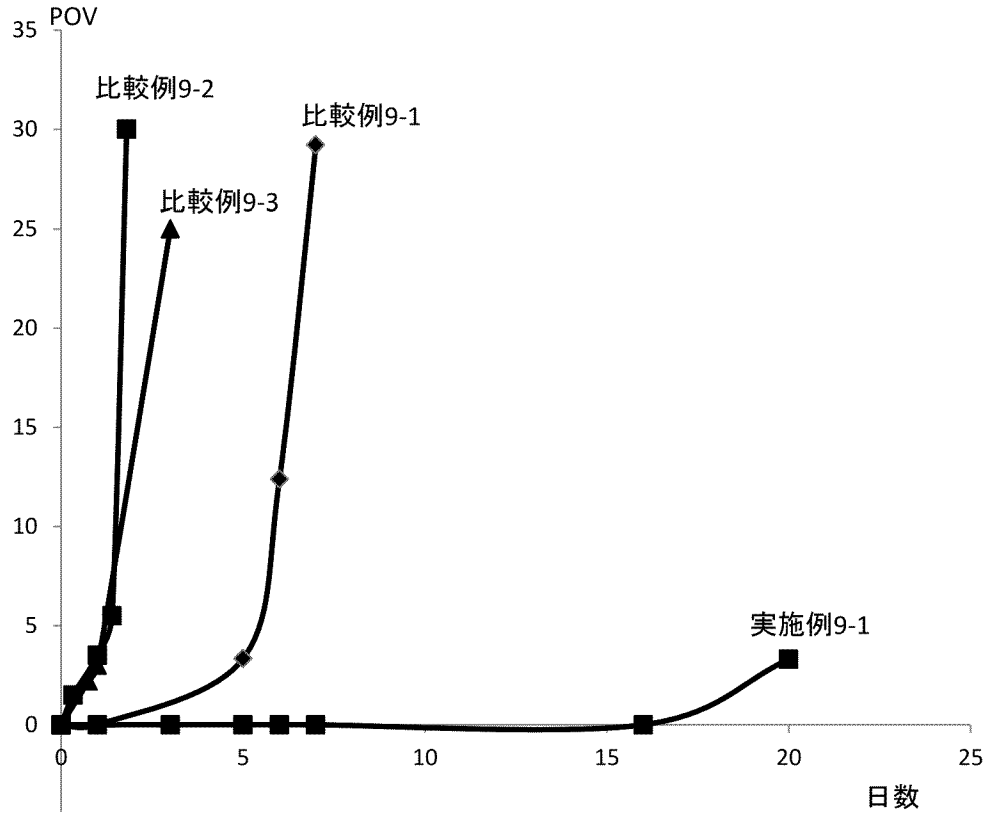
[請求項22] 請求項１～７いずれか１項に記載の抗酸化油脂組成物を０．１～１００重量％含有する、不飽和脂肪酸含有油脂組成物。

[請求項23] 請求項８に記載の抗酸化油脂組成物を０．１～１００重量％含有する、不飽和脂肪酸含有油脂組成物。

[請求項24] DHAとEPAを合計で０．１～６０重量％含有する、請求項２２に記載の不飽和脂肪酸含有油脂組成物。

[請求項25] DHAとEPAを合計で０．１～６０重量％含有する、請求項２３に記載の不飽和脂肪酸含有油脂組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/007906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C11B5/00(2006.01)i, *A23D7/00*(2006.01)i, *C09K15/00*(2006.01)i

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)
C11B5/00, A23D7/00, C09K15/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS(STN), FSTA(STN),
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 63-012697 A (NOF Corp.), 20 January 1988 (20.01.1988), claims; examples (particularly, example 3) (Family: none)	1-2,8-10, 15-16,22-25 5-7,13-14, 19-20 17-18,21
X Y A	JP 2002-142673 A (T. Hasegawa Co., Ltd.), 21 May 2002 (21.05.2002), claims; paragraphs [0019], [0024]; table 1; examples (particularly, example 6) (Family: none)	1-4,9-12, 22-25 5-6,13-14 17-18,21
Y	JP 62-153385 A (Riken Vitamin Co., Ltd.), 08 July 1987 (08.07.1987), claims; examples (Family: none)	5-7,13-14, 19-20

☒ 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 16 March 2017 (16.03.17)	Date of mailing of the international search report 11 April 2017 (11.04.17)
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/JP2017/007906

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 05-084436 A (Shadan Hojin Marino Forum 21), 06 April 1993 (06.04.1993), claims; paragraphs [0005], [0007] to [0009]; examples (Family: none)	5-7,13-14, 19-20

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００７９０６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C11B5/00(2006.01)i, A23D7/00(2006.01)i, C09K15/00(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C11B5/00, A23D7/00, C09K15/00

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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）

CAplus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)
FSTA (STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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	JP 63-012697 A (日本油脂株式会社) 1988.01.20, 特許請求の範囲, 実施例 (特に, 実施例 3) 等 (ファミリーなし)	1-2, 8-10, 15-16, 22-25
---		---
Y		5-7, 13-14, 19-20
---		---
A		17-18, 21

☑　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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
１６．０３．２０１７	１１．０４．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　４７６７
井上　恵理
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　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 --- Y --- A	JP 2002-142673 A（長谷川香料株式会社） 2002.05.21，特許請求の範囲，段落[0019]，[0024]，表 1，実施例（特に，実施例 6）等（ファミリーなし）	1-4，9-12，22-25 --- 5-6，13-14 --- 17-18，21
Y	JP 62-153385 A（理研ビタミン株式会社） 1987.07.08，特許請求の範囲，実施例等（ファミリーなし）	5-7，13-14，19-20
Y	JP 05-084436 A（社団法人マリノフォーラム２１） 1993.04.06，特許請求の範囲，段落[0005]，[0007]-[0009]，実施例等（ファミリーなし）	5-7，13-14，19-20