

(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)



(10) 国際公開番号

WO 2017/149701 A1

- (51) 国際特許分類:
C11B 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056457
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 2 日(02.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (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).
- (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, 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, KN, KP, KR, 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

(54) 発明の名称: 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, uses sugar as necessary, involves dispersion of a water phase containing at least a given amount of a water-soluble solid into an oil phase in a given particle diameter range, 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。水溶性抗酸化剤を含み、必要により糖質を用い、水溶性固形分を一定量以上含む水相を油相中に一定範囲の粒子径で分散し、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 2017/149701 A1

明 細 書

発明の名称： 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5 μ m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。

特許文献5には、「天然物由来の水溶性の抗酸化成を含し、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。

[0003] 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

[0004] 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WO 2013／172348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

非特許文献

[0005] 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

[0006] 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。

課題を解決するための手段

[0007] 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。

[0008] 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、本発明が課題としているような、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PUFA油において、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。

[0009] TBHQは強力な抗酸化剤であることが知られているが、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。

[0010] 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、PUFA油のような、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、水溶性抗酸化剤を含み、必要により糖質等の水溶性固形分を用い、水溶性固形分を一定量以上含む水相を油相中に所定の粒子径以下で分散した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。

[0011] 即ち本発明は、

- (1) 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、

(2) 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(1)記載の油脂組成物、

(3) 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、(1)記載の油脂組成物、

(4) 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、(2)記載の油脂組成物、

(5) 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)に記載の油脂組成物、

(6) 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、(3)に記載の油脂組成物、

(7) 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、(4)に記載の油脂組成物、

(8) 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、(6)に記載の油脂組成物、

(9) 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、(7)に記載の油脂組成物、

(10) 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、

(11) 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、(10)記載の製造法、

(12) 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、（１１）記載の製造法、

（１３）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、（１２）に記載の製造法、

（１４）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、（１３）に記載の製造法、

（１５）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、（１３）記載の製造法、

（１６）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、（１１）に記載の製造法、

（１７）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、（１４）記載の製造法、

（１８）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、（１０）に記載の製造法、

（１９）（７）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、

（２０）（７）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。

また、換言すれば、

（２１）水溶性抗酸化剤を水相中１８～６５重量％含有する水相４．３～３

8重量%が、油相中に粒子径300nm以下で分散されている、水分1.9～18重量%を含有する油脂組成物、

(22) 水溶性抗酸化剤を水相中3～65重量%含有し、さらに糖質を、水相中の水溶性固形分が合計18～75重量%となるように添加された水相4.3～38重量%が、油相中に粒子径300nm以下で分散されている、水分1.9～18重量%を含有する油脂組成物、

(23) 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、(21)又は(22)に記載の油脂組成物、

(24) 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、(21)～(23)いずれか1つに記載の油脂組成物、

(25) 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、(24)に記載の油脂組成物、

(26) 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、(22)～(25)いずれか1つに記載の油脂組成物、

(27) 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18～65重量%含有する水相を調製する工程、
2. 水相の割合が4.3～38重量%であってかつ、油脂組成物中の水分は1.9～18重量%となるように、油相に該水相を添加する工程、
3. 水相の粒子径が300nm以下になるように油中水型の乳化物とする工程、

(28) 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、さらに糖質を、水相中の水溶性固形分が合計18～75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4.3～38重量%であってかつ、油脂組成物中の水分は1.9～18重量%となるように、油相に該水相を添加する工程、

3. 水相の粒子径が300nm以下になるように油中水型の乳化物とする工程、

(29) 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、(27)又は(28)に記載の製造法、

(30) 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、(27)～(29)いずれか1つに記載の製造法、

(31) 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、(30)に記載の製造法、

(32) 油脂組成物に含まれる水分のうち、12～76%を部分脱水する、(27)～(31)いずれか1つに記載の製造法、

(33) (21)～(26)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0.1～40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、

(34) (21)～(26)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0.1～40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、

(35) (21)～(26)いずれか1つに記載の油脂組成物が、高度不飽和脂肪酸を10～70重量%含有する油脂に0.1～40重量%含有されている、大豆油以上の酸化安定性を有する高度不飽和脂肪酸含有油脂、

(36) (21)～(26)いずれか1つに記載の油脂組成物を、高度不飽和脂肪酸を10～70重量%含有する油脂に0.1～40重量%となるように添加する、大豆油以上の酸化安定性を有する高度不飽和脂肪酸含有油脂の製造法、

(37) (21)～(26)いずれか1つに記載の油脂組成物を、高度不飽

和脂肪酸を10～70重量%含有する油脂に0.1～40重量%となるように添加する、高度不飽和脂肪酸含有油脂に大豆油以上の酸化安定性を付与する方法、
に関するものである。

発明の効果

[0012] 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

[0013] 本発明に係る油脂組成物は、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。

本発明に係る油脂組成物の使用量は、対象となる油脂における不飽和脂肪酸の量等にもよるが、該油脂組成物が0.1～40重量%となるように添加することが好ましい。この量は、より望ましくは3～30重量%であり、さらに望ましくは7～20重量%である。適当な量を添加することで、好ましく抗酸化力を付与することが出来る。

[0014] 本発明に係る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油脂組成物を添加し、一定温度で保管した場合の過酸化価（POV）

を測定することにより行う。POVの値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。

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であり、酸化安定性の評価の指標とすることが出来る。CDMによる安定性時間が長いほど、酸化安定性が優れている。CDM試験は専用の試験機器（ランシマツ）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。いずれも、想定される使用態様よりも高い温度で試験する、加速テストである。

なお、「大豆油以上の酸化安定性」とは、上記のいずれかの測定方法において、大豆油を超える酸化安定性を示す場合を言う。

[0015] 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、アミノ酸であり、更に望ましくはビタミンC、グリシン、プロリン、セリンである。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、油脂組成物を得ることができる。

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。アミノ酸の中では、特にプロリン、グリシン、セリンが強い抗酸化力を示し、望ましい。

[0016] また、抗酸化剤としてカテキンを単独で用いた場合、本発明に係る油脂組成物において一定の抗酸化力を示すものの、例えばビタミンCやプロリンなど、他の水溶性抗酸化剤を使用した場合に比べ、その抗酸化力は低く出る傾向がある。そのため、本発明においては、ビタミンCなど他の水溶性抗酸化剤を主に使用することが望ましく、カテキンは抗酸化剤として単独使用せず、付

随的に使用する程度にとどめることが望ましい。

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、合成抗酸化剤をはるかに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。

[0017] 本発明における水溶性抗酸化剤の量は、水相中に3～65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16～60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、油脂組成物を得ることができる。

[0018] 本発明における水相とは、水及び水に溶ける原材料を混合したものである。

本発明に係る油脂組成物中、水相は4.3～38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9～34重量%であり、さらに望ましくは18～30重量%である。適当な量の水相を含むことで、本発明に係る油脂組成物は強力な抗酸化力を発揮する。

[0019] 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。なお、本発明に係る油脂組成物は主に食品に使用されるので、用いられる水溶性固形分も食品ないし、食品添加物である。

本発明における、水相中の水溶性固形分量は18～75重量%であり、この量は望ましくは30～75重量%であり、さらに望ましくは50～75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。

[0020] 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、スクロースをはじめとする各種二糖、デキストリンを用いることが望ましく、より望ましくは糖アルコール、スクロース、デキストリンであり、最も望ましくはスクロース、つまり砂糖である。

必要に応じ適当な糖質を使用し、水相中の水溶性固形分量を適当な量とすることで、強力な抗酸化力を示す、油脂組成物を得ることができる。

[0021] 本発明でいう油相とは、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、分別したパーム油等各種の食用油脂を使用することが出来る。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。

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、油脂組成物の状態において、水の重量に対し0.7～6.8倍であることが望ましく、より望ましくは0.7～5倍であり、さらに望ましくは0.7～2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、油脂組成物を得ることができる。

[0022] 本発明に係る油脂組成物は、水相が油相中に粒子径300nm以下で分散されている点に特長がある。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以下であることを一応確認できる。

[0023] 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10 μ l 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で、300nm以上の場合(すなわち、沈殿が生じていた場合)を不合格とした)

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

[0024] 本発明に係る油脂組成物は、水分を1.9～18重量%含有する。水分量は、より望ましくは3～15重量%であり、さらに望ましくは5～13重量%である。

適当な水分を含むことで、油脂組成物において沈殿が発生することなく、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。

[0025] 以下、本発明に係る油脂組成物の調製法を説明する。

本発明においては、水溶性抗酸化剤及び、必要により他の水溶性固形分である糖質等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かの判断は、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。

なお、水相に沈殿が生じていた場合、その後油相と混合して乳化しても、粒子径が所定の値とならない場合がある。この場合、高い抗酸化力を有する油脂組成物を得る事ができない。

[0026] 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、30～40 MPa、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。

[0027] 本発明においては、乳化操作の段階で粒子径が300 nm以下となるように乳化することが好ましい。乳化の段階で粒子径が所定の範囲に無い場合でも、その後の適度な部分脱水で、粒子径をより小さくすることもできる。最終的に得られる油脂組成物は、水相が300 nm以下で油相中に分散している必要がある。

[0028] 次に、得られた乳化物は部分脱水により水分調整することが好ましい。部分脱水により水分調整を行うことで、溶解度の低い水溶性固形分を使用することが出来たり、また、粒子径をより細かくでき、それにより沈殿の発生を抑制できるためである。

部分脱水の条件は適宜設定することができ、調製するサンプルが少量であれば60℃程度に加温し攪拌することでも部分脱水することができる。また、減圧して部分脱水することも可能であり、この場合は、アスピレーターのような、簡易な装置を用いることが出来る。部分脱水により、沈殿の発生を抑制することが出来る。

[0029] 部分脱水後の水の量は、元の油脂組成物に含まれる水分の12～76%を脱水することが望ましく、この値は、よりましくは33～50%である。この値を単に脱水率と呼ぶことがある。

適切な割合の水分を部分脱水することにより、油脂組成物における沈殿の発生を抑制できる。過剰に脱水を行った場合、本発明に係る油脂組成物は白

濁する場合があります、その抗酸化力も低下する場合があります。

なお、脱水率は以下の式で求めることが出来る。

脱水率 = $1 - (\text{脱水後のサンプルの水分量}) / (\text{脱水前のサンプルの水分量})$

[0030] 本発明に係る油脂組成物に沈殿が生じた場合、その酸化防止効果は、沈殿の周辺に限定されるようである。そのため、一旦沈殿が生じた油脂組成物を使用する場合は、酸化防止効果にムラが出る可能性がある。よって、静置状態でも酸化防止効果を発揮させるためには、本発明に係る油脂組成物は使用時点で沈殿が発生していないことが必要である。すなわち、部分脱水により、本発明に係る油脂組成物の、静置状態における使用期限を延長することが出来る。

なお本発明に係る油脂組成物を、対象とする油脂に添加した後は、沈殿の発生は抑制されるようである。これは、沈殿の発生が分散した水相粒子の凝集により発生していると考えられるところ、該水相粒子間の物理的距離が延長されることによる効果とも考えられる。

[0031] また、適度の部分脱水により、計算上、水相に溶解度以上の水溶性抗酸化剤等が存在することになる場合がある。しかしながら目視上、濁り等は見られず、水相中に溶解度以上の水溶性固形分が溶解しているようにも思える。このような状態を、広島大学生物生産学部 上野聡教授の協力の下、大型放射光施設「S P r i n g - 8」にて確認を行った。その結果、溶解度を超える固形分が、析出することなく存在していることをうかがわせるデータが得られた。

[0032] なお、本発明においては、部分脱水する場合でも、一定量の水を油脂組成物に残す必要がある。そのため、本油脂組成物を、そのまま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。

実施例

[0033] 検討 1 油溶性乳化剤の要否について

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

得られたサンプルを表 1-2 の通り希釈した後、「○C D M 酸化安定性評価法 1」に従い、評価した。結果を表 1-3 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 300 nm 以下と推定された。

[0034] 表 1-1 配合

	比較例 1-1	実施例 1-1	実施例 1-2	比較例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	比較例 1-3	実施例 1-5	実施例 1-6	比較例 1-4
水	1.8	8	8	1.8	8	8	1.8	8	8	1.8
相 カテキン	1.8	8	10.6	1.8	8	10.6	1.8	8	10.6	1.8
油 パーム分別油 1	96.4	84	81.4	95.4	83	80.4	91.4	79	76.4	86.4
相 乳化剤	—	—	—	1	1	1	5	5	5	10
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
水相中の水溶性固形分量(重量%)	50.0%	50.0%	57.0%	50.0%	50.0%	57.0%	50.0%	50.0%	57.0%	50.0%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)	50.0%	50.0%	57.0%	50.0%	50.0%	57.0%	50.0%	50.0%	57.0%	50.0%
水相の量(重量%)	3.6%	16.0%	18.6%	3.6%	16.0%	18.6%	3.6%	16.0%	18.6%	3.6%
乳化剤/水	—	—	—	0.6	0.1	0.1	2.8	0.6	0.6	5.6

	実施例 1-7	実施例 1-8	比較例 1-5	実施例 1-9	実施例 1-10	比較例 1-6	比較例 1-7	比較例 1-8	比較例 1-9
水	8	8	1.8	8	8	1.8	0.3	0.6	0.9
相 カテキン	8	10.6	1.8	8	10.6	1.8	0.3	0.6	0.9
油 パーム分別油 1	74	71.4	84.4	72	69.4	84.4	98.4	97.8	97.2
相 乳化剤	10	10	12	12	12	12	1	1	1
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
水相中の水溶性固形分量(重量%)	50.0%	57.0%	50.0%	50.0%	57.0%	50.0%	50.0%	50.0%	50.0%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)	50.0%	57.0%	50.0%	50.0%	57.0%	50.0%	50.0%	50.0%	50.0%
水相の量(重量%)	16.0%	18.6%	3.6%	16.0%	18.6%	3.6%	0.6%	1.2%	1.8%
乳化剤/水	1.3	1.3	6.7	1.5	1.5	6.7	3.3	1.7	1.1

(配合の単位は重量%)

- ・ カテキンは太陽化学株式会社製「サンフェノン 90S」を使用した。
- ・ パーム分別油 1 には、不二製油株式会社製「パームエース 10」を使用した。IV は 67 であった。
- ・ 乳化剤は阪本薬品工業株式会社製「CRS-75」（ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル：PGPR）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。

[0035] ○油脂組成物の調製法 1

1. 配合に従い、水にカテキンを溶解し、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た。
4. さらに、高圧ホモゲナイザー（37MPa、20パス）にて乳化しサンプルとした

[0036] 表1-2 配合2

	比較例1-10	実施例1-11	実施例1-12	比較例1-11	実施例1-13	実施例1-14	比較例1-12	実施例1-15	実施例1-16	比較例1-13	実施例1-17	実施例1-18
比較例1-1のサンプル	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例1-1のサンプル	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例1-2のサンプル	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例1-2のサンプル	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例1-3のサンプル	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
実施例1-4のサンプル	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
比較例1-3のサンプル	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
実施例1-5のサンプル	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
実施例1-6のサンプル	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
比較例1-4のサンプル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
実施例1-7のサンプル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
実施例1-8のサンプル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
パーム分別油1	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

	比較例1-14	実施例1-19	実施例1-20	比較例1-15	実施例1-21	実施例1-22	比較例1-16	実施例1-23	実施例1-24	比較例1-17	比較例1-18	比較例1-19
比較例1-5のサンプル	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例1-9のサンプル	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
実施例1-10のサンプル	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-
比較例1-6のサンプル	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-
実施例1-9のサンプル	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
実施例1-10のサンプル	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
比較例1-7のサンプル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
比較例1-8のサンプル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
比較例1-9のサンプル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
パーム分別油1	99	99	99	-	-	-	-	-	-	99	99	99
パーム分別油2	-	-	-	99	99	99	-	-	-	-	-	-
パーム油	-	-	-	-	-	-	99	99	99	-	-	-
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

(単位は重量%)

- ・パーム分別油2には、不二製油株式会社製「ユニバー100」を使用した。
- IVは57であった。
- ・パーム油には、不二製油株式会社製「精製パーム油」を使用した。

[0037] O C D M酸化安定性評価法1

1. 各サンプルを、CDM測定装置（メトローム社製CDM試験機「ランシマット」）にて、120℃、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。
2. 各サンプルのCDM値を各希釈に使用した油脂のCDM値で割り、その値が2.7以上を合格とした。

[0038] 表1-3 結果

	比較例 1-10	実施例 1-11	実施例 1-12	比較例 1-11	実施例 1-13	実施例 1-14	比較例 1-12	実施例 1-15	実施例 1-16	比較例 1-13	実施例 1-17	実施例 1-18
コントロール油 脂のCDM	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
サンプルのCDM	22.5	44.8	54.4	22.6	40	47.8	23.8	37.7	44.3	22.1	38.8	46.3
サンプル／コントロール	1.9	3.8	4.6	1.9	3.4	4.0	2.0	3.2	3.7	1.9	3.3	3.9

	比較例 1-14	実施例 1-19	実施例 1-20	比較例 1-15	実施例 1-21	実施例 1-22	比較例 1-16	実施例 1-23	実施例 1-24	比較例 1-17	比較例 1-18	比較例 1-19
コントロール油 脂のCDM	11.9	11.9	11.9	12.1	12.1	12.1	15.5	15.5	15.5	11.9	11.9	11.9
サンプルのCDM	26	38.1	42	31.8	43.3	56.6	33.8	55.4	61	14	16	18.5
サンプル／コントロール	2.2	3.2	3.5	2.6	3.6	4.7	2.2	3.6	3.9	1.2	1.3	1.6

[0039] 考察

所定量の水溶性固形分を含む水相を適量用いることで、沈殿のない乳化物がえられた。各乳化物を所定量油脂中に存在させた場合に、強い抗酸化力を示した。

本検討では、乳化剤の有無によって大きな差異は見られなかった。

[0040] 検討 2 油溶性乳化剤の種類について

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

得られたサンプルを「OP0Vによる酸化安定性評価法 1」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い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 300 nm 以下と推定された。

[0041] 表 2-1 配合

	乳化剤名等	組成	HLB	社名	水相				油相		水相中		水相量	乳化剤/水	
					VC	カテキン	砂糖	水	乳化剤	大豆油	乳化剤	水溶性抗酸化剤量			水溶性固形分量
比較例2-1	無添加	-	-	-	-	-	-	-	-	100.0	-	0	0	-	-
比較例2-2	TBHQ (200ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	-	-
実施例2-1	乳化剤無	-	-	-	1.1	0.7	4.0	4.2	-	90.0	-	18%	58%	10.0%	0
実施例2-2	CRS-75	ポリグリセリン縮合リシノレン酸エステル	1	阪本薬品	1.1	0.7	4.0	4.2	-	80.0	10.0	18%	58%	10.0%	2.4
実施例2-3	CA-F4	ラウリン酸エステル	5	三菱化学フーズ	1.1	0.7	4.0	4.2	-	80.0	10.0	18%	58%	10.0%	2.4
実施例2-4	ER-290	ショ糖エルカ酸エステル	2	三菱化学フーズ	1.1	0.7	4.0	4.2	-	80.0	10.0	18%	58%	10.0%	2.4
実施例2-5	ボエムG-002	酢酸モノグリセライド	2	理研ビタミン	1.1	0.7	4.0	4.2	-	80.0	10.0	18%	58%	10.0%	2.4
実施例2-6	サンソフトQ-175S	ペンタオレイン酸デカグリセリン	4.5	太陽化学	1.1	0.7	4.0	4.2	-	80.0	10.0	18%	58%	10.0%	2.4
実施例2-7	サンソフトQ-17B	モノ・ジオレイン酸ジグリセリン	6.5	太陽化学	1.1	0.7	4.0	4.2	-	80.0	10.0	18%	58%	10.0%	2.4
実施例2-8	サンソフトA-172E	ポリグリセリン脂肪酸エステル	-	太陽化学	1.1	0.7	4.0	4.2	-	80.0	10.0	18%	58%	10.0%	2.4
実施例2-9	シュガーエステルO-170	ショ糖オレイン酸エステル	1	三菱化学フーズ	1.1	0.7	4.0	4.2	-	80.0	10.0	18%	58%	10.0%	2.4
実施例2-10	ER-190	ショ糖エルカ酸エステル	2	三菱化学フーズ	1.1	0.7	4.0	4.2	-	80.0	10.0	18%	58%	10.0%	2.4
実施例2-11	サンソフトA-173E	トリオレイン酸ペンタグリセリン	7	太陽化学	1.1	0.7	4.0	4.2	-	80.0	10.0	18%	58%	10.0%	2.4
実施例2-12	サンソフトQ-17S	モノオレイン酸デカグリセリン	12	太陽化学	1.1	0.7	4.0	4.2	10.0	80.0	-	9%	29%	20.0%	2.4
実施例2-13	エマルジーOL-100H	蒸留モノグリセライド	4.3	理研ビタミン	1.1	0.7	4.0	4.2	-	80.0	10.0	18%	58%	10.0%	2.4
実施例2-14	エマルジーMU	蒸留モノグリセライド	4.2	理研ビタミン	1.1	0.7	4.0	4.2	-	80.0	10.0	18%	58%	10.0%	2.4
実施例2-15	Tween80	オレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン	15	花王	1.1	0.7	4.0	4.2	10.0	80.0	-	9%	29%	20.0%	2.4

(配合の単位は重量%)

[0042] OP0Vによる酸化安定性評価法 1

1. 各サンプル3gをEPA19.8%、DHA45.4%含有する油脂で10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で攪拌した。
3. 5日目にサンプリングし、POV（過酸化価）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。

[0043] 表2-2 結果

	POV(5日目)
比較例2-1	53.1
比較例2-2	15.2
実施例2-1	7.3
実施例2-2	0
実施例2-3	0
実施例2-4	0
実施例2-5	3.3
実施例2-6	0
実施例2-7	2.8
実施例2-8	0
実施例2-9	3
実施例2-10	0
実施例2-11	0
実施例2-12	12.3
実施例2-13	0
実施例2-14	0
実施例2-15	13.8

全ての試験区において、乳化操作後に沈殿は生じなかった。

[0044] 考察

・本検討において、本発明に係る油脂組成物は、TBHQと比較しても、POVの上昇を半分以上に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。

[0045] 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2」に従い、評価し

た。結果を表3-2に示した。

[0046] 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	実施例 3-8	実施例 3-9	実施例 3-10
水相	ビタミンC	-	2.0	2.0	2.0	-	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	プロリン	-	-	-	4.0	4.0	-	-	-	-	-
	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	-
油相	水	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	乳化剤	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	大豆油	80.0	78.0	74.0	74.0	76.0	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	100.0	100.0
水相中の水溶性固形分量(重量%)		0.0%	20.0%	42.9%	42.9%	33.3%	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%	20.0%	14.3%	42.9%	33.3%	14.3%	14.3%	14.3%	14.3%	14.3%
水相の量(重量%)		8.0%	10.0%	14.0%	14.0%	12.0%	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	1.5	1.5
粒子径(nm)1日目		300超	96.37	64.45	67.82	95.96	44.4	W	48.04	62.7	46.74
										50.66	

	実施例 3-11	実施例 3-12	比較例 3-2	実施例 3-13	実施例 3-14	比較例 3-3	比較例 3-4	実施例 3-15	実施例 3-16	実施例 3-17	実施例 3-18
水相	ビタミンC	2	2	1.11	1.11	1.11	0.8	0.8	0.8	-	2
	セリン	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-
	グリシン	-	-	-	-	-	-	-	2	2	-
	砂糖	-	-	-	1.39	3.18	-	0.97	3.49	-	4
	ソルビトール	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ホエープロテイン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
	水	8	8	10	10	10	10	10	8	8	8
油相	乳化剤	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	大豆油	74	74	76.89	75.5	73.71	77.2	76.23	73.71	78	74
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
水相中の水溶性固形分量(重量%)		42.9%	42.9%	10.0%	20.0%	30.0%	7.4%	15.0%	30.0%	20.0%	42.9%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)		14.3%	42.9%	10.0%	8.9%	7.8%	7.4%	6.8%	5.6%	20.0%	14.3%
水相の量(重量%)		14.0%	14.0%	11.1%	12.5%	14.3%	10.8%	11.8%	14.3%	10.0%	14.0%
乳化剤/水		1.5	1.5	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.5	1.5	1.5
粒子径(nm)1日目		149.3	89.57	沈殿	61.3	62.06	沈殿	沈殿	65.55	73.54	64.82
										41.65	

(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「ライトスウルトラ」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。

・ホエープロテインにはフォンテラジャパン株式会社製「WPI895」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、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。

[0047] ○ C D M 酸化安定性評価法 2

1. 各サンプルを P U F A 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. 0 g 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、9 6℃、空気吹込み量 2 0. 0 L / h、検体仕込み量 3. 0 g、(水の量 7 0 m l) の条件で酸化安定性の評価を行った。また、希釈に用いた P U F A 油単独についても、同様に測定し「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 C D M 値を、希釈に用いた P U F A 油の C D M 値 (コントロール油脂の CDM 値) で割り、2. 3 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、その時点で不合格 (粒子径が 3 0 0 n m より大きい) であるため、C D M の測定は実施しなかった。

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

[0048] 表 3 - 2 結果

	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	実施例 3-8	実施例 3-9	実施例 3-10
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	5.5	5.5	5.5
サンプルの CDM	2.9	15.0	21.1	33.1	31.6	15.4	22.7	16.5	17.2	17.5	21.4
サンプル／コントロール	0.5	2.7	3.8	6.0	5.7	2.8	4.1	3.0	3.1	3.2	3.9

	実施例 3-11	実施例 3-12	比較例 3-2	実施例 3-13	実施例 3-14	比較例 3-3	比較例 3-4	実施例 3-15	実施例 3-16	実施例 3-17	実施例 3-18
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	5.5	5.5	5.5
サンプルの CDM	26.9	22.8	—	24.5	29.7	—	—	24.9	19.7	18.3	12.8
サンプル／コントロール	4.9	4.1	—	4.4	5.4	—	—	4.5	3.6	3.3	2.3

[0049] 考察

抗酸化剤としてビタミン C を使用し、共存させる糖質の種類を変えた場合も

、それぞれ差はあるものの、いずれも、水溶性固形分を使用しないものに比べ、抗酸化力が向上した。

糖質の中では、特にソルビトールやエリスリトールをはじめとする糖アルコールが優れていた。食品素材としては、砂糖、デキストリン、フラクトオリゴ糖、マルトデキストリンが優れていた。

コストや汎用性の観点からは、砂糖の使用が好ましいと判断された。

なお、アミノ酸にはそれ自身で抗酸化力が存在することが判明したことから、水溶性抗酸化剤以外の水溶性固形分としての考察からは除いた。

抗酸化剤としてみたアミノ酸については、特にプロリン、グリシンが優れていた。

蛋白質については、抗酸化力を向上させる効果は少ないが、粒子径を細かくする効果が認められた。保管期間の延長に寄与するものと考えられた。

以上より、食品として可能性のある水溶性固形分については、各種の成分が使用できることが明らかとなった。

[0050] 比較として、日本では認可されていない合成抗酸化剤「TBHQ」を、「〇CDM酸化安定性評価法2」で使用したPUFA油に諸外国での添加量上限である200ppm添加し評価したところ、CDM値は11.6hrであった。すなわち、本願発明に係る油脂組成物は、従来知られている食品素材や食品添加物を使用する中で、合成抗酸化剤と同等以上の抗酸化力を示していた。

[0051] 検討4 部分脱水の効果等1

表4-1の配合にて、「〇油脂組成物の調製法3」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2」に従い、評価した。結果を表4-2に示した。

なお、配合表中の「脱水工程」において、脱水前の状態は「前」、脱水後の状態は「後」で示した。ここで、配合に記載した組成で調製したものは脱水工程の「前」であり、脱水工程「後」の組成は、表中直前の脱水工程「前」のサンプルを脱水し、低下した水分量から逆算した組成を記載した。

脱水工程が「-」となっているサンプルは、脱水操作は行わなかった。

[0052] 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	実施例 4-10	実施例4- 11
脱水工程	前	後	前	後	前	後	前	後	前	後	前
水相	VC	2.20	2.22	2.20	2.33	2.25	2.31	2.25	2.33	2.25	2.34
	カテキン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	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	71.30	70.20	72.88
相	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%	52.5%
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%	13.4%
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%	16.9%
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	1.5
脱水率	-	13.8%	-	18.6%	-	30.6%	-	39.2%	-	43.9%	-
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	沈殿なし
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	沈殿なし

	実施例 4-12	実施例 4-13	実施例 4-14	実施例 4-15	実施例 4-16	実施例 4-17	実施例 4-18	実施例 4-19	実施例 4-20	比較例 4-1
脱水工程	後	前	後	前	後	前	後	前	後	後
水相	VC	2.34	2.25	2.36	2.25	2.37	2.20	2.32	2.25	2.40
	カテキン	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	砂糖	6.86	4.40	4.62	3.08	3.25	2.10	2.22	-	-
	水	4.37	8.00	3.47	8.00	3.02	8.00	2.79	8.00	1.93
油相	大豆油	73.96	73.35	76.97	74.67	78.72	75.70	80.01	77.75	82.88
相	乳化剤	12.47	12.00	12.59	12.00	12.65	12.00	12.66	12.00	12.79
	合計	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%)	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%)	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%)	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	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%
粒子径(nm)1日目	61.36	沈殿なし	63.91	62.94	57.68	58.78	53.66	沈殿なし	97.62	沈殿
粒子径(nm)9日目	106.7	沈殿なし	103.8	沈殿なし	沈殿なし	93.96	83.19	沈殿なし	沈殿	-

	実施例 4-21	実施例 4-22	実施例 4-23	実施例 4-24	比較例 4-2	実施例 4-25	実施例 4-26	比較例 4-3	比較例 4-4	実施例 4-27
脱水工程	前	後	前	後	-	-	-	-	-	-
水相	VC	2.25	2.38	2.20	2.30	1.11	1.11	1.11	0.80	0.80
	カテキン	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	砂糖	3.08	3.26	1.23	1.29	-	1.39	3.18	-	0.97
	水	8.00	2.76	8.00	3.50	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
油相	大豆油	80.27	84.84	76.57	80.34	76.89	75.50	73.71	77.20	76.23
相	乳化剤	6.40	6.76	12.00	12.57	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
水相中の水溶性固形分量(重量%)	40.0%	67.1%	30.0%	50.6%	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%)	16.9%	28.3%	19.2%	32.4%	10.0%	8.9%	7.8%	7.4%	6.8%	5.6%
水相の量(重量%)	13.3%	8.4%	11.4%	7.1%	11.1%	12.5%	14.3%	10.8%	11.8%	14.3%
乳化剤/水比	0.8	2.4	1.5	3.6	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
脱水率	-	65.5%	-	56.3%	-	-	-	-	-	-
粒子径(nm)1日目	63.94	57.63	63.98	50.48	沈殿	61.3	62.06	沈殿	沈殿	65.55
粒子径(nm)9日目	沈殿なし	沈殿なし	101.4	沈殿	-	-	-	-	-	-

(配合の単位は重量%)

- ・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。
- ・「脱水率」には脱水前のサンプルに含まれる水分の何%を脱水したかを記

載した。

[0053] ○油脂組成物の調製法 3

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（37 Mpa、20パス）にて乳化した。
5. スターラーで攪拌しつつ60℃へ昇温した。
6. 油脂組成物中の水分のうち、12～76%が部分脱水された段階で適宜攪拌をやめ、室温にもどした。

注：配合表中で、脱水工程が「－」となっているサンプルは、5，6の工程は行わなかった。

[0054] 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	実施例 4-10	実施例 4-11
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	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	－

	実施例 4-12	実施例 4-13	実施例 4-14	実施例 4-15	実施例 4-16	実施例 4-17	実施例 4-18	実施例 4-19	実施例 4-20	比較例 4-1
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
サンプルのCDM	20.3	－	19.1	26.6	27.6	18.3	18.6	－	14.2	－
サンプル/コントロー	3.7	－	3.5	4.8	5.0	3.3	3.4	－	2.6	－

	実施例 4-21	実施例 4-22	実施例 4-23	実施例 4-24	比較例 4-2	実施例 4-25	実施例 4-26	比較例 4-3	比較例 4-4	実施例 4-27
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	20.2	21.6	16.2	16.8	－	24.5	29.7	－	－	24.9
サンプル/コントロー	3.7	3.9	2.9	3.1	－	4.4	5.4	－	－	4.5

(「－」は未測定)

注：脱水前サンプルの一部は、CDMの測定を割愛した。

[0055] 考察

実施例4-9では、調製9日目には沈殿を生じた。一方、それを部分脱水した実施例4-10では、9日目でも沈殿の発生は見られなかった。

一方、実施例4-19を部分脱水した実施例4-20では、9日目の段階で沈殿が発生していたが、更に脱水した比較例4-1では、1日目の段階で沈殿を生じた。

以上のように、適度な部分脱水により、経時的な沈殿の発生を抑制できるこ

とが示された。

比較例 4－2～4、実施例 4－25～27 においては、水相中の水溶性固形分量が少なすぎる場合には、乳化操作後に沈殿が生じることが確認された。

[0056] 検討5 部分脱水の効果等2

表 5－1 の配合にて、「○油脂組成物の調製法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2」に従い、評価した。結果を表 5－2 に示した。

なお、脱水工程「前」「後」の関係は検討 4 と同様とした。

[0057] 表5-1

	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	実施例 5-9	実施例 5-10
脱水	前	後	前	後	前	後	前	後	前	後
水相										
ビタミンC	2.25	2.35	2.25	2.33	3.52	3.65	4.23	4.42	2.30	2.30
カテキン	—	—	—	—	2.13	2.21	2.54	2.65	—	—
砂糖	7.55	7.89	7.55	7.82	11.63	12.08	13.95	14.57	8.80	9.10
水	8.00	3.86	8.00	4.72	12.50	9.08	15.00	11.19	8.00	5.30
油相										
大豆油	75.80	79.21	74.20	76.85	60.22	62.59	52.28	54.63	72.90	75.10
乳化剤	6.40	6.69	8.00	8.28	10.00	10.39	12.00	12.54	8.00	8.20
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%)	55.1%	72.6%	55.1%	68.3%	58.0%	66.4%	58.0%	65.9%	58.1%	68.3%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)	12.6%	16.7%	12.6%	15.7%	19.0%	21.7%	19.0%	21.5%	12.0%	13.8%
水相の量(重量%)	17.8	14.1	17.8	14.87	29.78	27.02	35.72	32.83	19.1	16.7
乳化剤／水	0.8	1.7	1.0	1.8	0.8	1.1	0.8	1.1	1.0	1.5
脱水率	—	51.8%	—	41.0%	—	27.4%	—	25.4%	—	33.8%
粒子径(nm)1日目	66	58	80	78	—	69	—	73	—	61

	実施例 5-11	実施例 5-12	実施例 5-13	実施例 5-14	実施例 5-15	実施例 5-16	実施例 5-17	実施例 5-18	実施例 5-19	実施例 5-20
脱水	前	後	後	前	後	前	後	前	後	前
水相										
ビタミンC	2.30	2.30	2.40	2.25	2.38	2.25	2.35	2.25	2.35	2.25
カテキン	—	—	—	1.35	1.43	1.35	1.41	1.35	1.41	1.35
砂糖	8.80	9.10	9.20	—	—	1.30	1.36	2.20	2.30	3.21
水	8.00	4.80	4.00	8.00	2.65	8.00	3.97	8.00	3.77	8.00
油相										
大豆油	74.50	77.20	77.70	76.40	80.84	75.10	78.38	74.20	77.62	73.19
乳化剤	6.40	6.60	6.70	12.00	12.70	12.00	12.53	12.00	12.55	12.00
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%)	58.1%	70.4%	74.4%	31.0%	59.0%	38.0%	56.3%	42.0%	61.6%	46.0%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)	12.0%	14.2%	15.4%	31.0%	59.0%	27.9%	41.4%	26.1%	38.3%	24.3%
水相の量(重量%)	19.1	16.2	15.6	11.6	6.46	12.9	9.09	13.8	9.83	14.81
乳化剤／水	0.8	1.4	1.7	1.5	4.8	1.5	3.2	1.5	3.3	1.5
脱水率	—	40.0%	50.0%	—	66.9%	—	50.4%	—	52.9%	—
粒子径(nm)1日目	—	63.1	63.9	124	105	81	71	74	66	72

		実施例 5-21	実施例 5-22	実施例 5-23	実施例 5-24	実施例 5-25	実施例 5-26	実施例 5-27
脱水		後	前	後	前	後	前	後
水相	ビタミンC	2.33	2.25	2.35	2.25	2.33	2.25	2.33
	カテキン	1.40	1.35	1.41	1.35	1.40	1.35	1.40
	砂糖	3.32	4.40	4.59	5.78	5.98	7.55	7.83
	水	4.77	8.00	3.97	8.00	4.76	8.00	4.56
油相	大豆油	75.76	72.00	75.15	70.62	73.11	68.85	71.43
	乳化剤	12.42	12.00	12.53	12.00	12.42	12.00	12.45
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%)		59.6%	50.0%	67.8%	54.0%	67.1%	58.2%	71.7%
水相中の水溶性抗酸化剤量(重量%)		31.6%	22.5%	30.5%	20.7%	25.8%	18.8%	23.1%
水相の量(重量%)		11.82	16	12.32	17.38	14.47	19.15	16.12
乳化剤/水		2.6	1.5	3.2	1.5	2.6	1.5	2.7
脱水率		40.4%	—	50.4%	—	40.5%	—	43.0%
粒子径(nm)1日目		67	69	65	67	65	68	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。

・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] 表 5 - 2

	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	実施例 5-9	実施例 5-10
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	16.7	20	22.5	22.9	20.3	20.5	22.2	22.3	—	17
サンプル/コントロール	3.0	3.6	4.1	4.2	3.7	3.7	4.0	4.1	—	3.1

	実施例 5-11	実施例 5-12	実施例 5-13	実施例 5-14	実施例 5-15	実施例 5-16	実施例 5-17	実施例 5-18	実施例 5-19	実施例 5-20
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	—	16.3	17	18.1	20.2	21	19.1	23.3	23	24.1
サンプル/コントロール	—	3.0	3.1	3.3	3.7	3.8	3.5	4.2	4.2	4.4

	実施例 5-21	実施例 5-22	実施例 5-23	実施例 5-24	実施例 5-25	実施例 5-26	実施例 5-27
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
サンプルのCDM値	24.2	24.8	24.5	23.5	24.3	23.7	25.1
サンプル/コントロール	4.4	4.5	4.5	4.3	4.4	4.3	4.6

[0059] 考察

・使用する抗酸化剤の種類や量、また水溶性固形分である砂糖の量を変えても、所定の抗酸化剤量及び水溶性固形分量であれば、抗酸化効果を有する油脂組成物が得られることが明らかとなった。

・適正な部分脱水を行うことで、粒子径がより小さくなり、保管期間を延長できることが示唆された。

[0060] 検討 6 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6-1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 2」に記載の方法で行った。

結果を図1に示した。

[0061] 表6-1 サンプルの詳細

	比較例 6-1	比較例 6-2	比較例 6-3	実施例 6-1
大豆油	100	10	10	-
PUFA油	-	90	89.98	90
実施例5-26 のサンプル	-	-	-	10
TBHQ	-	-	0.02	-
合計	100	100	100	100

(配合の単位は重量%)

・ P U F A油はEPA19.8%、DHA45.4%含有する油脂を使用した。

[0062] 〇POVによる酸化安定性評価法 2

1. 表 6 - 1 の配合に従い調製した油脂を、50m l 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で攪拌した。

2. 適時にサンプリングし、POV（過酸化価）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。

[0063] 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 T B H Q 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。

[0064] 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

[0065] [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] 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 300 nm 以下で分散している。
- [請求項2] 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、請求項 1 記載の油脂組成物。
- [請求項3] 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、請求項 1 記載の油脂組成物。
- [請求項4] 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、請求項 2 記載の油脂組成物。
- [請求項5] 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 に記載の油脂組成物。
- [請求項6] 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 3 に記載の油脂組成物。
- [請求項7] 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 4 に記載の油脂組成物。
- [請求項8] 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、請求項 6 に記載の油脂組成物。
- [請求項9] 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、請求項 7 に記載の油脂組成物。

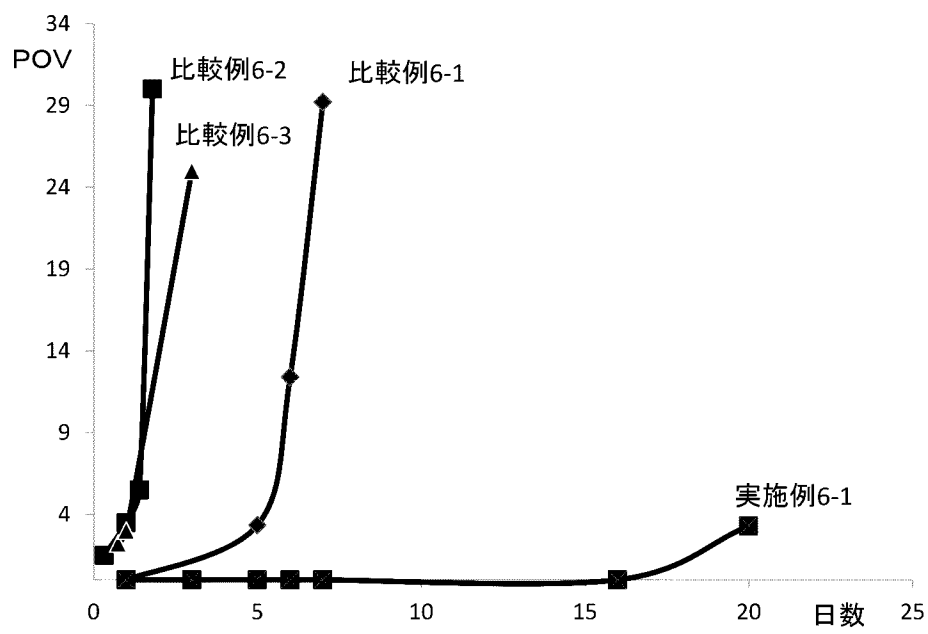
- [請求項10] 以下の工程による、油脂組成物の製造法。
1. 水溶性抗酸化剤を水相中3～65重量%含有し、必要により糖質を含有させ、水溶性固形分として合計で18～75重量%となる水相を調製する工程。
 2. 油相に該水相が4.3～38重量%であり、かつ油脂組成物中の水分が1.9～18重量%となるように水相を添加し、粒子径が300nm以下になるように油中水型油脂組成物とする工程。
- [請求項11] 糖質が、糖アルコール、グルコース、スクロース、デキストリンから選ばれる1以上である、請求項10記載の製造法。
- [請求項12] 該油相にポリグリセリン縮合リシノレート、シュガーエステル、グリセ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、請求項11記載の製造法。
- [請求項13] 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12に記載の製造法。
- [請求項14] 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、請求項13に記載の製造法。
- [請求項15] 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、請求項13記載の製造法。
- [請求項16] 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、請求項11に記載の製造法。
- [請求項17] 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、請求項14記載の製造法。
- [請求項18] 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、請求項10に記載の製造法。

[請求項19] 請求項7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。

[請求項20] 請求項7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。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056457

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11B5/00(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)

C11B1/00-15/00, C11C1/00-5/02, 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 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-142673 A (T. Hasegawa Co., Ltd.), 21 May 2002 (21.05.2002), claims; table 1 (Family: none)	1, 3, 6, 8, 10-14 2, 4, 5, 7, 9, 15-20
X A	JP 9-235584 A (NOF Corp.), 09 September 1997 (09.09.1997), claims; examples 2 to 9 (Family: none)	1-14, 19, 20 15-18
X A	JP 5-84436 A (Shadan Hojin Marino Forum 21), 06 April 1993 (06.04.1993), claims; tables 1 to 3 (Family: none)	1, 3, 6, 8, 10-14 2, 4, 5, 7, 9, 15-20

☒ 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
31 March 2016 (31.03.16)

Date of mailing of the international search report
12 April 2016 (12.04.16)

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/JP2016/056457

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 63-12697 A (NOF Corp.), 20 January 1988 (20.01.1988), claims; example 3 (Family: none)	1, 3, 6, 8, 10-14 2, 4, 5, 7, 9, 15-20
X A	JP 3-221587 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 30 September 1991 (30.09.1991), claims; example 2; test example 2 (Family: none)	1, 3, 6, 8, 10-14 2, 4, 5, 7, 9, 15-20
X A	M.MOSCA, et al., Biocompatible Water-in-Oil Emulsion as a Model to Study Ascorbic Acid Effect on Lipid Oxidation, The Journal of Physical Chemistry B, Vol.112, No.15, p.4635- 4641 (2008).	1, 6, 8, 10, 11 2-5, 7, 9, 12-20

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

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. C11B1/00-15/00, C11C1/00-5/02, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580/JSTChina (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 --- A	JP 2002-142673 A（長谷川香料株式会社）2002.05.21, 特許請求の範囲, 表1など (ファミリーなし)	1, 3, 6, 8, 10-14 --- 2, 4, 5, 7, 9, 15-20
X --- A	JP 9-235584 A（日本油脂株式会社）1997.09.09, 特許請求の範囲, 実施例 2-9 など (ファミリーなし)	1-14, 19, 20 --- 15-18

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

31.03.2016

国際調査報告の発送日

12.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

小久保 敦規

4Z

4512

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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 --- A	JP 5-84436 A (社団法人マリノフォーラム 21) 1993. 04. 06, 特許請求の範囲, 表 1-3 など (ファミリーなし)	1, 3, 6, 8, 10-14 --- 2, 4, 5, 7, 9, 15-20
X --- A	JP 63-12697 A (日本油脂株式会社) 1988. 01. 20, 特許請求の範囲, 実施例 3 など (ファミリーなし)	1, 3, 6, 8, 10-14 --- 2, 4, 5, 7, 9, 15-20
X --- A	JP 3-221587 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1991. 09. 30, 特許請求の範囲, 実施例 2, 試験例 2 など (ファミリーなし)	1, 3, 6, 8, 10-14 --- 2, 4, 5, 7, 9, 15-20
X --- A	M. MOSCA, et al., Biocompatible Water-in-Oil Emulsion as a Model to Study Ascorbic Acid Effect on Lipid Oxidation, The Journal of Physical Chemistry B, Vol.112, No.15, p.4635-4641 (2008).	1, 6, 8, 10, 11 --- 2-5, 7, 9, 12-20