

◇◇◇ 解説記事 ◇◇◇

## フレーバー，機能性物質を閉じ込める ～機能性食品粉末の製造と特性～

吉井英文，高重至成，四日洋和，安達修二

### 1. はじめに

高齢化時代を迎え，食品に対して「食を楽しむ」2次機能に加え，「生理機能を調節する」3次機能の役割が期待されている．そのため，天然素材から機能性物質を単離・濃縮し，それを通常の食品に配合し効率的に摂取させ，生理機能を発現させる機能性食品の開発が盛んにおこなわれている．各種の農水産物から抽出された機能性物質は，光，熱，酸素などに対して不安定な物質が多く，糖や蛋白質で包括した粉末にすると安定性を付与できる．機能性物質は，一般的に難水溶性で脂溶性物質のものが多く，乳化剤と賦形剤を含む水溶液と混合し，乳化させたO/Wエマルジョンを調製し，噴霧乾燥すると粉末化できる．食品の嗜好性因子としてのフレーバー（香り）も脂溶性の精油が多く，上記と同様にして粉末化できる．近年，機能性物質や食品の匂いを制御する各種フレーバーを粉末化し，保存安

定性や加工中の安定性の向上を図るとともに，徐放特性の制御などの新しい機能を付与した機能性食品粉末の作製に関心がもたれている．フレーバーや機能性成分を含む油を粉末化する方法は，物理的包括法（噴霧乾燥法，真空凍結乾燥法，エクストルージョン法など），化学的包括法と菌体法の3つに大別される．物理的包括法は，ガラス質の賦形剤（フレーバーや機能性物質などのコア物質を被覆する物質で，マルトデキストリンやタンパク質などが一般的）中にフレーバーや機能性物質を閉じ込める手法であり，包括される物質をマルトデキストリン（MD）などの賦形剤の水溶液中に分散させ，噴霧乾燥や凍結乾燥により粉末を得る．噴霧乾燥法は，液体材料を数十～数百 $\mu\text{m}$ の微小液滴として噴霧し，これを熱風で乾燥して粉末にする乾燥法である．微小油滴を含むO/Wエマルジョンを作製する乳化操作は，機能性食品粉末の性能に大きく影響する．本稿では，噴霧乾燥法により調製した機能性物質を微小液滴として含有する食品粉末の構造や賦形剤の種類が，包括された機能性物質の安定性に及ぼす影響について概説する．

### 2. 粉末径や粉末中の油滴径が表面油率に及ぼす影響と機能性物質の安定性

乳化した魚油を含む乾燥粉末を，賦形剤および乳化剤としてMD（デキストロース当量 $\text{DE}=25$ ）とカゼインナトリウム（3 wt%（固形分中））を用い，40 wt%（固形分中）の魚油を含む固形分40 wt%の条件で噴霧乾燥法により作製した．この乾燥粉末を105 $^{\circ}\text{C}$ で保存したときの表面油（賦形剤に包括されていない油），包括油（粉末の内部に包括された油）および全油（表面油と包括油の和）の過酸化価の変化を図1に示す[1]．包括油と比較し，表面油は明らかに不安定である．粉末化した魚油の酸化安定性において，表面油率（表面油量を全油量で除した値）は大きく寄与する．フレーバーや機能性物質を含む油は，乳化剤と賦形剤を溶解した水溶液と混合したのち，攪拌式乳化機や高圧乳化機を用いて，油滴径が数百 $\text{nm}$ ～数 $\mu\text{m}$ のO/Wエマルジョンに変換される．乳化液を噴霧したとき，微小液滴中の油滴が合一したり，脱落したりすることがあるため，

#### 著者略歴

吉井英文 (Hidefumi YOSHII)

1983年 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻博士課程修了  
工学博士

現在 香川大学農学研究科 教授  
〒761-0795 香川県木田郡三木町池戸 2393  
E-mail: foodeng.yoshii@ag.kagawa-u.ac.jp

高重至成 (Shisei TAKASHIGE)

2017年 香川大学農学研究科修士課程修了  
現在 愛媛大学連合農学研究科生物資源利用学専攻 博士課程1年  
〒790-8566 愛媛県松山市榊味3丁目5番7号  
E-mail: e742012u@mails.cc.chime-u.ac.jp

四日洋和 (Hirokazu SHIGA)

2003年 鳥取大学大学院工学研究科物質生産工学博士課程修了  
博士(工学)  
現在 京都学園大学バイオ環境学部 講師  
〒621-8555 京都府亀岡市曾我部町南条大谷 1-1  
E-mail: shiga.hirokazu@kuas.ac.jp

安達修二 (Shuji ADACHI)

1978年 京都大学大学院農学研究科博士課程食品工学専攻中途退学  
農学博士  
現在 京都学園大学バイオ環境学部 教授(京都大学名誉教授)  
〒621-8555 京都府亀岡市曾我部町南条大谷 1-1  
E-mail: adachi.shuji@kuas.ac.jp

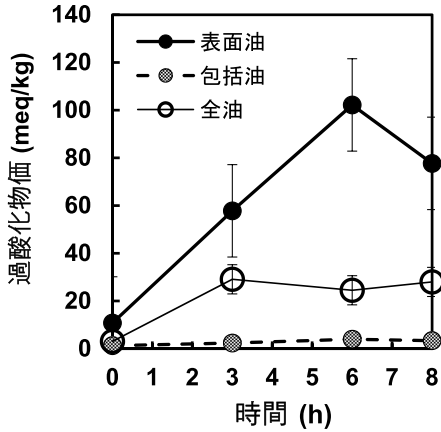


図1 噴霧乾燥法により調製した粉末中の魚油の過酸化価値の変化 (貯蔵温度: 105°C)

乳化時の油滴径と乾燥粉末中の油滴径に違いが生じることがある。乾燥粉末を水で再溶解した液中の再構成油滴径は、供給液の液滴径、乳化剤の種類、コア油の種類、噴霧ノズルの条件によって影響を受ける。Ghaniら [1] は、表面油量は乾燥粉末中の魚油の安定性に影響を及ぼす重要な因子であることを示した。エマルジョン中の油滴径は乾燥粉末の表面油率に大きく影響する。Ghaniら [2] は、固形分中の魚油の負荷率を 30~60 wt% と変化させ、種々の乳化条件で作製した乾燥粉末の表面油率  $s$  が、粉末中の平均油滴径  $d_e$  と平均粉末径  $d_p$  の比  $E$  を用いて、 $s=1-(1-2E)^3$  で表されることを示した (図2)。平均油滴径  $d_e$  と平均粉末径  $d_p$  の比  $E$  が 0.01 以上になると急激に表面油率が増加する。このことより、表面油率の小さな粉末を作製するためには、小さな油滴で大きな粉末径をもつ粉末を作製することが望ましい。Kikuchiら [3] のパーコレーションモデルを用いた表面油率の計算値 (図2の破線および点線) も、粉末中の油滴径が表面油率に大きな影響を及ぼすことを示している。DE=40, 25, 19 および 8 の 5 種類の MD を用い、粉末中の固形分濃度が 40 wt% の乾燥粉末を作製し、その切断面を電顕写真で観察した (図3)。DE=40 の MD を用いたときは、粉末が中実であるのに対し、DE=8 の MD を用いたときには、粉末中に大きな中空が存在した。MD に水溶性蛍光剤フルオロセインナトリウムを添加して作製した粉末中の中空の割合を、共焦点レーザー顕微鏡を用いて測定するとともに、粉末の切断面の電子顕微鏡写真を撮り、中空の長径と短径を測定して空孔直径を算出した。空孔直径  $d_v$  と粉末径  $d_p$  の比  $d_v/d_p$  が、粉末の表面油率に及ぼす影響を図4示す。 $d_v/d_p$  と表面油率  $s$  は、良好に相関した。図3、図4は、機能性物質を包括した乾燥粉末を作製するときの賦形剤の種類が粉末の構造に大きく影響することを示す。

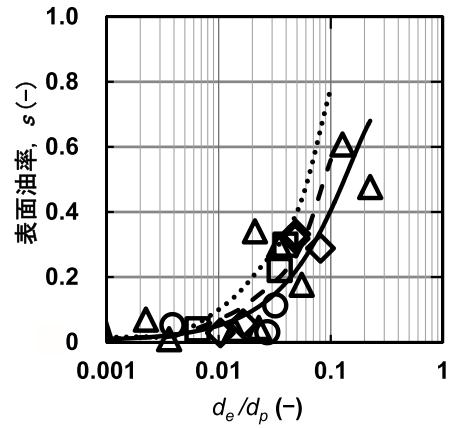


図2 表面油率に及ぼす平均油滴径  $d_e$  と平均粉末径  $d_p$  の比の影響 [2]. 魚油の負荷率: (○) 30 wt%, (△) 40 wt%, (□) 50 wt%, (◇) 60 wt%. 実線は  $s=1-(1-2d_e/d_p)^3$ , 破線および点線は、Kikuchiら [3] の空孔径と粉末径の比  $d_v/d_p=0.4$  および 0 (中実) のときの計算線

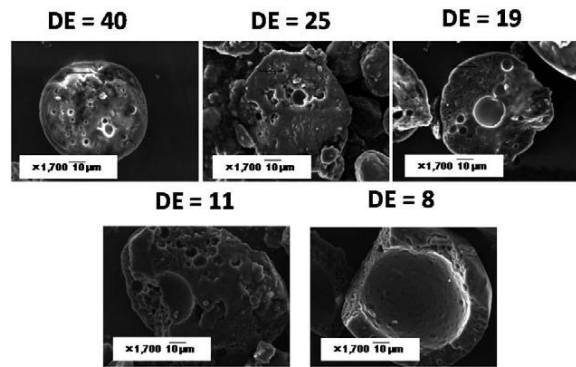


図3 賦形剤として DE の異なる MD を用いて粉末化した魚油の切断面の電子顕微鏡写真 (1700 倍)

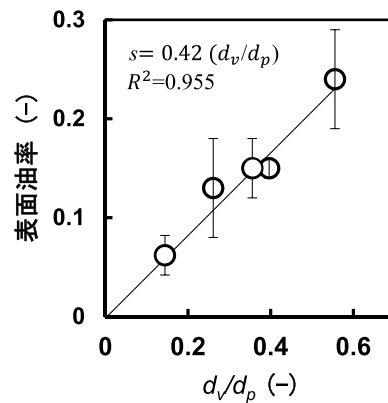


図4 表面油率と空孔径  $d_v$  と粉末径  $d_p$  の比の相関関係

### 3. 乾燥粉末からのフレーバー徐放挙動 [4]

粉末化したフレーバーの徐放速度は（徐放とは、粉末や液体からフレーバーや機能性物質がゆっくりと放出されること）、フレーバーを包括する賦形剤の種類に大きく依存する。賦形剤としてMD (DE=40, 25, 19), ショ糖, マルトースまたはラクトースを用い, 乳化剤としてホエイ蛋白質の加水分解物, コアオイルとして *d*-リモネンと中鎖脂肪酸トリグリセリドを用い, 粉末化フレーバーを作製した。MD (DE=25) に包括した粉末からの *d*-リモネンの徐放速度を, 温度 50°C で湿度の異なる条件で測定した (図 5)。 *d*-リモネンの徐放速度は, 粉末を保存する雰囲気相対湿度に大きく依存した。しかし, いずれの相対湿度におけるフレーバーの残留率 *R* (粉末中に残存するフレーバー量を初期の値で除した値) は, 次式の Weibull 式でよく表現できた (図 5 の実線)。

$$R = \exp(-kt)^n \quad (1)$$

ここで, *k* は徐放速度定数, *t* は時間であり, *n* (=0.56) は徐放機構を反映する定数である。この式は粉末からのフレーバーの徐放過程をよく表現できるが, 粉末の吸湿性により定数 *n* の値が変化する。吸湿性が低い粉末を湿度の低い条件で保持したときには, *n* は約 0.5 であり, フレーバーの徐放が拡散律速であることを示唆する。各種の賦形剤を用いて調製した粉末を相対湿度 68%, 温度 50°C で保持したときの徐放速度定数 *k* と賦形剤のガラス転移温度 (含水率がゼロのとき) の関係を図 6 に示す。賦形剤のガラス転移温度が低いほど, フレーバーの徐放速度定数が大きい。粉末内のフレーバーの移動速度は, 粉末がガラス状態にあるときは非常に遅く, 雰囲気相対湿度が賦形剤のガラス転移温度以上になると, 粉末がラバー状態に変化し, フレーバー

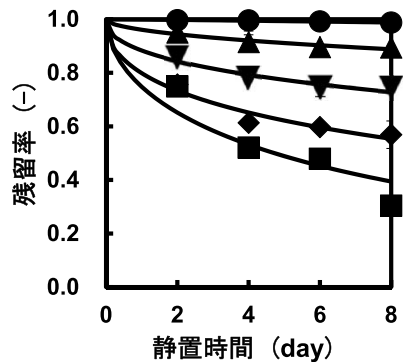


図 5 MD (DE=25) を賦形剤とする粉末からの *d*-リモネンの徐放挙動。粉末を保存する雰囲気相対湿度: (●)44%, (▲)58%, (▼)68%, (◆)75%, (■)83%。実線は, Weibull 式 (*n*=0.56) による計算線

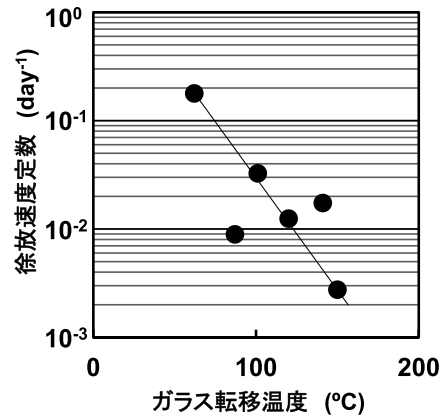


図 6 フレーバーの徐放速度定数と賦形剤のガラス転移温度との関係

の物質移動速度が大きくなり, その徐放速度が大きく増加する。同じ乾燥粉末を用い, 50°C で相対湿度を 10% から 90% まで一定速度で変化させたときの粉末から *d*-リモネンの徐放挙動を測定したところ, 賦形剤のガラス転移温度と *d*-リモネンの徐放が始まるときの相対湿度の間に良好な関係が認められた。雰囲気相対湿度が賦形剤のガラス転移温度付近までは粉末からの *d*-リモネンの徐放速度定数は増加し, ガラス転移温度を越えると, 粉末が吸湿してコラップス (粉末の凝集) を起こし, *d*-リモネンの徐放速度が急激に減少した。ガラス転移温度の低い賦形剤を用いた場合, 噴霧乾燥機の出口温度を賦形剤のガラス転移温度より低くすることが難しく, 乾燥粉末が噴霧乾燥機の壁に付着し, 粉末同士が凝集するために粉末の収率が著しく低下する。このように, 噴霧乾燥によりフレーバー粉末を調製するとき, 粉末からのフレーバーの徐放速度や乾燥粉末の回収率を考えるうえでも, 賦形剤のガラス転移温度は非常に重要な因子である。

### 4. 乾燥粉末内の物質移動 [5]

フレーバーまたは機能性物質を包含する乾燥粉末は, 貯蔵中の相変化, 賦形剤中でのフレーバー, 酸素, 水分などの移動, 機能性物質の酸化などの経時的に変化する現象 (緩和現象) がある。脂溶性フレーバーは賦形剤中に油滴として分散した構造をとるため, 粉末からのフレーバーの徐放は, 1) 油滴から賦形剤中へのフレーバーの拡散, 2) 賦形剤中の拡散によるフレーバーの移動, 3) 粉末表面からのフレーバー揮発からなるこのモデルを考え, FEMLAB3 (Comsol, Burlington, MA: 現在のソフト名は COMSOL MULTIPHYSICS) を用いて, フレーバーの徐放過程を計算した。アラビアガムを賦形剤とし, 固形分中に *d*-リモネンを 25 wt% 含む平均油滴径が 2.5 μm, 平均粉末径 32 μm の粉末化

*d*-リモネンを計算の対象とした。粉末中の油滴径分布が、測定値と同じ2次元の粉末を考えた。拡散による油滴からのフレーバーの徐放速度式、賦形剤中をフレーバー拡散する際の式および粉末表面からのフレーバーの物質移動速度式を考慮し、パラメータとしてフレーバーの拡散係数  $D_{in}$ 、賦形剤中のフレーバーの拡散係数  $D_{out}$  および粉末表面からのフレーバーの物質移動係数  $kl$  とした。なお、 $D_{out}$  がフレーバーの徐放に対する律速段階と仮定した (図7)。 $D_{in}=10^{-16}\sim 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s、 $D_{out}=10^{-12}\sim 10^{-18}$  m<sup>2</sup>/s、 $kl=10^{-9}\sim 10^{-14}$  m/s の範囲で変化させ、実験値とよく適合するパラメータを求めたところ、 $D_{in}$  は *d*-リモネンの室温での拡散係数に近い  $2.8\times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s、 $D_{out}=6.5\times 10^{-17}$  m<sup>2</sup>/s、 $kl=4.05\times 10^{-12}$  m/s ( $Sh=kl d_p/D_{out}=2$  より算出) を得た。図7の実線はこれらの値を用いた計算線である。図7の結果に式(1)のWeibull式を適用すると、徐放機構定数  $n=0.5$ 、見掛けの徐放速度定数  $k=0.02$  day<sup>-1</sup> であった。この徐放速度定数  $k$  が  $D_{out}/(d_p/2)^2$  と同じであるとして計算すると、 $D_{out}$  は FEMLAB で求めた  $D_{out}$  と同じオーダーの  $10^{-17}$  m<sup>2</sup>/s であった。これらは、Weibull式で求められる見掛けの徐放速度定数の有用性を示す。

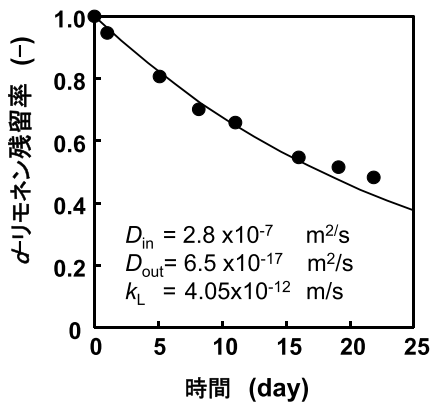


図7 乾燥粉末からの *d*-リモネンの徐放挙動 (温度 50°C, 相対湿度 50%)

## 5. おわりに

機能性物質を安定で加工しやすい形にするための噴霧乾燥による粉末化技術は、食を楽しむとともに、医食同源としての機能性食品の機能性を最大限に発揮させるために、非常に重要な単位操作である。本稿では、噴霧乾燥法により調製した粉末中のフレーバーの徐放挙動、機能性物質の一例である魚油の安定性について、粉末の構造、賦形剤の種類の影響を考察した。魚油のような酸化に対して不安定な機能性成分を包含する粉末の作製では、粉末中の空孔の存在率 (体積分率) や空孔の大きさが、賦形剤中の酸素やフレーバーの物質移動速度に大きく影響するため、賦形剤の選択は重要である。乾燥粉末からのフレーバーの徐放速度の解析において、拡散モデルによる推算された賦形剤中 *d*-リモネンの拡散係数と Weibull 式から得られた徐放速度定数から推算した *d*-リモネン拡散係数のオーダーが一致し、Weibull 式の有用性を示した。

## 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金 (基盤研究 (C), 15K07455)、第 23 回日本食品化学研究振興財団研究助成により実施した。

## References

- 1) A. Ghani, *et al.*, Effect of different dextrose equivalents of maltodextrin on oxidation stability in encapsulated fish oil by spray drying. *Biosci Biotechnol Biochem.* **81**, 705-711 (2017).
- 2) A. Ghani, *et al.*, Effects of Oil-Droplet Diameter and Dextrose Equivalent of Maltodextrin on the Surface-Oil Ratio of Microencapsulated Fish Oil by Spray Drying, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **50**, 799-806 (2017).
- 3) K. Kikuchi, *et al.*, Surface Oil Content of Microcapsules Containing Various Oil Fractions and Oil-Droplet Sizes, *Jpn. J. Food Eng.*, **14**, 169-176 (2013).
- 4) S. Takashige, *et al.*, Behavior of Flavor Release from Emulsified *d*-Limonene in Spray-dried Powders with Various Wall Materials, *Jpn. J. Food Eng.*, **18**, 53-58 (2017).
- 5) 吉井英文, 高重至成, 噴霧乾燥粉末の物質移動に及ぼす水分の影響, *日本食品科学工学会誌*, **64**, 321-327 (2017).

[化学工学会誌 Vol.82 pp.362-365 を改訂して転載]