

明 細 書

発明の名称：油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物及びその製造法 技術分野

[0001] 本発明は、油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物及びその製造法に関するものである。

背景技術

[0002] 不飽和脂肪酸は、二重結合の存在により経時的に酸化され、異臭を放つ場合がある。特に、高度不飽和脂肪酸では、その傾向が顕著である。

特許文献1では、高度不飽和脂肪酸の酸化を抑制する方法について開示されていた。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開WO2017/150558パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の課題は、簡易な方法で、より強く不飽和脂肪酸の酸化を抑制する方法を提供することにある。特に、保管初期段階に生じる異臭と、その後に生じる異臭の両方を抑制する方法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

[0005] 本発明者は、課題の解決に向け鋭意検討を行った。

特許文献1に開示されている方法により、高度不飽和脂肪酸の酸化をある程度抑制することは可能であった。

[0006] 本発明者の検討によると、特許文献1に記載される方法で、経時的なPOVの上昇を強く抑制できることが確認されたが、保管初期の、未だPOVの上昇が始まる以前においても、官能的に違和感として感じられる異臭の存在を確認した。そして、そのような保管初期の異臭を抑制することは、困難であった。

[0007] 本発明者が更に検討を続けると、水溶性抗酸化剤が溶解した、pHが異なる2種類以上の水相がそれぞれ油相中に微細分散した油脂組成物において、保管初期の異臭をも抑制し、更に、その後に生じる異臭の発生も抑制することができることを見だし、本発明を完成させた。

[0008] すなわち本発明は、

(1) pH3.1～8に調整された、アスコルビン酸、ポリフェノール類から選ばれる1以上の水溶性抗酸化剤が溶解した水相Aと、pH0.5～3に調整された、アスコルビン酸、ポリフェノール類から選ばれる1以上の水溶性抗酸化剤が溶解した水相Bが、それぞれ不飽和脂肪酸を含む油相中に粒子径500nm以下の大きさで微分散した、油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物、

(2) 該水相Aに溶解された水溶性抗酸化剤がアスコルビン酸及び茶カテキンから選ばれる1以上である、前記(1)記載の油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物、

(3) 該水相Bに溶解された水溶性抗酸化剤がアスコルビン酸及び茶カテキンから選ばれる1以上である、前記(1)又は(2)に記載の油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物、

(4) 不飽和脂肪酸が高度不飽和脂肪酸である、前記(1)～(3)いずれか1項に記載の、油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物、

(5) 以下の工程による、油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物の製造法、

1) pH3.1～8に調整された、アスコルビン酸、ポリフェノール類から選ばれる1以上が溶解した水相Aを調製する工程、

2) pH0.5～3に調整された、アスコルビン酸、ポリフェノール類から選ばれる1以上が溶解した水相Bを調製する工程、

3) 不飽和脂肪酸を含有する油相を調製する工程、

4) 水相A及びBをそれぞれ該油相に分散する工程、

(6) 以下の工程による、油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物の製造法、

1) pH3.1～8に調整された、アスコルビン酸、ポリフェノール類から選ばれる1以上が溶解した水相Aを調製する工程、

2) pH 0.5 ～ 3 に調整された、アスコルビン酸、ポリフェノール類から選ばれる1以上が溶解した水相 B を調製する工程、

3) 不飽和脂肪酸を含有する油相を調製する工程、

4) 3) の油相を分割し、それぞれの油相に、水相 A ないし水相 B を分散し、それぞれ油中水型乳化物とする工程、

5) 4) で得られた油中水型乳化物を混合する工程、

(7) 以下の工程による、油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物における、保管初期段階に生じる異臭と、その後に生じる異臭の両方を抑制する方法、

1) pH 3.1 ～ 8 に調整された、アスコルビン酸、ポリフェノール類から選ばれる1以上が溶解した水相 A を調製する工程、

2) pH 0.5 ～ 3 に調整された、アスコルビン酸、ポリフェノール類から選ばれる1以上が溶解した水相 B を調製する工程、

3) 不飽和脂肪酸を含有する油相を調製する工程、

4) 水相 A 及び B をそれぞれ該油相に分散する工程、

(8) 以下の工程による、油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物における、保管初期段階に生じる異臭と、その後に生じる異臭の両方を抑制する方法、

1) pH 3.1 ～ 8 に調整された、アスコルビン酸、ポリフェノール類から選ばれる1以上が溶解した水相 A を調製する工程、

2) pH 0.5 ～ 3 に調整された、アスコルビン酸、ポリフェノール類から選ばれる1以上が溶解した水相 B を調製する工程、

3) 不飽和脂肪酸を含有する油相を調製する工程、

4) 3) の油相を分割し、それぞれの油相に、水相 A ないし水相 B を分散し、それぞれ油中水型乳化物とする工程、

5) 4) で得られた油中水型乳化物を混合する工程、

に関するものである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、簡易な方法で、保管初期段階の異臭と、その後に生じる異臭の両方の発生が抑制された、不飽和脂肪酸含有組成物を得る事ができる

。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、保管初期段階の異臭と、その後に生じる異臭の両方の発生が抑制された、不飽和脂肪酸含有組成物に関するものである。ここでいう保管初期段階とは、POVの上昇が見られない段階であり、具体的には保管2日目までの状態を指す。この段階では、POVの上昇は見られないものの、官能的に違和感として感じられるような異臭の発生がみとめられ、本発明は、そのような異臭の発生を抑制することを第一の課題とするものである。さらに、より長期の保管における、POVの上昇に伴う異臭の発生も抑制する事も課題とし、これが第二の課題である。本発明では、この両方の課題を解決するものである。

。

なお、POVとは過酸化価値（POV: Peroxide Value）のことである。その測定は、定法に従った。POVの上昇が見られない、とは、定法による測定の結果から、有意なPOVの上昇とは判断できない状態のことである。

[0011] 本発明において、不飽和脂肪酸とは、二重結合を有する脂肪酸のことである。また、高度不飽和脂肪酸とは、二重結合を2以上含む脂肪酸の総称であり、具体的にはDHA（ドコサヘキサエン酸）、EPA（エイコサペンタエン酸）を挙げることができる。また、高度不飽和脂肪酸は略称としてPUFAと称される事がある。

本発明において、「不飽和脂肪酸含有」とは、不飽和脂肪酸を、トリグリセリドの構成脂肪酸の1以上として含む油脂を含有することである。

本発明においては、不飽和脂肪酸として高度不飽和脂肪酸を含む方が、その効果が顕著に現れて好ましい。

[0012] 本発明に係る油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物には、PUFAが、DHAとEPAの合計で20～50質量%含有されていることが望ましい。この量は、より望ましくは25～48質量%であり、更に望ましくは27～45質量%である。PUFAの量が適当であることで、本発明に係る油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物は、保管初期及び後期の両方で、その異臭の発生を抑制する事がで

きる。

[0013] 本発明においてアスコルビン酸とは、別名「ビタミンC」と称されるものである。また、アスコルビン酸塩とは、アスコルビン酸と金属が結合したもので、具体的には、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸カルシウムを挙げることができる。なお、水相にアスコルビン酸塩を溶解した場合は、実質的に、該水相中にアスコルビン酸が存在することと同義である。

ただし、量については、アスコルビン酸塩を溶解した場合は、該アスコルビン酸塩の量に「アスコルビン酸の分子量／該アスコルビン酸塩の分子量」をかけることで、アスコルビン酸相当量として求める。具体的には、アスコルビン酸ナトリウムを使用した場合は、その量に0.89（＝アスコルビン酸の分子量（176.1）／アスコルビン酸ナトリウムの分子量（198.1））を掛けた値がアスコルビン酸相当量となり、単にアスコルビン酸量と表現される場合がある。

[0014] 本発明に係る不飽和脂肪酸含有組成物は、油中水型に乳化したものである。油中水型であることで、異臭の発生が抑制された、高度不飽和脂肪酸含有組成物を得る事ができる。

[0015] 本発明では、少なくとも2種の水相を使用する。便宜的に、水相A、水相Bと称することがある。

水相Aは、水溶性抗酸化剤が溶解され、pHが3.1～8に調整されている必要がある。また、水相Bは、水溶性抗酸化剤が溶解され、pHが0.5～3に調整されている必要がある。

水相AにおけるpHは、より望ましくは4～7.8であり、更に望ましくは5～7.5である。また、水相BにおけるpHは、より望ましくは0.6～2.5であり、更に望ましくは0.7～2.1である。

それぞれ適当なpHに調整された水相が、油相中に微分散されることにより、本発明に係る不飽和脂肪酸含有組成物は、保管初期段階に生じる異臭と、その後に生じる異臭の両方を抑制することができる。

[0016] 水相A、BにおけるpHは、それぞれ酸やアルカリを添加することで調整

できる。また、アスコルビン酸の一部又は全部の代わりにアスコルビン酸塩を使用することでも調整することができる。使用する酸やアルカリ、また、アスコルビン酸塩の種類は、本発明の効果を妨げない範囲で自由に設定することが出来る。

[0017] 水相A、Bに使用する抗酸化剤としては、アスコルビン酸、ポリフェノール類から選ばれる1以上である必要があり、より望ましくはアスコルビン酸、茶カテキンから選ばれる1以上である。

水相Aに使用する抗酸化剤はアスコルビン酸が含まれる事が望ましい。また、水相Bに使用する抗酸化剤はポリフェノール類が含まれる事が望ましく、これは、茶カテキンが含まれる事が更に望ましい。

[0018] なお、アスコルビン酸の代わりにアスコルビン酸塩を一部ないし全部使用することを妨げない。アスコルビン酸塩も、1以上の種類を併用することも妨げない。

[0019] 水溶性抗酸化剤の量は、各水相中に合計で15～60質量%であることが望ましく、より望ましくは17～50質量%であり、更に望ましくは25～47質量%である。

各水相で適当な抗酸化剤を適当な量使用することで、本発明に係る不飽和脂肪酸含有組成物は、良好な酸化安定性を示す。

[0020] それぞれの水相においては、抗酸化剤の他、水溶性固形分を共存させることもできる。水溶性固形分としては、糖質、蛋白質を挙げることができ、より望ましくは糖質である。糖質のうち、最も望ましいのはショ糖である。適当な水溶性固形分が存在することにより、水相の油相への微分散が容易となり、抗酸化力はより向上する。

水相における水溶性固形分の量は、抗酸化剤の量と合わせて、30～68質量%であることが望ましく、より望ましくは35～67質量%であり、更に望ましくは40～66質量%である。

[0021] 本発明に係る油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物における水相の割合は、水相における抗酸化剤の量や、対象とする油相に含まれる不飽和脂肪酸が、

高度不飽和脂肪酸であるか否か等により、適宜設定することができる。しかしながら、概ね水相の割合は2～10質量%であることが望ましく、より望ましくは2.5～8質量%であり、更に望ましくは3～7.5質量%である。なお、ここで言う水相は、分散している水相全ての合計である。

[0022] また、水相Aと水相Bの量比も、それぞれに溶解する抗酸化剤の量や、その種類等により適宜に設定できるものである。しかしながらこの量比は、概ね20:80～80:20の範囲であることが望ましく、より望ましくは30:70～78:22である。

[0023] 本発明における油相には、不飽和脂肪酸が存在する。不飽和脂肪酸は、より望ましくは高度不飽和脂肪酸である。無論、油相には、複数種類の油脂を使用することも可能である。

また油相には、必要に応じ、油溶性素材を含有させることもできる。特に、油溶性の乳化剤を含有させることで、油中水型の乳化状態をより安定なものとすることができる。ここで油溶性の乳化剤とはレシチンの他、HLBが7未満の乳化剤であり、具体的には、ポリグリセリン縮合リシノレート、ショ糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルを挙げることができ、より望ましいのはポリグリセリン縮合リシノレートである。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。適当な油溶性乳化剤を油相に添加することで、保管初期段階の異臭の発生と、その後の異臭の発生の両方が抑制された、高度不飽和脂肪酸含有組成物を得る事ができる。

[0024] 本発明では、2種以上の水相が、油相中にそれぞれ水相粒子として独立して存在する必要がある。そのため、製造には一定の工夫が必要である。具体的には、例えば水相AとBを使用する場合、油相へ水相Aを添加して攪拌等することで、安定な油中水型の乳化構造とした後に、そこへ、水相Bを添加し、さらに乳化操作を行う等である。この場合、水相の添加の順番は問わない。

又別の方法としては、油相を適宜分割し、それぞれの油相に水相Aないし水相Bを油中水型に分散し、その後、両油中水型乳化物を混合することで、

水相Aと水相Bがそれぞれ分散した、油中水型の乳化物を得る事ができる。

- [0025] 本発明において、水相A、Bの油相中での粒子径は500nm以下である必要がある。より望ましくは400nm以下であり、更に望ましくは300nm以下である。各水相が油相中に微分散していることで、本発明に係る抗酸化力を発揮できる。

なお、水相粒子径の測定法として、以下の方法を例示できる。

- [0026] 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2 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結果を判断指標とする。)

温度：20.0℃

平衡時間：180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

- [0027] 本発明において、保管初期段階と後期の異臭の両方の発生が抑制される正確な作用機序は不明である。その作用機序について、本発明者の推察を、以下に説明する。

高度不飽和脂肪酸に由来する異臭は、その酸化により生じると考えられ、酸化の指標であるPOVと異臭の間には、一定の相関が存在する。しかし、POVの上昇が見られないような保管初期においても、違和感として感じられる程度の異臭が発生する場合があったが、その原因は不明であった。

本発明者は、保管初期の異臭も、POVとしては感知されないものの、何らかの酸化反応に基づき生じていると想定し、それを防ぐには、より強い抗酸化力が必要と考えた。

- [0028] 抗酸化剤の抗酸化力は、pHに依存する場合がある。その際、抗酸化剤が酸化分解を受けるようなpHであれば、短期的には強い抗酸化力を発揮すると考えられる一方、長期的な抗酸化力を期待する事は難しくなる。

本発明においては、抗酸化剤が溶解した水相は油相に囲まれているため、酸素の供給が遮断されており、酸化は阻害されていると考えられる。そのため、抗酸化剤が酸化分解を受けるようなpHであっても、直ちに酸化分解が起こってしまうことなく、抗酸化剤を取り囲む不飽和脂肪酸が酸化されることを抑制するために、その抗酸化力が効率的に利用されとも考えられた。即ち、短期間ではあるが、強力な抗酸化力を期待できると考えた。

しかしその場合でも、長期間に渡り抗酸化力を維持する事は難しく、別途、抗酸化剤の酸化分解が起こりにくいpHに調整された水相に存在する抗酸化剤が必要になると思われた。

本発明では、上記のように、抗酸化剤自体が分解を伴いつつも強い抗酸化力を発揮すると想定されるpHに調整された水相と、抗酸化剤が比較的安定で、抗酸化力は弱いものの、長期間の抗酸化力が期待されるpHに調整された水相の両方をもつ油中水型の組成物とすることで、保管初期の異臭と、それ以降に発生する異臭の両方を抑制することができたと想定された。

[0029] 次に、本発明に係る油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物の製造法を、例をもって説明する。

本発明においては、pHの異なる2種以上の水相を調製する。ここで例として、pH3.1～8の水相を水相Aと称し、またpH0.5～3の水相を、水相Bと称する。

水相A、Bとも、水溶性の抗酸化剤を溶解する。pHは、それぞれ酸やアルカリを添加することで調整することができるし、また、水溶性抗酸化剤の一部又は全部としてアスコルビン酸塩等を使用することで調整することもできる。

水相には、水溶性抗酸化剤の他、水溶性固形分を溶解させることが望ましい。水溶性抗酸化剤を含めた水溶性固形分を含有することで、水相は容易に油相中に微分散させることができるからである。そして、それが異風味の発生抑制効果につながるからである。

[0030] 本発明では、油相を調製する。油相には、不飽和脂肪酸が含まれている必

要がある。また、油溶性の乳化剤を含有させることが望ましい。油溶性の乳化剤を含有させることで、水相が分散された油中水型の乳化状態がより安定となり、強力な異風味抑制効果が現れる為である。

[0031] 次に、油相中に水相を分散する。この場合、上記水相A、Bは、それぞれ独立した水滴として、油相中に分散された油中水型構造をとるように工夫が必要である。具体的には、油相に1つ目の水相を微分散した後、2つ目の水相を添加して微分散する方法と、油相を適宜分割して、それぞれの油相にそれぞれの水相を微分散して油中水型乳化物とした後、それらの油中水型乳化物を混合する方法がある。

作業効率の点では、前者の方法が好ましいが、酸化安定性の効果の点では、後者の方が望ましい。これは、前者の方法では、一定量の水相が、2つ目の水相を添加した後の微分散工程において1つ目の水相粒子の一部と合一してしまうことが原因と考えられる。

[0032] 油相に水相を微分散するには、各乳の乳化機を使用することができる。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、所定の油中水型の不飽和脂肪酸含有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。

[0033] 以上の方法により、本発明に係る、油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物を得る事ができ、本品は、これまでの不飽和脂肪酸含有組成物よりも、保管初期の異臭発生を抑制でき、かつ、その後の異臭の発生も抑制することができる。

以下に実施例を記載する。

実施例

[0034] 検討1 各種抗酸化組成物の調製

表1-1の配合に従い、各種の抗酸化組成物を調製した。調製法は「○抗酸化組成物の調製法」に従った。

[0035] 表 1 - 1 配合

		検討1-1	検討1-2	検討1-3	検討1-4	検討1-5	検討1-6
油相	乳化剤	12.0	7.0	8.25	10.0	10.0	10.0
	大豆油	69.0	74.0	72.75	62.0	72.0	67.0
水相	アスコルビン酸	2.2	-	0.55	-	-	-
	アスコルビン酸ナトリウム	-	7.0	5.25	-	8.0	4.0
	茶抽出物	1.3	1.3	1.3	-	-	-
	カテキン	-	-	-	10.0	-	5.0
	クエン酸	-	-	-	8.0	-	4.0
	砂糖	7.5	2.7	3.9	-	-	-
	水	8.0	8.0	8.0	10.0	10.0	10.0
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
水相pH		2.0	6.8	5.37	0.9	7.3	3.2
水相中の水溶性抗酸化剤濃度(質量%)		18.4	43.7	37.4	35.7	44.4	39.1
水相中の水溶性固形分濃度(質量%)		57.9	57.9	57.9	64.3	44.4	56.5
水相の割合(質量%)		19.0	19.0	19.0	28.0	18.0	23.0

(配合の単位は質量%)

・ 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

・ 茶抽出物には、太陽化学株式会社製「サンフェノン90S」を使用した。本品は、茶カテキンを主要成分として含む物であった。

・ カテキンには、株式会社ファーマフーズ製「ファーマフーズおいしいカテキンPF-TP80」を使用した。

・ 水相の粒子径は全て500nm以下であった。

[0036] ○抗酸化組成物の調製法

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。また、油相に分類されている原材料を混合、溶解して油相とした。なお、配合表のpH欄には、水相のpHの実測値を記入した。2. 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とした。

[0037] 検討2 異風味発生への影響確認

表2-1に従い、高度不飽和脂肪酸含有油脂に、抗酸化組成物を添加し、「油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物」を調製した。調製法は「○油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物の調製法」に従った。

得られた各サンプルについて、加速試験を行い、異風味発生への影響を確認した。試験方法は「〇酸化安定性評価方法」に従った。結果を表 2 - 2 に記載した。

判定は〇が合格、×が不合格とした。

[0038] 表 2 - 1 配合

	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3
高度不飽和 脂肪酸含有油脂	70	70	85	70	70	85
検討1-1	7.5	-	3.75	-	-	-
検討1-2	22.5	-	11.25	-	-	-
検討1-3	-	-	-	30	-	15
検討1-4	-	15	-	-	-	-
検討1-5	-	15	-	-	-	-
検討1-6	-	-	-	-	30	-
合計	100	100	100	100	100	100
水相の割合 (質量%)	5.7	6.9	2.85	5.7	6.9	2.85
水相の量比 (A:B)	75:25	39:61	75:25	-	-	-
DHA,EPAの合計量 (質量%)	33.6	33.6	40.8	33.6	33.6	40.8

(配合の単位は質量%)

・高度不飽和脂肪酸含有油脂には、DHA 328mg/g、EPA 152mg/gを含む油脂を使用した。

・実施例 2 - 1 と比較例 2 - 1 , 実施例 2 - 2 と比較例 2 - 2 、実施例 2 - 3 と比較例 2 - 3 をそれぞれ比較対象とし、抗酸化剤の量をあわせた。

[0039] 〇油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物の調製法

配合に従い、高度不飽和脂肪酸含有油脂と、抗酸化組成物を混合し、軽く混ぜる事で、抗酸化高度不飽和脂肪酸含有油脂とした。

[0040] 〇酸化安定性評価方法

1 調製した各サンプル 20g を、100ml のバイアル瓶に入れ、60℃のインキュベーターで静置保管した。

2 適宜、各瓶内のヘッドスペースについて、保管初期の異臭と保管後期に発生する通常の不飽和脂肪酸の劣化臭を分けて官能評価を行った。官能評価法は以下に従った。

[0041] ○保管初期に発生する異臭の官能評価方法

1 保管2日目に、各瓶内のヘッドスペースから、シリンジを用い、0.5 ml サンプルングした。

2 熟練したパネラー4名が、それぞれ臭いを嗅ぎ、合議にて以下の指標にて点数付けを行った。

+を不合格とし、±と-は合格とした。

+: POV上昇に伴う様な強い異臭ではないが、若干の違和感を感じる程度の弱い異臭があるもの。

±: ほぼ無臭であるもの。

-: 全く無臭であるもの。

[0042] ○保管後期の官能評価法

1 各瓶内のヘッドスペースから、シリンジを用い、0.5 ml サンプルングした。

2 熟練したパネラー4名が、それぞれ臭いを嗅ぎ、合議にて以下の指標にて点数付けを行った。

3 2の点数付けを、比較対象の一方が2点以下となるまで経時的に継続した。なお、2点以下を不合格とした。

5点 劣化臭・魚臭なし

4点 劣化臭・魚臭か判別がつかないが、何らかの臭気を感じられる。

3点 ごくわずかに劣化臭・魚臭を感じられるが許容範囲内であるもの。

2点 劣化臭・魚臭を感じられるもの。

1点 劣化臭・魚臭がやや強く感じられるもの（市販魚油相当）。

0点 劣化臭・魚臭が非常に強く感じられるもの。

[0043] 表2-2 結果

	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3
2日目(保管初期)	±	±	±	±	±	±
保管初期判定	○	○	○	○	○	○
10日目(保管後期)	5	5	—	5	5	—
14日目(保管後期)	5	5	3	5	5	3
19日目(保管後期)	4	5	—	4	5	—
21日目(保管後期)	—	—	3	—	—	2
25日目(保管後期)	3	—	—	3	—	—
34日目(保管後期)	3	3	—	2	2	—
保管後期判定	○	○	○	×	×	×
初期・後期総合判定	○	○	○	×	×	×

・各サンプルとも、2日目時点でPOVの上昇は確認されなかった。

[0044] 考察

・添加する水溶性抗酸化剤の絶対量が同じであっても、本発明のように、水溶性抗酸化剤を水相のpHを変えた複数の水相として添加することで、劣化臭の発生が抑制されている事が確認された。

[0045] 検討3

表3-1の配合に従い、各種の抗酸化組成物を調製した。調製法は「○抗酸化組成物の調製法2」に従った。

[0046] 表3-1 配合

		検討3-1	検討3-2	検討3-3	検討3-4	
油相	乳化剤	10.0	10.0	10.0	10.0	
	大豆油	62.0	72.0	67.0	67.0	
水相	アスコルビン酸ナトリウム	—	8.0	4.0	—	4.0
	カテキン	10.0	—	5.0	5.0	—
	クエン酸	8.0	—	4.0	4.0	—
	水	10.0	10.0	10.0	5.0	5.0
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	
水相pH		0.9	7.3	3.2	0.9	7.3
水相中の水溶性抗酸化剤濃度(質量%)		35.7	39.6	37.2	35.7	39.6
水相中の水溶性固形分濃度(質量%)		64.3	44.4	56.5	64.3	44.4
水相の割合(質量%)		28.0	18.0	23.0	23.0	

(配合の単位は質量%)

・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

・カテキンには、株式会社ファーマフーズ製「ファーマフーズおいしいカテキンPF-TP80」を使用した。

・水相の粒子径は全て500nm以下であった。

[0047] ○抗酸化組成物の調製法2

検討3-1, 3-2, 3-3は、「○抗酸化組成物の調製法」に従い調製した。

検討3-4については、以下の方法で調製した。

1. 配合で油相に分類されている原材料を混合、溶解して油相とした。
2. 水相については、左の列（カテキン、クエン酸、水）及び右の列（アスコルビン酸ナトリウム、水）のそれぞれで水相を調製した。なお、左の列の配合で調製される水相を水相1, 右の列の配合で調製される水相を水相2と称した。
3. 油相に水相1をいれ、ホモミキサーにて混合し乳化液とし、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とした。
4. 3で調製された油中水型乳化物へ水相2をいれ、ホモミキサーにて混合し乳化液とし、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とした。

[0048] 検討4 異風味発生への影響確認

表4-1に従い、高度不飽和脂肪酸含有油脂に抗酸化組成物を添加し、「油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物」を調製した。調製法は「○油中水型の不飽和脂肪酸含有組成物の調製法」に従った。

得られた各サンプルについて、加速試験を行い、異風味発生への影響を確認した。試験方法は「○酸化安定性評価方法2」に従った。結果を表4-2に記載した。

[0049] 表4-1 配合

	比較例4-1	比較例4-2	比較例4-3	実施例4-1	実施例4-2
高度不飽和脂肪酸含有油脂	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
検討3-1	30.0	—	—	15.0	—
検討3-2	—	30.0	—	15.0	—
検討3-3	—	—	30.0	—	—
検討3-4	—	—	—	—	30.0
total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
水相の割合 (質量%)	8.4	5.4	6.9	6.9	6.9
水相の量比 (A:B)	—	—	—	39:61	39:61
DHA,EPAの合計 量	33.6	33.6	33.6	33.6	33.6

(配合の単位は質量%)

・高度不飽和脂肪酸含有油脂には、DHA 328mg/g、EPA 152mg/gを含む油脂を使用した。

[0050] 表4-2 結果

	比較例 4-1	比較例 4-2	比較例 4-3	実施例 4-1	実施例 4-2
2日目(保管初期)	+	±	±	±	±
保管初期判定	×	○	○	○	○
10日目	4	3	4	4	4
16日目	4	2	1	4	4
23日目	—	2	2	4	3
34日目	—	2	1	3	3
保管後期判定	—	×	×	○	○
初期・後期総合判定	×	×	×	○	○

・各サンプルとも、2日目時点でPOVの上昇は確認されなかった。

[0051] ○酸化安定性評価方法2

- 1 調製した各サンプル20gを、100mlのバイアル瓶に入れ、60℃のインキュベーターで静置保管した。
- 2 適宜、各瓶内のヘッドスペースについて、保管初期の異臭と保管後期に発生する通常の不飽和脂肪酸の劣化臭を分けて官能評価を行った。官能評価法は以下に従った。

[0052] ○保管初期に発生する異臭の官能評価方法

- 1 保管2日目に、各瓶内のヘッドスペースから、シリンジを用い、0.5

m l サンプルングした。

2 熟練したパネラー4名が、それぞれ臭いを嗅ぎ、合議にて以下の指標にて点数付けを行った。

+を不合格とし、±と-は合格とした。

+ : P O V上昇に伴う様な強い異臭ではないが、若干の違和感を感じる程度の弱い異臭があるもの。

± : ほぼ無臭であるもの。

- : 全く無臭であるもの。

[0053] ○保管後期の官能評価法

1 各瓶内のヘッドスペースから、シリンジを用い、0.5 m l サンプルングした。

2 熟練したパネラー4名が、それぞれ臭いを嗅ぎ、合議にて以下の指標にて点数付けを行った。

3 2の点数付けを、経時的に継続した。なお、2点以下を不合格とした。

5点 劣化臭・魚臭なし

4点 劣化臭・魚臭か判別がつかないが、何らかの臭気を感じられる。

3点 ごくわずか劣化臭・魚臭を感じられるが許容範囲内であるもの。

2点 劣化臭・魚臭を感じられるもの。

1点 劣化臭・魚臭がやや強く感じられるもの（市販魚油相当）。

0点 劣化臭・魚臭が非常に強く感じられるもの。

[0054] 考察

・比較例4-1及び比較例4-2は、それぞれ、単一の水相による抗酸化組成物を含む高度不飽和脂肪酸含有油脂組成物であった。比較例4-1は初期の判定で違和感がみとめられ、不合格と判断され、総合判定も不合格であった。比較例4-2は、初期の判定は合格であったが、後期の判定では不合格であり、総合判定で不合格であった。

・比較例4-3は、比較例4-1と4-2の水相を混ぜた組成であるが、初期の判定は合格であったが、後期の判定は不合格であった。

・実施例 4－1 は、それぞれの水相を別々に油中に分散し、その後混合したものであるが、初期及び後期において、異風味の発生が抑制されていることが確認された。

・実施例 4－2 は、pHの異なる 2 種の水相を、段階的に油相に分散し調製された抗酸化組成物を用いて調製された抗酸化高度不飽和脂肪酸含有油脂であるが、これも、初期及び後期において、異風味の発生が抑制されていることが確認された。