

学位論文全文に代わる要約 Extended Summary in Lieu of Dissertation

氏名： 松浦傳史
Name

学位論文題目： ショ糖脂肪酸エステルによる乳化に関する研究
Title of Dissertation

学位論文要約：
Dissertation Summary

食品に使用可能な界面活性剤である乳化剤は、多様な食品において、その様々な機能が利用されている。しかし、成分が複雑である食品の中で、乳化剤がどのようなメカニズムにより機能を発揮しているかを把握することは難しく、機能確認は、対象とする食品に乳化剤を添加し影響をみるトライアンドエラーで検証されているのが現状である。そのため、本検討では、(1)乳化剤機能のメカニズム解明を目的とし、代表的な食品用乳化剤であるショ糖ステアリン酸エステル(以下、SSE、Figure 1に化学構造を示す)について、水・食用油を含むモデル系における相状態およびその乳化性に対する、各種アルコール類(エタノール(以下、ET)、1-プロパノール(以下、PR)、プロピレングリコール(以下、PG)、グリセリン(以下、GL)、スクロース(以下、SC))添加の影響について検証した。また、(2)SSEによる乳化を用いたアプリケーションの一例として、近年、使いやすさと安定性から需要が増している粉末化した油脂、すなわち、乳化剤を用いて油脂を乳化し、賦形剤溶液と混合した後、噴霧乾燥することにより得られる乳化油脂粉末について、特に、用いる賦形剤が乳化油脂粉末を水に溶解した際の再構成エマルションの安定性に及ぼす影響について検討した。

(1)SSEとしては、親水性疎水性バランス(以下、HLB)の異なるS-570、S-1170、S-1670(順にHLBは5、11、16)の3種類を用いた。これらと食用植物油(大豆・菜種混合油、以下、EVO)、水または各アルコール類水溶液の3または4成分系について相図を作成した。相図上で液晶構造と推定された領域については、小角エックス線散乱測定から得られた微細構造に関する情報とあわせて判断した。また、相図上の複数の経路により乳化した試料の油滴平均径をレーザー回折式粒度分布計により測定し、乳化経路における相状態と油滴平均径の関係について考察した。

検討の結果、ET、PR添加系では、相図上の油分離領域が拡大した。一方、PG、GL、SC添加系では、逆に相図上の油分離領域が縮小した。また、相図上の経路を変えて、乳化を行い、油滴平均径を比較した結果、PG、GL、SCの添加により、明確に油滴平均径が小さくなる傾向がみられた。小角エックス線散乱測定の結果を元に、各系のマイクロ構造を解析した結果、確認された液晶のタイプは全て、面間隔比が1:1/2:1/3:1/4となるラメラ液晶のみであった。また、SCの添加は、水の量が多い領域におけるラメラ液晶形成を促していることが確認された。Figure 2に、ラメラ液晶に帰属された第一回折ピークから算出した面間隔 d と、水相重量分率 X_w (左側)、または油相重量分率 X_o (右側)との関係を示す。 X_w が増加するのに伴い、 d は増加したが、特に X_w が0.7以上で顕著な増加傾向を示し、S-1170およびS-570の系における $X_w = 0.9$ で最も大きな値となった。それに比べると、 X_o の増加に伴う d の値の増減には顕著な変化がみられず、このことから、ラメラ構造内部の層間マイクロドメインに水は取り込まれているが、EVOは取り込まれていないことが示唆された。つまり、油相は、本系における水またはアルコール類の水溶液とSSEで構成されるラメラ液晶構造の中に、マクロドメインとして取り込まれていると考えられ、本系はSuzukiらが開発した液晶乳化法の系と同じ、液晶中油型エマルションを形成している可能性が考えられた¹⁾。

前述の結果を元に、油滴平均径に対する分離領域の影響を確認するため、相図上の乳化過程の全距離に対する、乳化過程におけるオイル分離領域を通過した距離の比率を、相図から値を読み取って算出し、各系の油滴平均径との関係性をプロットした結果を、Figure 3に示す。Figure 3に点線で示した通り、全てのプロットに対し相関係数(R^2)を算出した結果、高い相関性が確認された。すなわち、SSEが形成するラメラ液晶構造に対する油の取り込み易さが、良好な乳化性を示すために重要であることが示唆された。さらに、S-1170 10% ET aq.の系を除いた残りの結果のプロットに対し相関係数を算出した結果(実線と R^2)においては、より高い相関性が確認された。本系がSuzukiらの見出

した系と同じであるならば、SSEとEVOの比率が一定の場合、乳化後の油滴平均径は、乳化過程における物理的な攪拌力に依存するはずである¹⁾。乳化過程におけるオイル分離領域を通過した距離の比率と油滴平均径との関係性は、オイル分離領域においては、同一の機械力を与えたとしても乳化に寄与できる物理的攪拌力が弱まってしまったと考えると整合性のある説明が可能となる。SuzukiらはGLのようなアルコール類を添加することで、液晶構造形成力が増加し、ラメラ膜が強化され、液晶に対する油相の取り込み量が増加することを見出しており、その傾向は本研究で観察された結果と一致する。なお、水のみ系も含め、本研究で調製した全てのエマルションは、室温下、1か月保存後も、油滴平均径に変化がみられず、良好な乳化安定性を示した(Data not shown)。乳化特性に影響を与える因子として、界面張力低下能や粘度、液晶が形成するフィルムの膜粘弾性等も考えられ、本研究で確認された現象のメカニズム解明には、さらなる検討が必要であると考えられる。

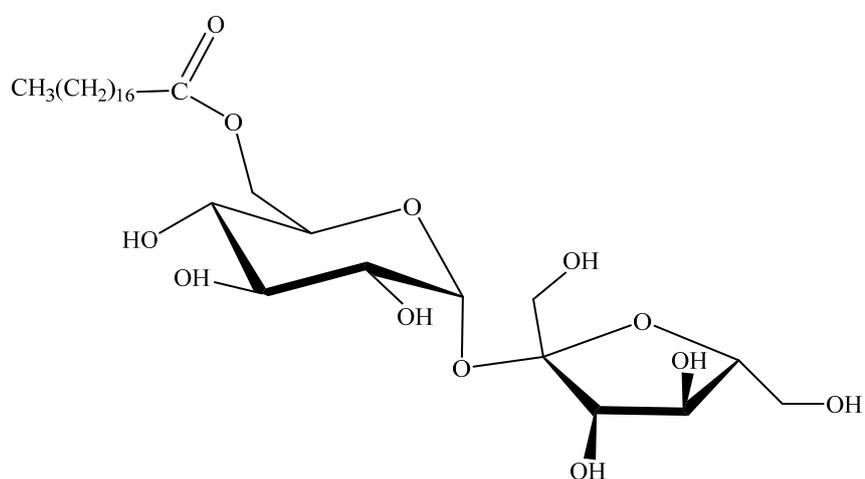
(2)SSEとしてはS-570を、油としては硬化ヤシ油(以下、HCO)を用いた乳化油脂粉末を対象とし、その再構成エマルションの乳化安定性に対し、賦形剤として用いたマルトデキストリン(MD)のデキストロス当量(DE値)及びアミロース/アミロペクチン比率が異なる由来でん粉植物種が及ぼす影響について検証した。乳化安定性の評価は、再構成エマルションの経時的な外観変化およびレーザー回折式粒度分布計を用いて測定した粒子径変化により行った。また、乳化油脂粉末自体のFT-IR、粉末エックス線回折測定等の結果から、乳化油脂粉末の微細構造と、SSEとMDの分子間相互作用について考察した。

まず、HCOの乳化粉末について、賦形剤としてDE値2、10、25の各MDを、乳化剤としてSSEを用いて調製した。その乳化HCO粉末を用いて調製した再構成エマルションの安定性は、MDのDEが10、由来でん粉種がコーンスターチの場合、液温が硬化ヤシ油の融点以下の温度域において非常に不安定であった(Figure 4)。また、再構成エマルション中の油滴粒子の平均径が増大する速度は、0次反応モデルと仮定することで良好な相関を得ることができたが、その結果を元に算出した、DE値10の油滴粒子の平均径の増加速度定数は、DE値2(ワキシーコーンスターチ由来)、25(コーンスターチ由来)の場合に比較して非常に大きかった。一方、油滴粒子の平均径の増加速度定数を用いたアレニウスプロットにより、増加速度定数の活性化エネルギーを算出したが、再構成エマルションの安定性と相関する結果は得られなかった。これは、エマルションの安定性がエントロピー項に大きく依存しているためと考えられた。FT-IR測定(Figure 5)と粉末エックス線回折測定(Figure 6)の結果、DE値10のMDを用いた乳化油脂粉末は、他のMDを用いた乳化油脂粉末とは異なるスペクトルが得られた。これらの結果から、MDとSSEとの間の相互作用が、再構成エマルションの安定化/不安定化に関与していることが示唆されたが、詳細なメカニズム解明には、さらなる検討が必要であると考えられた。

そこで、MDのDE値のみでなく、アミロース/アミロペクチン比率の異なる由来でん粉種が異なる、DE値6-8(ワキシーコーンスターチ由来)、DE値7-8(甘薯でん粉由来)、DE値10-13、22-26、30(コーンスターチ由来)の各MDを用いて、乳化HCO粉末を調製した。また、SSEと各MDの分子間相互作用を確認するため、ヨウ素-でん粉反応を用いた分光学的解析及び等温滴定型熱量測定(以下、ITC)を実施した。その結果、Figure 7に示す通り、保存温度がHCOの融点以下の温度域において、ワキシーコーンスターチ由来のDE値6-8のMD以外を用いた乳化油脂粉末の再構成エマルションは、全て層分離した。このことから、再構成エマルションの安定性に対しては、MDのDE値よりも、MDの由来でん粉種の方が与える影響の方が大きいことが示唆された。一方、ITC測定から、SSEとMD間の分子間相互作用の存在は確認できたものの、再構成エマルションの不安定化と相関する結果は得られず、その要因解明には至らなかった。要因解明には、SSEとMDの分子間のみではなく、HCOも含めた構造体としての相互作用に関する、さらなる検討が必要であると考えられた。

参考文献

- 1) Suzuki, T.; Takei, H.; Yamazaki, S. *J. Colloid Interf. Sci.* 129, 491- 500 (1989).



sucrose mono stearic acid ester
(SSE)

Fig. 1 Chemical structure of sucrose mono stearic acid ester.

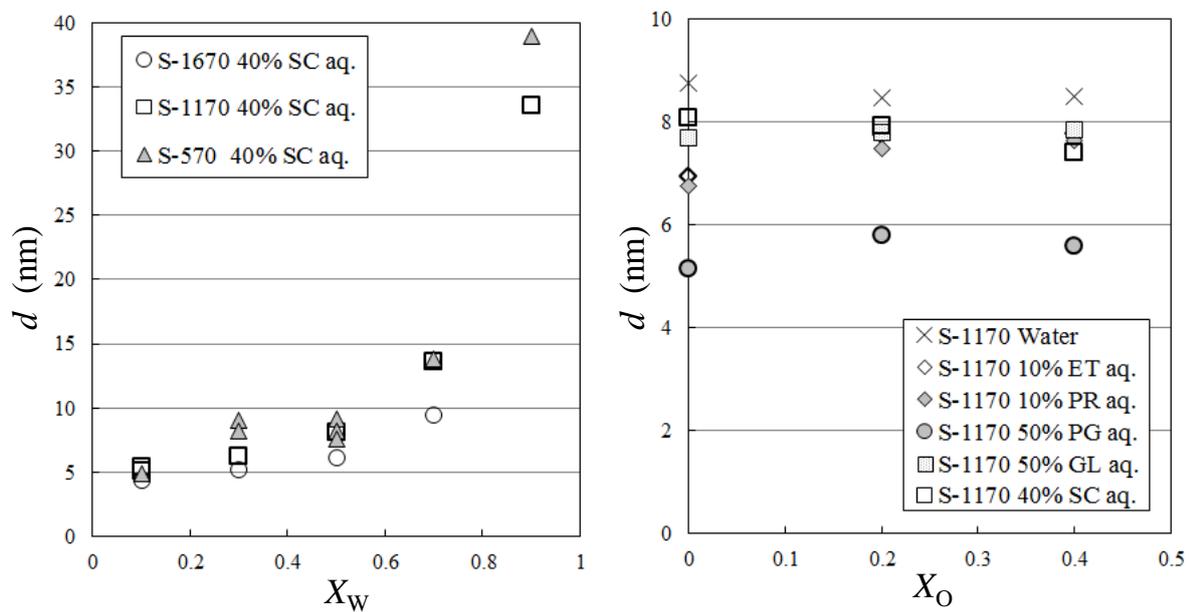


Fig. 2 Relationship between X_w (left side) and the lengths of lattice spacing (d), and between X_o (right side) and the lengths of lattice spacing (d), calculated from the first peak of the peak assigned as lamella liquid crystal.

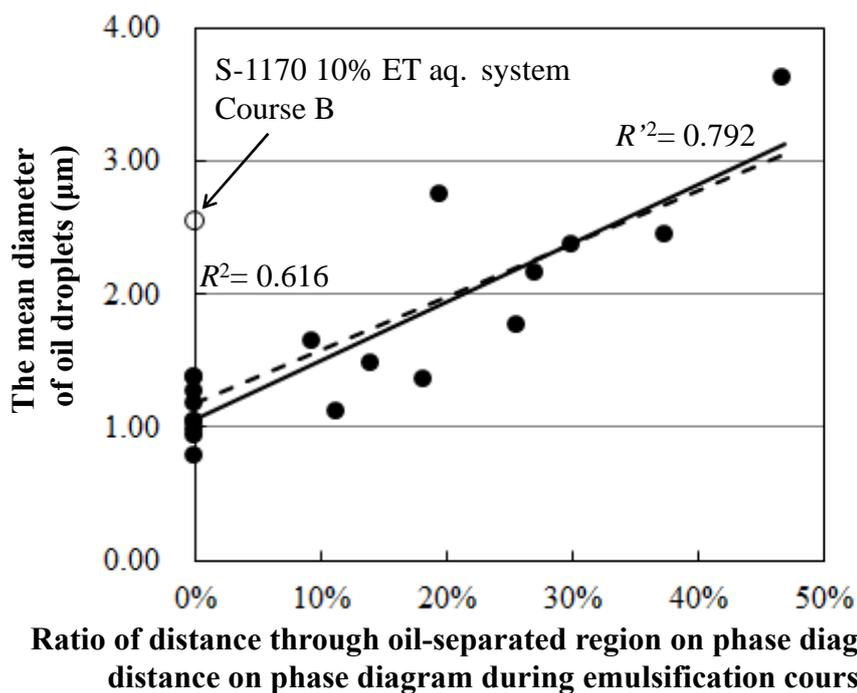


Fig. 3 Correlation between the ratio of distances through the oil-separated region to the total distances during the emulsification courses on the phase diagrams and the mean diameter of oil droplets.

The dashed line and R^2 indicates the correlation in the results including the S-1170 10% ET aq. system. The solid line and R^2 indicates the results without the S-1170 10% ET aq. system.

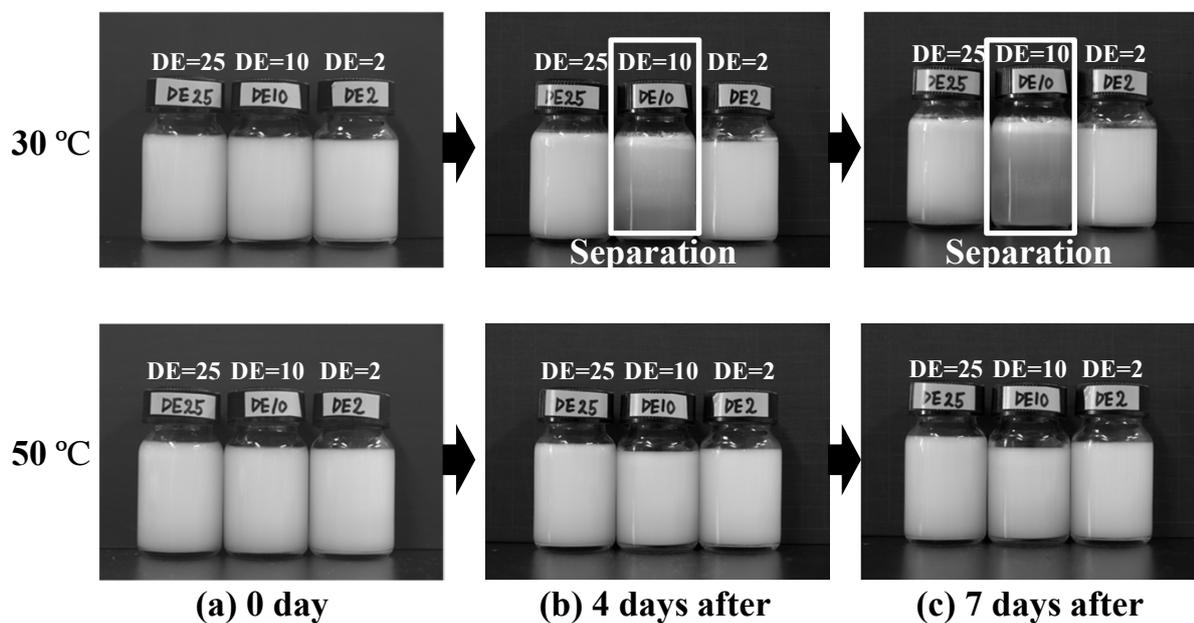


Fig. 4 Stabilities of reconstituted emulsions of the HCO encapsulated powders with differ DE of MD, 25 (Left), 10 (Middle), 2 (Right) after the storage at 30 and 50 °C for 0, 4 and 7 days incubation.

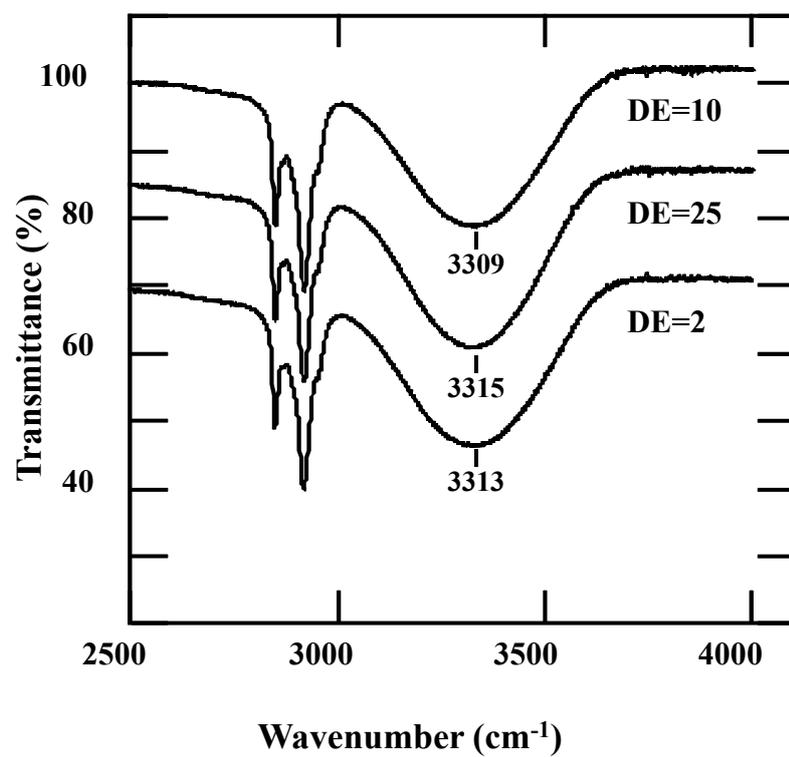


Fig. 5 FT-IR spectrums of the spray-dried HCO encapsulated powders with differ DE of MD.

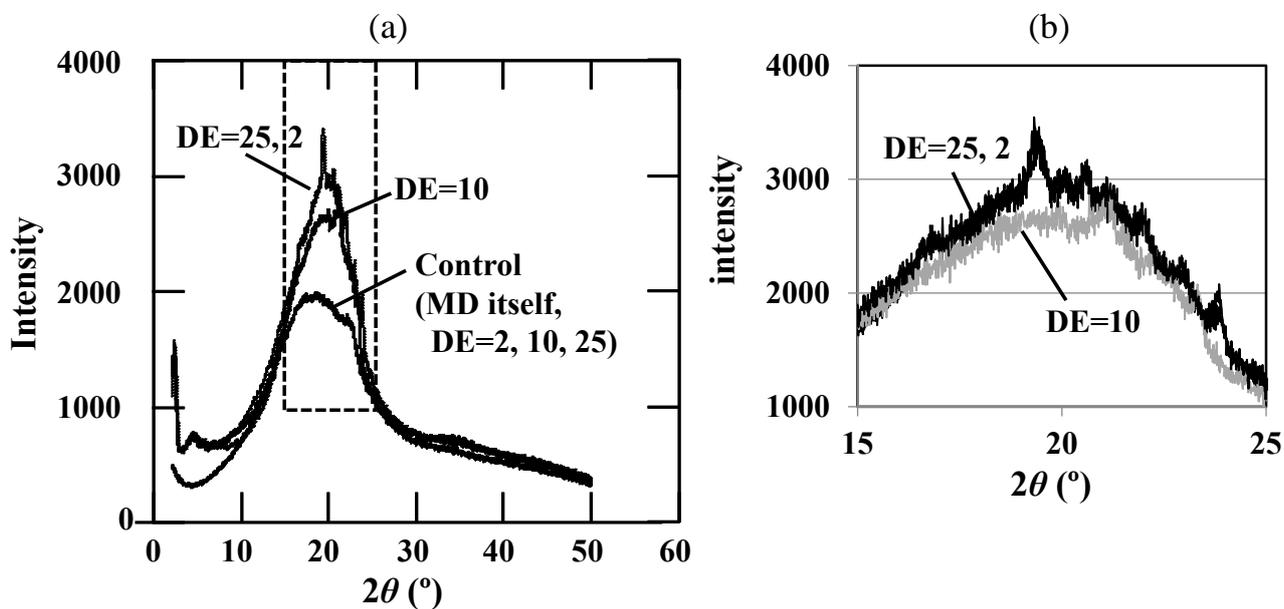


Fig. 6 The powder X-ray diffractograms of the spray-dried HCO encapsulated powders and MDs.

(a) original data, (b) enlarge data.

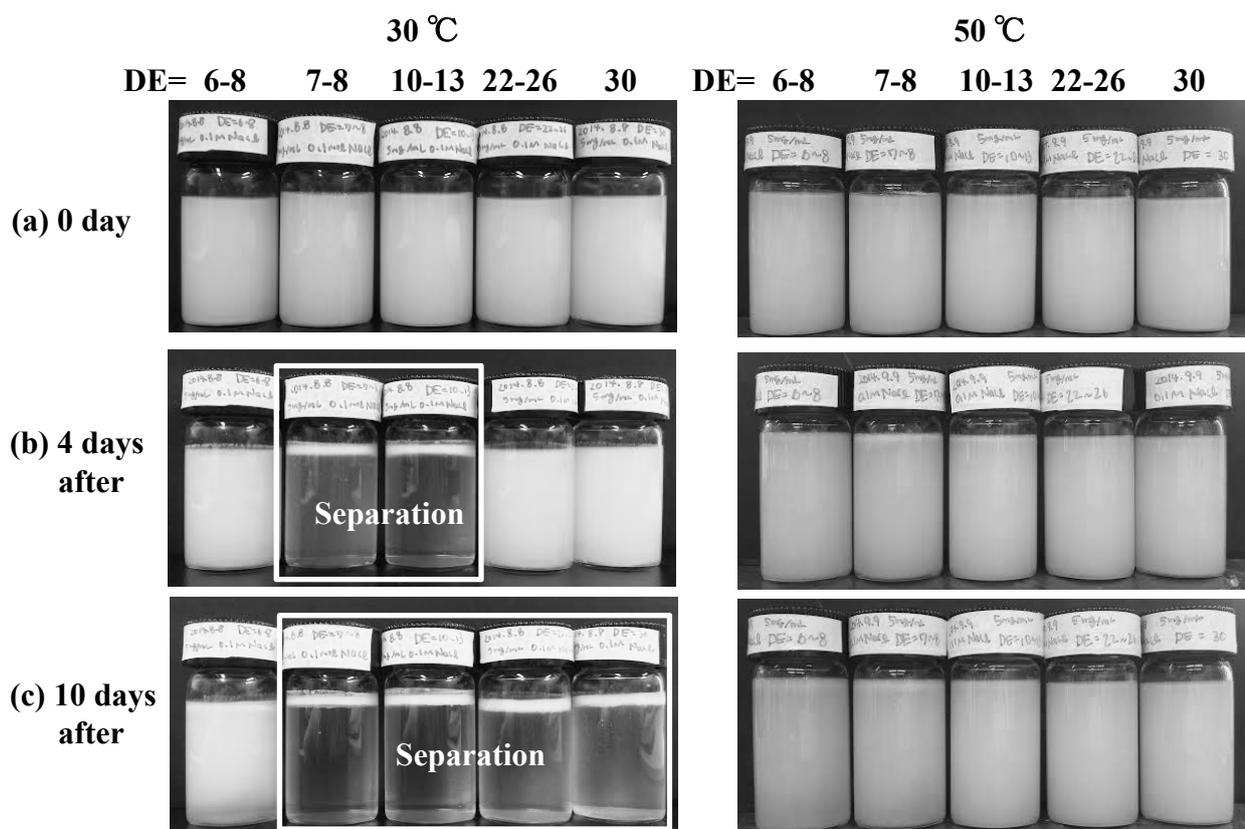


Fig. 7 Stabilities of reconstituted emulsions of the HCO encapsulated powders with differ DE and origin; 6-8 (waxy starch), 7-8 (sweet potato starch), 10-13, 22-26, 30 (corn starch) after the storage at 30 and 50 °C for 0, 4 and 10 days incubation under 0.1M NaCl condition.