

パーム硬化油脂を用いる旨味成分封入固体キャリアの開発*

森下 敏朗*¹・小玉 誠*¹・河野 幹雄*¹

Preparation of Solid Micro-carrier Encapsulating Taste Component
by Emulsification Using Hardened Palm Oil

Toshiro MORISHITA, Makoto KODAMA and Mikio KAWANO

旨味成分の5'-リボヌクレオチドを封入した固体マイクロキャリア調製法の改良に取り組んだ。カプセル化壁材にパーム硬化油脂を用いて、予備乳化を併用した膜乳化法により調製したW/O/Wエマルジョンを冷水へ分散させることで固体マイクロキャリアとした。W/O/Wエマルジョン調製時の外水相の浸透圧を内水相より高めにすることにより内封成分の5'-リボヌクレオチドの封入率が向上した。また、冷水分散法の固化処理において外水相と同じ組成の溶液を用いることにより、封入率は98%以上となり、その後の漏洩もほとんどなく、極めて封入安定性の高い固体キャリアを得ることができた。

キーワード：5'-リボヌクレオチド、固体マイクロキャリア、W/O/Wエマルジョン、膜乳化法

1 はじめに

本研究は、封入安定性の高い旨味成分を含有した固体カプセルを開発し、これを添加した生タイプのだし入り味噌の製品化を目指している。前報¹⁾では、油相にカカオ脂またはトリパルミチンの硬化油脂を用い、直接膜乳化法で調製したW/O/Wエマルジョンを液体窒素により急冷固化した後、凍結乾燥し旨味成分封入固体マイクロキャリアとした。カカオ脂を用いた固体マイクロキャリアでは、内封成分の5'-リボヌクレオチドの漏洩が若干認められるものの、封入安定性は高かった。一方、カカオ脂より融点の高いトリパルミチンを用いた固体マイクロキャリアでは、長期間の保存でもほとんど内封成分の5'-リボヌクレオチドの漏洩がなく、封入安定性は極めて高いものとなった。

しかしながら、スケールアップには乳化法及び冷却固化法の改良が必要であること、また、キャリア原材料の油脂や乳化剤をすべて食品素材とすることなどの課題が残された。これらの課題に対応するため、カプセル化壁材に食品素材のパーム硬

化油脂、外水相の乳化剤に食品添加物のSWA-10Dを用い、乳化法は予備乳化を併用した膜乳化法とした。また、冷却固化に冷水分散法を用いるなどの固体マイクロキャリアの改良に取り組んだ。この結果、W/O/Wエマルジョン調製時の外水相の浸透圧を高めることにより内封成分の5'-リボヌクレオチドの封入率が向上し、また、冷水分散法の固化処理において外水相と同じ組成の溶液を用いれば封入率は98%以上となり、固体キャリアの崩壊がほとんど生じないことを確認できたので報告する。

2 実験方法

2-1 液体窒素による急冷固化処理を用いる固体マイクロキャリアの調製

前報¹⁾では、直接膜乳化法によりW/O/Wエマルジョンを調製したが、今回は実用化に備えて生産性の高い予備乳化を併用した膜乳化法を採用した。製造フローを図1に示す。

固体キャリアを食品へ利用するにあたっては、キャリアの材料は食品添加物グレードに合致していることや価格も考慮しなければならない。このため、硬化油脂にはトリパルミチンと同様に60℃

* 地域新生コンソーシアム研究開発事業
旨味成分のカプセル化による生味噌の品質向上
(第2報)

* 1 食品開発部

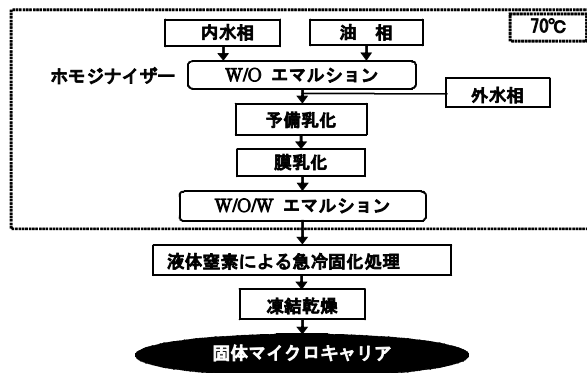


図1 液体窒素による急冷固化処理を用いる固体キャリアの調製フロー

付近に融点を有し、価格も安い食品素材であるパーム硬化油脂(日本油脂㈱)を選定した。また、外水相の乳化剤は既報²⁾の成果を考慮して食品添加物のデカグリセリンステアリン酸エステル(三菱化学フーズ㈱、SWA-10D)とした。内封物質に5'-リボヌクレオチド(協和発酵㈱)を用いて、ホモジナイザー(JANKE&KUNKEL Inc.、ULTRA-TURRAX)による乳化でW/Oエマルジョンを調製した。このW/Oエマルジョンを分散相にしてプロペラ式攪拌機で予備乳化し、加温膜乳化装置(清本鐵工㈱)を用いて膜乳化法により最終のW/O/Wエマルジョンとした。この時のW/O/Wエマルジョンの組成及び乳化条件を表1に示す。

表1 W/O/Wエマルジョンの組成と乳化条件

内水相	
核酸(5'-リボヌクレオチド)	20.0 wt%
浸透圧	2.3 MPa
重量分率	33.3 wt%
油相	
パーム極度硬化油脂	
PGCR	10.0 wt%
SWA-10D	1.0 wt%
外水相	
食塩	4.0~15.0 wt%
浸透圧	3.5~14.0 MPa

なお、外水相の食塩濃度を4.0、10.0、15.0wt%とし、外水相の浸透圧を内水相より高い条件も設定した。膜乳化に用いたSPG膜の平均孔径は15.0μmで、乳化圧力0.05kPa、乳化温度70°Cとした。調製したW/O/Wエマルジョンを液体窒素で冷却した後、真空凍結乾燥により外水相の水分を除去し

て固体マイクロキャリアとした。

調製した固体マイクロキャリアを20°Cの20wt%食塩水に分散して内封物質の漏洩試験を行った。封入した5'-リボヌクレオチドに対する外水相中へ漏洩した割合を漏洩率として評価した。外水相を分画分子量100,000のメンブレンフィルターを用いて遠心ろ過した後、ろ液中に含まれる5'-リボヌクレオチド濃度を、「食品中の食品添加物分析法」³⁾に準じた方法で前処理して、高速液体クロマトグラフ(㈱島津製作所、LC-10ADVP)により定量し、漏洩率を求めた。

2-2 冷水への分散による固化処理を用いる固体マイクロキャリアの調製

2-1の実験では、W/O/Wエマルジョンの固化処理に液体窒素による急冷を用いたが、この固化処理はスケールアップが困難であるため、実用面を考慮して他の固化処理法を検討した。今回は基盤技術の成果⁴⁾を取り入れて、W/O/Wエマルジョンを冷水に分散させて固化処理する方法を試みた。その製造フローを図2に示す。

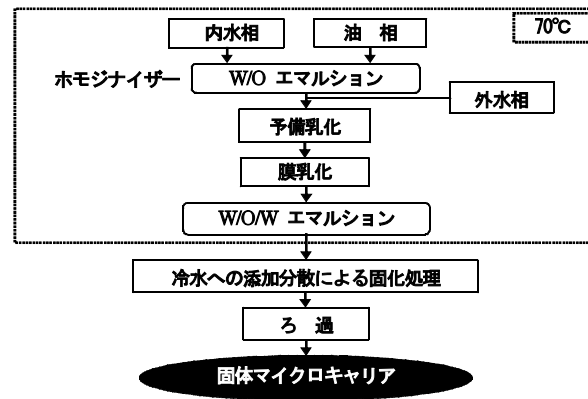


図2 冷水への分散による固化処理を用いる固体キャリアの調製フロー

W/O/Wエマルジョンの組成及び乳化条件を表2に示したが、2-1の実験において封入安定性の高かった条件を採用し、外水相は食塩濃度を15.0wt%、SWA-10D濃度を1.0%とした。冷水には、外水相と同じ組成の溶液、食塩水(濃度:15.0wt%)及び純水の3種類を用い、事前に液温は4°Cに冷却しておき、冷水5部に対してW/O/Wエマルジョン1部を添加した。

なお、封入安定性を評価するため、冷却により固化した固体キャリアが分散した液を4°Cで保存し、液中へ漏洩する5'-リボヌクレオチド濃度を経時的に分析して漏洩率を求めた。

表2 W/O/Wエマルジョンの組成と乳化条件

核酸(5'-リボヌクレオチド)	20.0 wt%
内水相 浸透圧	2.3 MPa
重量分率	33.3 wt%
油相	
パーム極度硬化油脂	
PGCR	10.0 wt%
SWA-10D	1.0 wt%
外水相	
食塩	15.0 wt%
浸透圧	14.0 MPa

3 結果及び考察

3-1 液体窒素を用いた固化処理により調製した固体マイクロキャリアの評価

硬化油脂にパーム硬化油脂を用いて、予備乳化を併用した膜乳化法により調製したW/O/Wエマルジョンを液体窒素で急冷固化し、その後凍結乾燥して得られた5'-リボヌクレオチド封入固体マイクロキャリアを20wt%食塩水に分散し、温度20°Cの条件下で保持した時の漏洩率の経時変化を図3に示す。

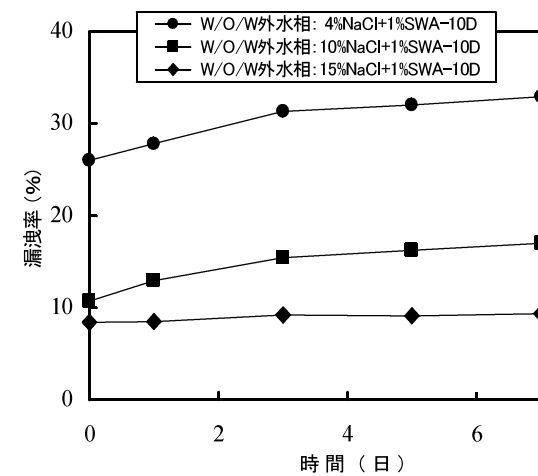


図3 種々の外水相組成で調製した固体キャリアの漏洩率の変化

外水相に4.0及び10.0wt%食塩水を用いて調製したマイクロキャリアの分散直後の漏洩率は、それぞれ26.0%、10.7%であり、5日後にはそれぞれ

32.0%、16.2%に上昇した。凍結乾燥前のエマルジョンの漏洩率は6%以下であったことから、冷却固化及び凍結乾燥時に一部のマイクロキャリアの崩壊が生じ、固体キャリアの漏洩が大きくなったものと考えられた。

外水相の浸透圧を高めると漏洩率が低下する傾向が認められたので、さらに食塩濃度を上げ、15.0wt%食塩水を外水相に用いて固体マイクロキャリアを調製した。この固体マイクロキャリアの分散直後の漏洩率は8.4%で、5日後及び7日後の漏洩率はそれぞれ9.1%、9.4%となった。分散直後にはカプセル固化時に漏れた内封成分に相当すると考えられる量の漏洩が発生するが、その後は漏洩率の増加はほとんどなく、キャリアからの漏洩はほとんど生じていないものと考えられた。

内水相に比べてかなり浸透圧の高い外水相を用いることにより封入安定性の高い固体キャリアを調製できた要因のひとつとしては、最初のW/Oエマルジョン調製は乳化温度70°Cでホモジナイザーを用いているが、調製中に水分が蒸発し、これにより内水相中の5'-リボヌクレオチド濃度が当初より上がったため浸透圧が高くなり、結果として外水相の浸透圧を高くする必要があったのではないかと推測された。また、液体窒素による急冷処理では容器を経由した間接的な冷却となるので、容器面に近いエマルジョンから冷却される。この時、食塩濃度の高い液ほど氷点が下がっているので液状での冷却がスムーズに進み、エマルジョン全体としての冷却速度が早くなり固化処理が良好になったことも封入が改善された要因として考えられた。なお、上記の推測される要因については別途解析に必要な分析を行ってメカニズムを解明したい。

生味噌に使用する固体マイクロキャリアは封入安定性が高いことが必要であるが、一方、加熱調理時にはすみやかに内封成分の5'-リボヌクレオチドを放出する性能が要求される。このため、2-1の実験で得られた固体マイクロキャリアについて、内封成分の放出挙動を調べた。85°Cの熱水に固体マイクロキャリアを加え、所定時間経過した後、氷水で冷却してから液中に放出された5'-リボヌク

レオチド量を求め、放出率として算出した結果を図4に示す。

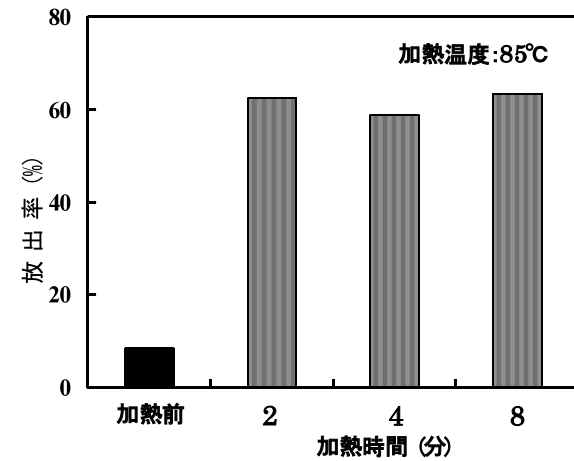


図4 加熱処理による固体キャリアからの内封成分の放出率の変化

加熱時間を2、4、8分と長くしたが放出率はいずれも約60%程度となり、時間経過とともに増加する傾向は認められなかった。昨年の基盤研究の報告⁵⁾において、壁材にトリパルミチンを用いた固体キャリアでは85°Cの加熱で約74%の放出率が得られているが、これに比べると今回の放出率は低めの結果となった。油脂や乳化剤の種類及びその濃度などの条件が異なっているため単純な比較はできないが、固体キャリア中の油脂及び乳化剤の含量が影響している可能性が高いと考えられるので、次年度においては固体キャリアの放出率の改善について検討したい。

3-2 冷水分散法の固化処理により調製した固体マイクロキャリアの評価

組成の異なる冷水中へW/O/Wエマルジョンを添加分散させて冷却固化した直後の漏洩率を図5に示す。条件①の外水相と同じ組成の冷水を用いた時、漏洩率は1.2%と極めて低いものとなり、ほぼ内封成分の全量を封入することができた。条件②の外水相の食塩濃度と同じ食塩水を用いた時、漏洩率は1.8%となり、条件①と同様の結果が得られた。一方、条件③の蒸留水を用いた時、漏洩率は約12%となり、冷却固化時にキャリアの崩壊が生じていた。冷水への添加分散による固化処理は、直接キャリアが冷水により冷却されるので冷却速

度が速く、壁材の油脂の融点を短時間で通過して固化するため、封入率が高まったものと考えられた。なお、条件③の蒸留水の場合は、冷水とW/O/Wエマルジョンとの浸透圧の差が大きいため、これによりキャリアの一部の崩壊が生じて漏洩率が高くなったものと考えられた。冷却固化した後は吸引ろ過により固体キャリアを回収できるので、キャリア含量の高い製剤を容易に調製できる見通しを得ることができた。

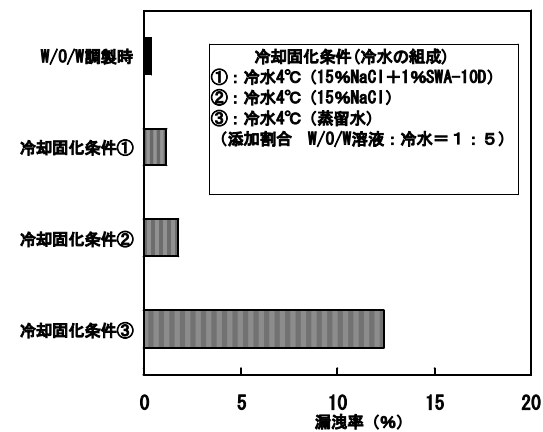


図5 冷水分散法により固化処理した直後の固体キャリアの漏洩率

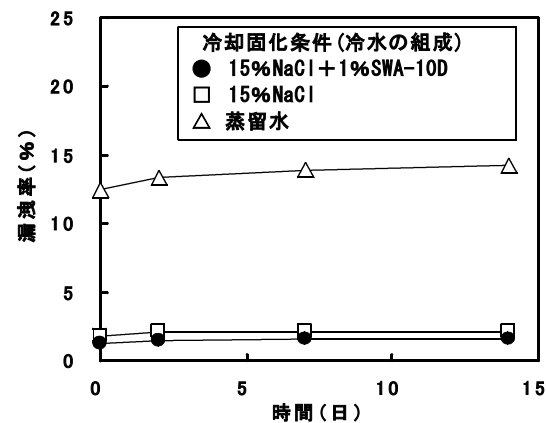


図6 冷水分散法の固化処理により調製した固体キャリアの漏洩率の変化

次に、冷却固化処理で調製した固体キャリアを調製直後の状態で保持して漏洩率の経時変化を調べた結果を図6に示す。

外水相と同じ組成の冷水を用いて冷却固化した固体キャリアは封入安定性が極めて高く、14日後も漏洩率は1.5%で、漏洩がほとんど認められな

上した。また、冷水分散法の固化処理で外水相と同じ組成の溶液を用いれば封入率は98%以上となり、その後の漏洩もほとんどなく、極めて封入安定性の高い固体キャリアを得ることができた。

今後、残された課題である固体キャリアの加熱時の放出率の改善、内封成分の封入量の向上などを検討していく予定である。

5 参考文献

- 1) 森下敏朗, 工藤哲三, 岡崎益己, 小玉誠, 宮崎県工業技術センター・宮崎県食品開発センター研究報告, 46, 135 (2001)
- 2) 清水正高, 松田成信, 中島忠夫, 福井敬一, 松ヶ野一郷: 特願2001-364337 (2001)
- 3) 厚生省生活衛生局食品化学課編: “食品中の食品添加物分析法” 日本食品衛生協会 (2000)
- 4) 清水正高, 久木崎雅人, 中島忠夫, 中瀬アルバレズ・アンジェリーナ, 第38回SPG国際フォーラム講演要旨集, 36 (2002)
- 5) 平成13年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「膜乳化技術によるマイクロキャリアの開発とヘルスケアへの応用」成果報告書, 19 (2002)

った。外水相の食塩濃度と同じ食塩水を用いて冷却固化した固体キャリアも封入安定性が極めて高く、14日後も漏洩率は2.1%で、漏洩率の増加はほとんどなかった。一方、蒸留水を用いて冷却固化した固体キャリアでは、固化直後に12.4%であった漏洩率が14日後には14.2%になり、漏洩率の増加が認められた。これらの結果より、外水相と同じ浸透圧の冷水を用いて冷却固化を行えば、封入率が高く、且つ封入安定性の高い固体キャリアを調製できることが明らかになった。

4 まとめ

以下のような固体マイクロキャリアの改良に取り組んだ。

- 1) カプセル化壁材に食品素材のパーム硬化油脂を、外水相の乳化剤に食品添加物グレードのSWA-10Dを用いる。
- 2) 予備乳化を併用した膜乳化法によりW/O/Wエマルジョンを調製する。
- 3) 冷却固化に冷水分散法を用いる。

この改良した製造プロセスの結果、W/O/Wエマルジョン調製時の外水相の浸透圧を高めることで内封成分の5'-リボヌクレオチドの封入率が向