

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7152155号
(P7152155)

(45)発行日 令和4年10月12日(2022.10.12)

(24)登録日 令和4年10月3日(2022.10.3)

(51)国際特許分類 F I
 A 2 3 L 5/41 (2016.01) A 2 3 L 5/41
 A 2 3 L 5/43 (2016.01) A 2 3 L 5/43

請求項の数 8 (全17頁)

(21)出願番号	特願2017-533930(P2017-533930)	(73)特許権者	520029561
(86)(22)出願日	平成28年1月11日(2016.1.11)		ヘルステック バイオ アクティブズ, エ
(65)公表番号	特表2018-501793(P2018-501793 A)		ス. エル. ユー
(43)公表日	平成30年1月25日(2018.1.25)		スペイン王国 0 8 0 2 9 バルセロナ、
(86)国際出願番号	PCT/EP2016/050355	(74)代理人	5、ダイアゴナル、5 4 9
(87)国際公開番号	WO2016/113210	(72)発明者	110000855弁理士法人浅村特許事務所
(87)国際公開日	平成28年7月21日(2016.7.21)		カノ ヘルナンデス, ジーザス
審査請求日	平成30年12月18日(2018.12.18)		スペイン国, (ムルシア), 3 0 5 8 8
審判番号	不服2021-509(P2021-509/J1)		ベニエル, 1 4 3 - 1 4 5, クトラ. デ
審判請求日	令和3年1月14日(2021.1.14)		ゼネタ
(31)優先権主張番号	15151362.9	(72)発明者	オルテウ バエナ, ヤゴ
(32)優先日	平成27年1月16日(2015.1.16)		スペイン国, 0 8 0 2 9 バルセロナ、
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(72)発明者	5 4 9, アベニュー ディアグナル
		(72)発明者	ドール, トム ネリー エー.
			スペイン国, 0 8 0 2 9 バルセロナ、
			最終頁に続く

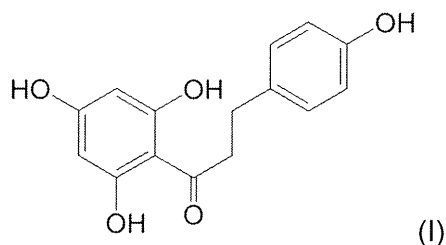
(54)【発明の名称】 天然由来の色安定剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

有色の飲料又は食品製品の色を少なくとも7日間安定化するための、式(I)

【化1】



10

の化合物、又は1つ又は複数のヒドロキシル基で置換されていてもよいC₂からC₆アルカンモノ酸又は二酸とそのエステルもしくはその塩を含む組成物であって、該有色の飲料又は食品製品が染料を含み、該染料がアナトー抽出物、アスタキサンチン、脱水ビート、カンタキサンチン、ベーターアポ-8'-カロテナール、ベーターカロテン、コチニール抽出物、カルミン、銅クロロフィリン(chlorophyllin)ナトリウム、グルコン酸第1鉄、乳酸第1鉄、エノシアニナ、ヘマトコッカス藻粗粉、キャロット種子油、トウモロコシ胚乳油、パプリカ、パプリカ含油樹脂、ファフィア属酵母、リボフラビン、

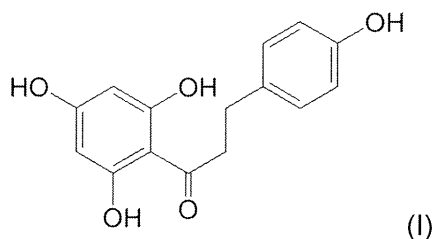
20

サフラン、二酸化チタン、ターメリック含油樹脂、ビキシン、及びこれらの組み合わせから成る群から選択される天然由来の染料、又はその合成された等価物、或いは合成染料であり、

該式（Ⅰ）の化合物又は1つ又は複数のヒドロキシル基で置換されていてもよいC₂からC₆アルカンモノ酸又は二酸とのそのエステルもしくはその塩が、該飲料又は食品製品中に約10ppmから約50ppmの範囲で存在している、
上記組成物。

【請求項2】

有色飲料又は食品製品の色不安定性又は色褪せを少なくとも7日間防ぐための、式（Ⅰ）
【化2】



の化合物、又は1つ又は複数のヒドロキシル基で置換されていてもよいC₂からC₆アルカンモノ酸又は二酸とのそのエステルもしくはその塩を含む組成物であって、該有色の飲料又は食品製品が染料を含み、該染料がアナトール抽出物、アスタキサンチン、脱水ビート、カンタキサンチン、ベーターアポ-8'-カロテナル、ベーターカロテン、コチニール抽出物、カルミン、銅クロロフィリン（chlorophyllin）ナトリウム、グルコン酸第1鉄、乳酸第1鉄、エノシアニナ、ヘマトコッカス藻粗粉、キャロット種子油、トウモロコシ胚乳油、パプリカ、パプリカ含油樹脂、ファフィア属酵母、リボフラビン、サフラン、二酸化チタン、ターメリック含油樹脂、ビキシン、及びこれらの組み合わせから成る群から選択される天然由来の染料、又はその合成された等価物、或いは合成染料であり、

該式（Ⅰ）の化合物又は1つ又は複数のヒドロキシル基で置換されていてもよいC₂からC₆アルカンモノ酸又は二酸とのそのエステルもしくはその塩が、該飲料又は食品製品中に約10ppmから約50ppmの範囲で存在している、
上記組成物。。

【請求項3】

前記化合物（Ⅰ）をアスコルビン酸と組み合わせて用いる、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】

前記合成染料が、FD&C Blue No. 1、FD&C Blue No. 2、FD&C Green No. 3、Orange B、Citrus Red No. 2、FD&C Red No. 3、FD&C Red No. 40、FD&C Yellow No. 5、FD&C Yellow No. 6、Citrus Red No. 2、D&C Red No. 28、D&C Yellow No. 10、合成酸化鉄、グルコン酸第1鉄、ウルトラマリンブルー、ウルトラマリングリーン、ウルトラマリンバイオレット、ウルトラマリレッド及びこれらの組み合わせから成る群より選択される、請求項3に記載の組成物。

【請求項5】

アスコルビン酸が、約0.1ppmから約500ppmの範囲で存在している請求項3又は4に記載の組成物。

【請求項6】

アスコルビン酸が、約1ppmから約300ppmの範囲で存在している、請求項3又は4に記載の組成物。

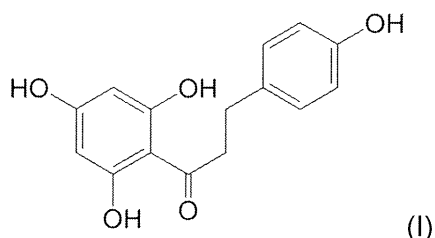
【請求項7】

アスコルビン酸が、約 50 ppm から約 200 ppm の範囲で存在している、請求項 3 又は 4 に記載の組成物。

【請求項 8】

アナトー抽出物、アスタキサンチン、脱水ビート、カンタキサンチン、ベーターアポ-8'-カロテナール、ベーターカロテン、コチニール抽出物、カルミン、銅クロロフィリン (chlorophyllin) ナトリウム、グルコン酸第 1 鉄、乳酸第 1 鉄、エノシアニナ、ヘマトコッカス藻粗粉、キャロット種子油、トウモロコシ胚乳油、パプリカ、パプリカ含油樹脂、ファフィア属酵母、リボフラビン、サフラン、二酸化チタン、ターメリック含油樹脂、ビキシン、及びこれらの組み合わせから成る群から選択される天然由来の染料、又はその合成された等価物、或いは合成染料で、少なくとも 7 日間有色の飲料又は食品製品の色を安定化し、色不安定性又は色褪せを防ぐ方法であって、
該方法が有効量の式 (I)

【化 3】



の化合物、又は 1 つ又は複数のヒドロキシル基で置換されていてもよい C₂ から C₆ アルカンモノ酸又は二酸とのそのエステルもしくはその塩、或いは有効量の式 (I) 化合物又は 1 つ又は複数のヒドロキシル基で置換されていてもよい C₂ から C₆ アルカンモノ酸又は二酸とのそのエステルもしくはその塩を含む着色組成物と、最終製品又は最終製品の先驱体とを組み合わせることを含み、

該式 (I) の化合物又は 1 つ又は複数のヒドロキシル基で置換されていてもよい C₂ から C₆ アルカンモノ酸又は二酸とのそのエステルもしくはその塩が、該飲料又は食品製品中に約 10 ppm から約 50 ppm の範囲で存在している、

上記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有色の飲料または食品製品の色不安定性または色褪せの防止に関する。天然由来の色安定剤、および前記安定剤を製品中に含むことにより有色の製品の色不安定性または色褪せを防ぐ方法を対象とする。

【背景技術】

【0002】

消費者は、食品もしくは飲料製品または任意の消費者製品の色により、該製品を受け入れるか拒絶するかをしばしば決定する。光、空気、極端な温度、湿気への曝露および／または保管状態により引き起こされる退色を、食品に色を付与することによって相殺することにより、受け入れを促すこともできる。

【0003】

酸化および／または還元は、色不安定性または色褪せの主要な原因であると信じられている。酸化および／または還元は、化学的に、光により、または微生物もしくは酵素によって生物学的に誘導することができ、しかしながら、一般に光が支配的なイニシエータである。天然および合成（または人工）染料のいずれも、最も典型的には、UV 光への曝露時に劣化し、または色褪せることが知られている。アスコルビン酸、ヒドロキシメチルフルフラール (HFC S 中で形成される HMF) および金属などの二次的な化学的還元イニシエータが、特定の飲料中に存在するかもしれない。さらに、これらのイニシエータは、

光とともに働いて、染料を色褪せさせる。従って、飲料製品中にアスコルビン酸などの抗酸化剤が存在すると、色褪せが促進され得る。

【0004】

染料は、HMFおよび他の糖分解産物と反応して、褐色化化合物を形成し得る。果汁中で非常に顕著である該反応の機構は既知であり、極めて温度依存的であって、酸素の存在により早まる。ガラスまたはポリエチレンテレフタレート（PET）容器中に飲料を包装する場合、よりいっそう色不安定性または色褪せが問題になりやすい。

【0005】

退色を防ぐための多くの解決策が、これまでに記載されてきた。文献WO9714319A1には、アントシアニンの輝度を深め、改善し、その安定性を増加させるため、アントシアニンと、フラボノイドグルクロニド類および硫酸塩、ガラクトシド並びにコーヒー酸誘導体から選択される色素改善剤とを組み合わせることが記載されている。

【0006】

文献JP6-93199には、天然のガーデニアイエロー染料の抗色褪せ剤として、クロロゲン酸、コーヒー酸またはフェルラ酸を使用することが開示されている。文献US5,314,686は、ローズマリー、セージおよびタイムが、アナトー、ピキシン、パプリカおよびカロテノイド類などの天然の染料に対して色温存特性を有することを開示している。

【0007】

文献US5,336,510には、ビタミンC強化されたアゾ着色飲料の色安定剤としてリボフラビン（ビタミンB2）を使用することが開示されている。文献US6,379,729には、アントシアニンで着色された食品または飲料の色安定化効果を得るため、亜硫酸およびソルビン酸を組み合わせ使用することが開示されている。文献WO2013013014には、天然源に由来する染料の保護物質として、酵素的に修飾されたイソクエルシトリン（EMIQ）、ルチンおよびミリシトリン、並びにフマル酸を使用することが記載されている。

【0008】

文献US8,420,141（US2004/0091589）には、合成着色飲料の色褪せを、炭素原子に不飽和および酸化のいずれも含有するC₆-C₃フェニルプロペンカルボニル化合物である、植物由来の色安定剤を用いて防止することが記載されている。植物由来の色安定剤の一群として、カルコン類について、具体的に言及されたカルコン類の一つであるフロレチンとともに言及されている。しかしながら、カルコンは、不飽和の共役ケトンである一方で、フロレチンは、ジヒドロカルコンであり、従ってケト基と結合する二重結合を持たない。フロレチンは、従って誤って言及されており、特にスチリル不飽和の除去により色褪せ保護の消失がもたらされることについて述べることにより、前記二重結合の重要性が、3から6段においてよりいっそう強調されている。同じことは、さらに、天然起源の高強度甘味料であるモナチンの劣化を減少させるためにC₆-C₃フェニルプロペンカルボニル化合物を用いるUS2010/0075005に対しても適用される。

【0009】

Food Chemistry 141（2013）3451～3458は、カラメルの褐色化強度および抗酸化能力を増加させるための、フロレチンのようなポリフェノール類の使用に関する。糖およびポリフェノールの系において、褐色色素の産生は、ポリフェノール類（またはその熱変化物）と糖カラメル化中間体および生成物との間での化学反応の過程であろうことが述べられている。US2010/0202996は、カール、ウェア、および色褪せについて改善された特性を有する、髪ウェーブ組成物における、フロレチンのようなフェノール化合物の使用に関する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

天然または人工の着色料を用いて着色された有色の飲料または食品製品の、色不安定性、色褪せまたは退色を効率的に減少させまたは防止する、天然由来の染料安定化剤の開発に対する当技術分野のニーズがある。

【課題を解決するための手段】

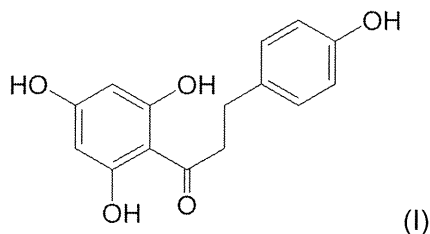
【0011】

本発明に付随する実施例に示すように、本発明の発明者は、例えば飲料などの消費者製品に、式（I）の化合物を添加したときに、前記化合物（I）が、前記製品に対して、合成または天然由来の染料により授けられた色の不安定性、色褪せまたは退色を、驚いたことに減少させまたは防止することができることを見出した。

【0012】

従って、一つの態様において、本発明は、有色の飲料または食品製品の色を安定化し、色不安定性または色褪せを防止するための、式（I）

【化1】



の化合物またはその誘導体もしくはその塩の使用について言及する。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、時間が経つにつれての、フロレチン（50 ppm）を有するおよびフロレチンを含まない飲料の吸光度（465 nm）を表す。

【図2】図2は、希釈体積（上パネル）またはA l t r a t e n e重量（下パネル）のいずれかを変化させることにより、異なるβ-カロテン濃度での試料の吸光度（466 nm）を表す。

【図3】図3は、時間が経つにつれての、非炭酸飲料（試料A、B、C、D）の吸光度（466 nm）を表す。

【図4】図4は、時間が経つにつれての、炭酸飲料（試料A、B、C、D）の吸光度（466 nm）を表す。

【図5】図5は、試料AおよびCの値を示す。

【発明を実施するための形態】

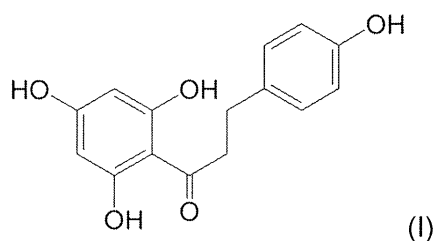
【0014】

上記のとおり、本発明の発明者らは、式（I）の化合物が、驚いたことに、合成または天然由来の染料により前記製品に対して授けられた色の、色不安定性または色褪せまたは退色を、実質的に減少させることができ、または防止することができることを見出した。

【0015】

従って、第一の態様において、本発明は、有色の飲料または食品製品の色を安定化し、色不安定性または色褪せを防ぐための、式（I）

【化2】

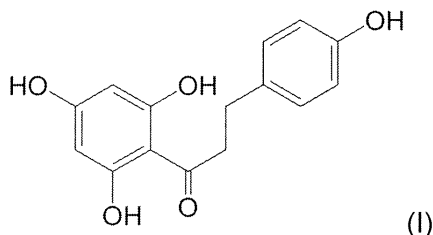


の化合物またはその誘導体もしくはその塩の使用について言及する。

【0016】

一般に、フロレチンとして知られている式 (I)

【化3】



10

の化合物は、天然フェノール類の一種であるジヒドロカルコンである。天然には、リンゴの木の葉およびマンシュウアンズ中に見出すことができる。フロレチンは、リンゴ、リンゴジュースおよびアップルサイダーから得ることができる。また、この化合物は、市販されている。さらに、該式 (I) 化合物は、当業者に知られた手順に従い合成することができる。従って、本明細書中で用いる式 (I) の化合物は、任意の合成等価物をも意味する。上述したように、本発明による式 (I) の化合物の使用は、その誘導体またはその塩の使用をも含む。

【0017】

本明細書で使用する用語「合成等価物」とは、合成的に作製したフロレチンを意味する。

20

【0018】

本明細書で使用する用語「誘導体」は、フロレチンエステル、具体的には、酸が1つまたは複数のヒドロキシル基で置換されていてもよい、C₂からC₆アルカンモノ酸または二酸とのエステルを意味する。かかる酸の例としては、酢酸、リンゴ酸、乳酸または酒石酸が挙げられる。フロレチンの1、2、3または4つのヒドロキシル基は、同一または異なるアルカン酸でエステル化されていてもよい。

【0019】

式 (I) の化合物の塩は、アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物などの無機塩基と形成されてもよい。かかる塩の例としては、ナトリウムおよびカリウム塩が挙げられる。

30

【0020】

本明細書で使用する用語「色褪せ」は、色の色相または強度が失われることを意味する。上述のとおり、式 (I) の化合物は、色褪せだけでなく、色不安定性または退色を防止することができる。従って、本明細書で使用する用語「色安定剤」は、色不安定性、色褪せまたは退色を防止するまたは減少させることのできる化合物を意味する。同様に、本明細書中で用いる用語「色安定化量」は、合成または天然由来の染料によって製品に授けられた色の色不安定性、色褪せまたは退色を実質的に減少しまたは防止するのに十分な量を意味する。

【0021】

本発明による化合物 (I) の有効量は、本発明による飲料もしくは食品製品または他の消費者製品に添加され、または組み合わせられる。その結果、処理される製品の種類および色保護が望まれる時間の長さに応じて、有効量を変更することができる。

40

【0022】

好ましい実施形態において、前記色安定剤化合物は、少なくとも1月の期間、より好ましくは少なくとも2月の期間、よりいっそう好ましくは少なくとも3月の期間、よりいっそう好ましくは少なくとも6月の期間、色を安定化し、色不安定性、色褪せまたは退色を防止することができる。

【0023】

典型的には、該製品が任意の温度への曝露される長さは限定されず、保管、輸送および展示される間に経験する温度の最大幅（例えば、0℃から40℃、10℃から30℃、2

50

0℃から25℃)を含む周囲条件の下で保存される。

【0024】

本明細書で使用する用語「飲料」は、ガラスまたはプラスチック（PETなど）容器に含有されているかもしれない完成した飲料を意味し、しかしながら、飲料製造における任意の時点、すなわち、シロップ、濃縮物または完成された飲料に天然由来の色安定剤が添加してもよい。本明細書中で用いる、かかる飲料には、炭酸飲料、非炭酸飲料、ソフトドリンク、果汁、果汁風味ドリンク、果物風味ドリンク、栄養ドリンク、ハイドレーションドリンク、スポーツドリンク、健康およびウェルネスドリンク、清涼飲料、冷凍レディ・トゥ・ドリンク飲料、冷凍炭酸飲料、液状濃縮物、コーヒー飲料、茶飲料、乳製品飲料、大豆飲料、野菜ドリンク、フレーバーウォーター、エンハンスドウォーターまたはアルコール飲料が含まれるがこれらに限定されない。

10

【0025】

従って、本発明による飲料製品は、無発泡および炭酸飲料のいずれも含む。本明細書中、用語「炭酸飲料」は、アルコールを含まない液体として消費されることを意味し、また、0.2 CO₂体積以上の二酸化炭素濃度を持つように作られる、水、ジュース、風味および甘味料のいかなる組み合わせも含む。用語「CO₂体積」とは、液体に吸収される二酸化炭素の量であって、1 CO₂体積が、25℃において製品1リットルに対し1.96グラムの二酸化炭素（CO₂）（0.0455 M）と等しい量を意味するよう理解される。炭酸飲料の非限定的な例は、ビタミン類、アミノ酸、タンパク質、炭水化物、脂質またはそれらのポリマーなどの代謝的に活性な物質の存在により健康またはウェルネス上の利益を提供する飲料と同様に、ソフトドリンクの方式によって炭酸ガスを入れられた、風味付けされたセルツァー炭酸水、ジュース、コーラ、レモンライム、ジンジャーエールおよびルートビア飲料を含む。かかる製品は、牛乳、コーヒーまたは茶もしくは他の植物由来の固体を含有するよう作製されてもよい。かかる飲料は、1つまたは複数の機能性食品を含有するよう作製することもできる。本明細書中、「機能性食品」は、最低限、専門誌またはテキストにおいて書かれているような、一般的もしくは特定の健康上の利益またはウェルネス感覚のいずれかを持つことが明らかになっている物質である。機能性食品は、しかしながら、必ずしも特定の種類の病状を治す、または予防するよう作用しない。

20

【0026】

本明細書中、用語「無発泡飲料」は、アルコールを含まない液体飲料として消費されることを意味し、0.2体積以下の二酸化炭素を持つ、水および成分の任意の組み合わせである。無発泡飲料の非限定的な例は、フレーバーウォーター、茶、コーヒー、ネクター、ミネラルドリンク、スポーツ飲料、ビタミンウォーター、ジュースを含む飲料、パンチまたはこれらの飲料の濃縮物並びに少なくとも約45重量パーセントのジュースを含有する飲料濃縮物を含む。かかる飲料は、ビタミン類、アミノ酸、タンパク質系、炭水化物系、または脂質系物質が追加されていてもよい。述べたように、本発明は、炭酸または無発泡のジュースを含む製品を含む。「ジュースを含む飲料」または「ジュース飲料」は、無発泡か炭酸かにかかわらず、該果物の天然の液体画分に懸濁または溶解させることができる、果物、野菜もしくはナッツまたはこれらの混合物の、いくつかまたはすべての成分を含む製品である。

30

【0027】

例として、ジュース製品およびジュースドリンクは、リンゴ、クランベリー、セイヨウナシ、モモ、プラム、アンズ、ネクタリン、ブドウ、サクランボ、カラント、ラズベリー、グーズベリー、ブラックベリー、ブルーベリー、イチゴ、レモン、オレンジ、グレープフルーツ、パッションフルーツ、マンダリン、ミラベルプラム、トマト、レタス、セロリ、ホウレンソウ、キャベツ、ウォータークレス、タンポポ、ダイオウ、ニンジン、ビート、キュウリ、パイナップル、ギョウシンリ、ココナツ、ザクロ、グアバ、キウイ、マンゴー、パパイア、スイカ、ラカンカ、カンタループ、パイナップル、バナナもしくはバナナピューレ、レモン、マンゴー、パパイア、ライム、タンジェリンの果実およびこれらの混合物から得ることができる。

40

50

【0028】

飲料のpHまたは特定のpHもしくはpH範囲に対する緩衝能力を管理するため、さまざまな酸および同一または異なる酸の塩と酸との組み合わせを用いてもよい。pHは、一般に、2.5から6の範囲のpHに調整される。食用であり異風味が提供されない限り実質的にいかなる有機酸塩も用いることができる。塩または塩の混合物の選択は、溶解性および味により決定されるであろう。クエン酸塩、リンゴ酸塩およびアスコルビン酸塩は、特に果汁飲料において、その風味がきわめて受け入れられやすいと判断される、摂取可能な複合体を生じる。酒石酸は、乳酸と同様に、特にブドウジュース飲料において受け入れられ、風味および水溶性に影響し得るがより長鎖の脂肪酸が用いられるかもしれない。

【0029】

本発明に付随する実施例に示すように、本発明の発明者らはさらに、アスコルビン酸と組み合わせてフロレチンを添加した場合、認められる色安定化効果が驚くほど増加し、すなわち、時間が経つにつれ、単独で添加したフロレチンまたはアスコルビン酸と比較した場合よりも、飲料が安定的に色を維持することを見出した。従って、本発明の特定の一実施形態において、もう一つの安定剤と組み合わせて、製品にフロレチンを添加する。好ましい実施形態において、前記安定剤はアスコルビン酸である。

【0030】

本発明のもう一つの特定の実施形態において、前記有色の飲料または食品製品は、天然由来の染料またはその合成等価物または合成染料を含む。

【0031】

本発明による前記天然由来の染料の非限定的な例は、アナトー抽出物、アスタキサンチン、脱水ビート、カンタキサンチン、カラメル、ベーターアポー8'-カロテナール、ベーターカロテン、コチニール抽出物、カルミン、銅クロロフィリン(chlorophyllin)ナトリウム、グルコン酸第1鉄、乳酸第1鉄、ブドウ色素抽出物、エノシアニナ、ヘマトコッカス藻粗粉、果汁、野菜汁、キャロット種子油、トウモロコシ胚乳油、パプリカ、パプリカ含油樹脂、ファフィア属酵母、リボフラビン、サフラン、二酸化チタン、ターメリック含油樹脂、ビキシンおよびこれらの組み合わせである。

【0032】

もう一つの実施形態において、有色の製品は、合成着色産物を含有する。前記合成染料の非限定的な例は、FD&C Blue No. 1、FD&C Blue No. 2、FD&C Green No. 3、Orange B、Citrus Red No. 2、FD&C Red No. 3、FD&C Red No. 40、FD&C Yellow No. 5、FD&C Yellow No. 6、Citrus Red No. 2、D&C Red No. 28、D&C Yellow No. 10、合成酸化鉄、グルコン酸第1鉄、ウルトラマリンブルー、ウルトラマリングリーン、ウルトラマリンバイオレット、ウルトラマリンレッドおよびこれらの組み合わせである。

【0033】

かかる天然または合成染料は、市販されており、あるいは、かかる染料は、当業者により知られた手順に従い合成することができる。当業者は、所望の製品中に存在する染料の最適な量が、全体として所望される染料、溶解性、規制上の承認などの因子により決定されることを認識するであろう。当業者は、それらの因子に基づいて、所望の製品に対する、染料の最適な量を容易に決定することができる。

【0034】

有色の飲料は、1つまたは複数の上述の染料の存在の効力によって有色であってもよい。

【0035】

本発明の特定の実施形態において、前記化合物(I)は、前記飲料または食品製品中に、約0.1ppm~約500ppmの範囲で存在している。好ましい実施形態において、前記化合物(I)は、約1ppm~約100ppmの範囲で存在している。本発明のより好ましい実施形態において、前記化合物(I)は、約10ppm~約50ppmの範囲で存在している。

10

20

30

40

50

【0036】

本発明のもう一つの特定の実施形態において、アスコルビン酸は、約0.1ppm～約500ppmの範囲で存在している。好ましい実施形態において、アスコルビン酸は、約1～約300ppmの範囲で存在している。より好ましい実施形態において、アスコルビン酸は、約20～約200ppmの範囲で存在している。

【0037】

本発明による天然由来の色安定剤は、着色組成物の形で消費者製品に対して提供されてもよい。前記着色組成物は、製品の製造のいかなる段階で含まれてもよい。例として、前記製品が飲料の場合、前記着色組成物は、シロップ、濃縮物または完成された飲料に対し添加することができる。

【0038】

ここで、本発明は以下の実施例を参照してより詳細に記載されるが、これらの実施例は、いかなる場合も本発明の範囲を限定するものとされてはならない。

【0039】

実施例

材料および方法

材料および試薬

フロレチン（ロット番号03K080）は、ベニエル（ムルシア、スペイン）のインテルキム、ソシエダッド アノニマにより提供された。β-カロテン（Altratene 10%WSC ロット番号FEX1011004-5）は、アライド・バイオテック社（台北、中華民国台湾省）により提供された。L-アスコルビン酸（ロット番号0000224398）およびクエン酸（ロット番号0000128079）は、Panreac Quimica S. L. U（カステリ・デル・バレス、バルセロナ、スペイン）からである。カラメル染料E150D粉末（参照番号MDC/2892/15）および赤ビートジュース粉末（参照番号MDC/2893/15）は、Magnil Dye Chem（ムンバイ、インド）により提供された。飲料の調製のために、ミネラルウォーター（無発泡および発泡性）を用いた。解析目的のため、水は、二回蒸留し、Milliporeシステム（Milli-Q）を介して精製した。

【0040】

β-カロテンを用いた初期段階研究における飲料の作製

飲料は、pH3.3のクエン酸を用いて媒体（浸透水）を酸性化し、原液からβ-カロテンを添加することにより調製した。本研究は、光存在下、室温で行った。

【0041】

試料の組成は、下記の表により明らかにする。

【表1】

表1

試料	組成
1	5ppm β-カロテン
2	5ppm β-カロテン+50ppm フロレチン

【0042】

試料は、最初と、保管の25および31日後に解析した。

【0043】

β-カロテンを用いた研究における、飲料の作製

飲料は、媒体（非炭酸飲料には無発泡ミネラルウォーター、および炭酸飲料には発泡性の水）をpH3.3のクエン酸を用いて酸性化し、β-カロテンを原液から添加することにより調製した。フロレチン原液は、フロレチン400mgをプロピレングリコール10mLに溶解させることにより調製した。所望のフロレチン濃度に応じて、87.5μLま

たは25 μ Lの該溶液を酸性化された水で100 mLに希釈した。

【0044】

Altratene原液は、Altratene 10%WSC 100 mgを、水20 mLに溶解させることにより調製した。1 mLの該原液を酸性化された水で100 mLに希釈した。

【0045】

該研究は、光存在下、室温で行った。

【0046】

試料の組成を下記の表に示す。

【表2】

表2

試料	組成
A	5 ppm β -カロテン+200 ppm vit C
B	5 ppm β -カロテン+10 ppm フロレチン
C	5 ppm β -カロテン+35 ppm フロレチン
D	5 ppm β -カロテン+200 ppm vit C+35 ppm フロレチン

【0047】

試料（5本の非炭酸瓶および5本の炭酸瓶）を調製し、瓶に詰め、低温殺菌し、閉じた。非炭酸試料を、最初と、保管の7、28、47、60および90日後に解析した。炭酸試料は、最初と、保管の7、28、60、75および114日後に解析した。

【0048】

天然着色料を用いた飲料の作製研究

一連の実験において、飲料は、媒体（脱イオン水）をpH3.3のクエン酸を用いて酸性化し、原液からカラメルのみを添加することにより調製した。

【0049】

フロレチン原液は、フロレチン400 mgをプロピレングリコール10 mLに溶解させることにより調製した。所望のフロレチン濃度に応じて、125または250 μ Lの該原液を、酸性化された水を用いて100 mLに希釈した。

【0050】

カラメル原液は、カラメル250 mgを水50 mLに溶解させることにより調製した。18 mLの該原液を、酸性化された水を用いて500 mLに希釈した。試験溶液は、前の溶液90 mLに微生物の混入を避けるため10 mLメタノールを足したものであった（対照）。従って、試験溶液中のカラメルの濃度は、162 ppmであった。

【0051】

もう一つの一連の実験において、赤ビートジュース粉末溶液は、赤ビートジュース粉末1250 mgを酸性化された水500 mLに溶解させることにより調製した。試験溶液は、前の溶液90 mLに、微生物の混入を避けるためメタノール10 mLを足したもの（対照）を用いて調製した。従って、試験溶液中の赤ビートの濃度は2250 ppmであった。

【0052】

本研究は、光存在下、室温で行った。

【0053】

試料の組成は下記表において見ることができる。

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

試料	組成
A	対照 (90 mL + 10 mL MeOH)
B	対照 + 50 ppm フロレチン
C	対照 + 100 ppm フロレチン
D	対照 + 200 ppm vit C
E	対照 + 200 ppm vit C + 50 ppm フロレチン

10

【0054】

試料は、インテルキム、ソシエダッド アノニマ、ベニエル（ムルシア）において、低温殺菌法を用いずに調製した。

【0055】

試料は、最初と、保管の28日後に解析した。赤ビート研究の場合、明らかな退色のため、解析は、保管の15日後に行った。

【0056】

解析

島津製作所 UV Probe 2.21 がロードされたコンピューターと接続された、2 nm 未満のスペクトル帯域幅を有する島津製作所 1650 PC ダブルビーム分光光度計を、すべての吸光度測定に用いた。

20

【0057】

試料スペクトルは、200 nm および 600 nm の間で行い、吸収極大を決定し、吸収極大での吸光度を記録した。吸光度は、色を表示するパラメーターとして用いた。

【0058】

各極大において、異なる Altratenene 重量または Altratenene 原液の異なる希釈のいずれかにより得た β-カロテン濃度（1～10 ppm の4点）に対する吸光度の直線性研究を行った。

【0059】

その上、該方法の再現性の研究のため、原液から5つの試料を調製し、吸光度を記録した。

30

【0060】

色の変化は、2つの異なる波長における吸光度を測定することにより研究した。炭酸試料は、超音波バスを用いてビーカー中で5分脱気し解析した。非炭酸試料はさらなる処理は行わず、直接解析した。各試料は、3回解析した。

【0061】

pH測定は、GLP 21 (Crison) pHメーターを用いて行った。

【0062】

天然着色料の場合も、同じ測定装置を用いた。試料のスペクトルは、吸収極大を決定するため、200 nm および 600 nm 間で行い、吸収極大における吸光度を記録した。赤ビートの場合、最大532 nmを、測定する波長として選んだ。カラメルの場合、極大（270 nm）は、アスコルビン酸によってだけでなく、フロレチンによってもまた干渉された。このためおよび文献データに基づいて、測定目的のため、390 nmを選択した。

40

【0063】

結果

β-カロテン

初期段階の研究

異なるサンプリング時間での、465 nmにおける、試料の吸光度結果を下記表に示す。

50

【表 4】

表 4

時間 (日)	4 6 5 n mでの吸光度	
	1 (対照)	2 (+フロレチン)
0	0, 5 8 3	0, 5 9 2
2 5	0	0, 4 9 2
3 1	0	0, 3 9 1

10

【0 0 6 4】

表中、1 は、対照飲料、2 は5 0 p p mのフロレチンで安定化された飲料

【0 0 6 5】

表 4 および図 1 から理解できるとおり、フロレチンを持たない飲料の吸光度は、保管の 2 5 日後に、劇的に下落した。一方、フロレチン 5 0 p p m を添加した試料は、吸光度の減衰が減少し、すなわち、試料の色がより長い期間、維持された。

【0 0 6 6】

直線性の研究

希釈体積または A l t r a t e n e 重量のいずれかを変化させることにより、異なる β -カロテン濃度について、4 6 6 n mでの、試料の吸光度結果を下記表に示す。

20

【表 5】

表 5

濃度 (p p m)	4 6 6 n mでの吸光度	
	体積変化	重量変化
1	0. 1 0 3	0. 1 0 4
2	0. 2 0 7	0. 2 1 1
5	0. 5 3 8	0. 5 3 5
1 0	1. 0 9 4	1. 0 5 4

30

【0 0 6 7】

表 5 および図 2 からわかるように、飲料中の β -カロテン濃度と線形応答があり、0. 9 9 9 9 の r^2 パラメーターを得た。

【0 0 6 8】

再現性研究

同一試料からの 5 つの希釈物の、4 6 6 n mでの吸光度結果を、下記表に示す。

40

【表 6】

表 6

試料数	吸光度
1	0. 5 2 5
2	0. 5 2 6
3	0. 5 2 7
4	0. 5 2 6
5	0. 5 2 9
平均	0. 5 2 7
S T D	0. 0 0 1 5
R S D (%)	0. 2 9

S T D : 標準偏差

R S D : 相対標準偏差

10

【0 0 6 9】

R S Dの低い値は、該方法の再現性が良好であることを示す。

20

【0 0 7 0】

非炭酸飲料研究

異なるサンプリング時間における試料の4 6 6 n mでの吸光度結果を下記表に示す。

【表 7】

表 7

時間 (日)	4 6 6 n mでの吸光度			
	A	B	C	D
0	0, 4 9 0	0, 4 6 3	0, 4 6 7	0, 4 7 8
7	0, 4 6 0	0, 4 5 1	0, 4 7 2	0, 4 8 1
2 8	0, 4 0 4	0, 3 2 2	0, 3 7 5	0, 4 2 8
4 7		0, 1 2 6	0, 3 0 4	0, 4 3 2
6 0		0, 0 9 2	0, 1 2 6	
9 0	0, 3 7 5			0, 4 0 7

30

40

【0 0 7 1】

表 7 に示すように（試料 B および C を参照）、フロレチンを含む飲料は、何も添加していない飲料の場合と比較してより長い時間保護されていた（初期段階研究から推定されたデータ）。試料 A および D の場合は、さらにいっそう興味深く、試料 D において、時間が経つにつれて、より高い吸光度、すなわち、より安定的な色が提供されることから、フロレチンがアスコルビン酸と相乗的にふるまうことが理解され得る（図 3）。

【0 0 7 2】

炭酸飲料研究

異なるサンプリング時間における試料の、4 6 6 n mでの吸光度結果を下記表に示す。

50

【表 8】

表 8

時間（日）	466, 2 nm			
	A	B	C	D
0	0, 454	0, 467	0, 474	0, 457
7	0, 427	0, 497	0, 482	0, 483
28	0, 416	0, 408	0, 410	0, 439
60	0, 406	0, 271	0, 337	0, 446
75		0, 101	0, 217	
114	0, 372			0, 435

10

【0073】

表 8 において、炭酸飲料の色は、媒体中での酸素の還元のため、時間がたつにつれて、非炭酸よりも安定的であることを示す。

【0074】

20

以前の場合のように、試料 B および C から理解され得るように、飲料の色は、何も添加していない飲料よりも長い時間保護されていた（初期段階研究から推定されるデータ）。試料 A および D の場合は、さらにいっそう興味深く、試料 D において、時間が経つにつれて、より高い吸光度、すなわち、より安定的な色が提供されることから、フロレチンがアスコルビン酸と相乗的にふるまう（図 4）。

【0075】

天然の着色料

赤ビートジュース粉末

異なるサンプリング時間における試料の 532 nm での吸光度の結果を下記表に示す。

【表 9】

30

表 9

時間（日）	A	B	C	D	E
0	0.987	0.984	0.985	0.979	0.977
15	0.327	0.349	0.538	0.408	0.412
28	0.118	0.193	0.281	0.156	0.180

【0076】

40

図 5 に、試料 A および C の値を示す。

【0077】

上述したとおり、赤ビートジュース粉末の場合、退色が極めて明白であり早かったため、保管の 15 日後に吸光度を測定した。

【0078】

かかる結果は、フロレチンが退色から保護し、これが濃度依存的であることを示す。

【0079】

カラメル

異なるサンプリング時間における試料の 390 nm での吸光度の結果を下記表に示す。

50

【表 1 0】

表 1 0

時間（日）	A	B	C	D	E
0	0. 3 9 7	0. 4 0 5	0. 4 1 6	0. 3 9 8	0. 4 0 6
2 8	0. 2 9 8	0. 3 0 2	0. 3 4 3	0. 2 7 2	0. 2 6 8

【 0 0 8 0】

吸光度データは、フロレチンがこの天然着色料を退色から保護することを示す（表 1 0）。

10

20

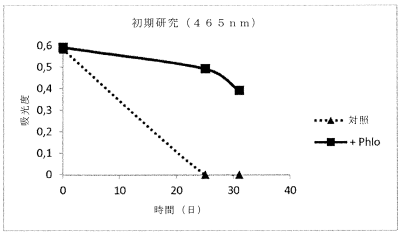
30

40

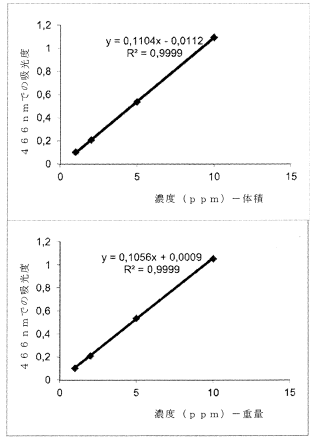
50

【図面】

【図 1】

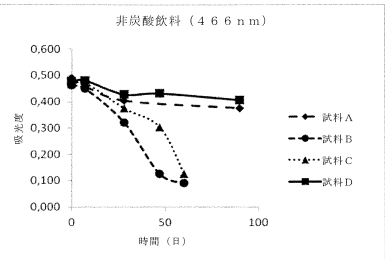


【図 2】

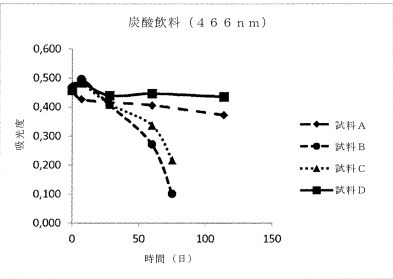


10

【図 3】

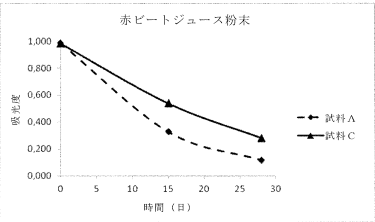


【図 4】



20

【図 5】



30

40

50

フロントページの続き

549, アベニュー ディアグナル

合議体

審判長 大島 祥吾

審判官 植前 充司

審判官 奥田 雄介

(56)参考文献 特開昭49-25170 (JP, A)

米国特許出願公開第2004/0091589 (US, A1)

Oszmianski J., et al., 'Inhibitory effect of
phenolics on carotene bleaching in vegetabl
es', J. Agric. Food Chem, 1990, vol. 38, pp. 688-6
90

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

A23L 5/41

A23L 5/43