

令和元年6月25日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K07751

研究課題名(和文) ミクログルの乳化・泡沫系食品への展開 - Mickering安定化機構の可能性

研究課題名(英文) Application of microgels for food emulsions and foams - potential of Mickering stabilization

研究代表者

松宮 健太郎 (Matsumiya, Kentaro)

京都大学・農学研究科・助教

研究者番号：60553013

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ミクログルを乳化剤として乳化系を安定化させる「Mickering安定化機構」を利用して、環境への負荷が相対的に低い植物性素材や細菌性素材の加工素材としての潜在的な能力を引き出すことを目的とした。本来は乳化能を有しない寒天やカドランなどの多糖類が、ミクログル化することによって安定性の高い乳化物を調製できるようになることが明らかになった。ミクログル化による乳化能の獲得にはミクログルの大きさが関与していることが強く示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

乳化系や泡沫系などの分散系を安定化するための素材としては、主に乳や卵などの動物性タンパク質が頻用される。その一方で、動物性素材は生産上の環境負荷も大きく、タンパク質性素材であればアレルギーとしての課題も生じやすい。本研究で有用性が見出されたミクログルは植物性または細菌性素材であり、かつ多糖類であることから、これらの課題は生じにくい。多糖類ミクログルは今後分散系食品を製造する際の素材選択の幅を広げるものとして期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to impart emulsifying ability to gel-forming polysaccharides that have not been used as emulsifying agents, agar, curdlan, and gellan gum were converted to microgels by different gelation methods via the bottom-up and top-down approaches. We demonstrated that agar and curdlan acquired the ability to emulsify an edible oil by microgel formation. Among the colloidal properties of microgel suspensions such as microstructure, particle size, zeta-potential, viscosity, and surface hydrophobicity, we pointed out the importance of particle size on the emulsifying ability of polysaccharide-based microgels. The creaming behavior of the microgel-stabilized emulsions depended on the polysaccharide types and microgel preparation methods. The emulsion stability against oil droplet coalescence was extremely high for agar and curdlan microgel stabilized emulsions during storage in the static condition, whereas different stability was observed for both the emulsions.

研究分野：食品コロイド学

キーワード：ミクログル 乳化剤 エマルション 分散系食品 植物性素材

1. 研究開始当初の背景

食品は多くの場合、ドレッシングやクリーム、果汁飲料などのように、水と油が共存するエマルションの状態が存在する。エマルションの状態を維持・安定化するために、一般的な食品では、卵や乳をはじめとする動物性のタンパク質や化学合成された乳化剤が広く利用されている。動物性の素材の中でも、特に卵黄や乳タンパク質のカゼインは乳化特性や起泡特性に優れており、機能的な面からこれらを完全に代替できるものはほとんどないのが現状である。

そのような中、近年食品コロイド学の世界的研究トレンドとして、Pickering 安定化機構に基づくエマルションや泡沫系の調製が注目を集めている。Pickering 機構は、従来の分子を用いた乳化や起泡と異なり、固体粒子を用いて油滴や気泡を安定化させるものであり、固体粒子の界面への不可逆的な吸着やそれによる厚い界面層の形成が安定化に深く関与する。これまでは主に高分子科学の分野でシリカやラテックスを用いた Pickering 機構に関する研究が行われてきたが、食品科学の分野でもさまざまな素材を利用した研究が徐々に行われはじめていた。最近の例としては、大豆粉末やトウモロコシのゼインなどがあげられるが、研究代表者の所属するグループでも、米粉や野菜粉末などを利用して、Pickering 機構による乳化・泡沫系の安定化に関する研究を集中的に行っていた。

Pickering 安定化機構に関して特筆すべきなのは、素材の種類に限らず、微細化した素材を固体粒子として使うことで、しばしばその素材の乳化特性や起泡特性を大きく向上させることがあるという点である。これはすなわち、上の先行研究例からも明らかなように、卵黄や乳のカゼインといった限られた動物性素材の枠組みにとらわれず、優れた乳化特性や起泡特性を發揮できる新たな食品材料を創出できる可能性があるということの意味する。これまで乳化・泡沫系にあまり積極的には利用されていなかった植物性素材や、利用度の低かった動物性素材の潜在的な能力を引き出すことができれば、それらに対応して資源の投入量や廃棄物の量を減らすことができ、結果として素材の生産に関わるエネルギー効率の向上や資源の有効活用につながることも、Pickering 安定化機構は将来有望な技術の 1 つといえる。

最新の研究では、Pickering 安定化機構で主役となる固体粒子の代わりに、固体粒子よりも柔軟な「マイクロゲル」を用いて乳化・泡沫系を安定化させる Mickering 機構という概念が生まれていた。分子ではないある種の構造体が界面に吸着するという面で両者は似通ったものであるが、吸着したゲル粒子が溶媒で膨潤していることから、固体粒子よりも柔軟で厚い界面層を形成しやすくなり、それに伴って界面層の立体反発力がより顕著に出現することがある。乳化・泡沫系においては、分散媒や分散質の性質だけではなく、それらを隔てる界面の性質がときにマクロにみた系の特性を決定づけることから、マイクロゲルを用いて乳化や起泡を行うことで、乳化・泡沫系の性質を大きく変えられる可能性があった。

実際に申請者は、英国リーズ大学でこの分野の研究に精通する Murray 教授のもと、客員研究員として次のような研究に取り組み、基礎的ながらも興味深い結果を得た。すなわち、大豆タンパク質を材料にして調製したゲルを微細化し、Mickering 安定化機構を利用して乳化・泡沫系モデル食品を作成したところ、通常の大豆タンパク質を使用する場合に比べて、乳化物の凍結安定性や泡沫の安定性を向上させることが可能であった。

その一方で、Mickering 安定化機構は食品系にはまだまだ導入されたばかりの概念であり、どのような材料を用いてマイクロゲルを作成すればよいのかすら明らかになっていない状態であり、かつそもそも微細化されたマイクロゲルを得る方法も十分には確立されていなかった。Mickering 機構という名前自体は使用されていないものの、ゲル粒子を界面活性剤的に利用する仕事を先駆的に行った研究者は英国の Destribats らのグループであり、彼らは乳清タンパク質のマイクロゲルを作成し、それを利用して調製した乳化物の評価を行った。重要な点として、彼らのマイクロゲルの作成方法は、分子の集合状態を適切にコントロールして作成する、いわゆるビルドアップ的なアプローチを採用したものであったことがあげられる。

Destribats らはマクロゲルが生じないような非常に希薄な条件でゲル粒子を作成していることから、乳清タンパク質では単分散に近いマイクロゲルを作成することに成功しているものの、その後に精密ろ過やスプレードライ、乾燥体の再分散などの複雑な工程を要した。このような操作にはエネルギーや時間のコストがかかることを考慮する必要があるだけでなく、まずはゲル化の機作が異なるさまざまな材料に厳密な制御が必要なビルドアップ的なアプローチの適用が可能かどうかの検討が必要になることから、実際の産業的な利用には多くの課題が伴うと思われた。申請者らはこれらの問題を解決するため、まず比較的高濃度の条件でマクロゲルを作成し、それを直接微細化させることでマイクロゲルを創出するというブレイクダウン的なアプローチを採用し、前述の大豆タンパク質を利用した研究を行った。しかしながら、大豆タンパク質のマクロゲルに通常の高圧ホモジナイザー程度の剪断を与えてもサブミクロンあるいはナノ

レベルの粒子は得られないことが明らかになった。ゲル粒子の界面への効率的な吸着には、その吸着物質のサイズが十分に小さいことが必要となるが、このレベルの粒子ではそれを満たしているとは言い難かった。

2. 研究の目的

本研究では、これらの背景を踏まえ、マイクロゲルに適する素材を明らかにするため、さまざまなゲル化素材を材料に、Mickering 安定化機構に基づく乳化・泡沫系を調製し、それらの特性を評価することを第一の目的とした。ゲル化素材として、植物性の素材としては大豆タンパク質や寒天、ペクチン、コンニャクを候補とし、動物性の素材としては乳清タンパク質や卵白、ゼラチンなどを候補としたが、最終的には、生産にかかる環境負荷の相対的に低い寒天とカードラン、そしてジェランガムを供試した。また、それらの実験と並行して、マイクロゲルの最適な調製方法の検討を行った。

Mickering 安定化機構を産業レベルで乳化・泡沫系に応用し、普及させるためには、簡便なマイクロゲル調製は必要不可欠な要素になると思われることから、研究代表者はこれまでと同じようにブレイクダウン的アプローチを採用し、ゲルの微細化を試みた。また、ビルドアップ的なアプローチによるマイクロゲルの調製も試みた。最後に、優れた乳化・起泡特性を有するマイクロゲルについて、その機能向上メカニズムを明らかにすることを目標として実験を行った。

3. 研究の方法

研究は以下のような内容と方法により行った。

- A) マクロゲルの作成 ... 研究目的の項であげたような様々な素材でマクロゲルを調製し、それらを種々のホモジナイザーで粉砕することでマイクロゲルを調製することを試みた。
- B) 微細化方法の検討 ... ミクロゲルの調製は超高压ホモジナイザーによる粉砕を基本とした。他にもミクロゲルの粒子径が乳化系の特性に与える影響を確認するため、汎用的な高速ホモジナイザーを用いた実験も対照として行い、さまざまな大きさのミクロゲルの調製が可能かを判断した。また、pH や塩強度を最適化して、微小凝集によるミクロゲルの作成も行った。マクロゲルの調製条件が微細化されたミクロゲルの性質に影響を与えるかについて検討を行うため、ミクロゲルの分散液を対象に沈降試験や粒度分布測定、電子顕微鏡観察を行い、その性質の評価を行った。
- C) 乳化特性の評価 ... 出来上がったミクロゲルによって乳化系を調製し、安定性を中心とした乳化特性の評価を行った。乳化系の安定性評価については、粒度分布測定やクリーミング試験を行うことで評価した。ミクロゲルの乳化系における特性評価においては、優れた機能性を有するゲル素材を取り上げ、さらに詳細な解析に供した。
- D) 乳化の安定化メカニズムの解析 ... ミクロゲルの優位性が確認されたサンプルについて、どのような機構で乳化系の安定性が変化しているのかをゼータ電位測定や吸着物質の解析などにより明らかにした。油水界面の構造解析には、クライオ SEM や共焦点レーザー顕微鏡を使用し、ミクロゲルの界面での分布状態やミクロゲル同士の相互作用を視覚的に確認した。

4. 研究成果

- A) マクロゲルの作成 ... 寒天とカードラン、ジェランガムは従来の方法によりマクロゲルを調製することを試みた。すなわち、寒天とカードランは粉末を水に溶解して 95℃ 以上に加熱することにより、ジェランガムは粉末を水に溶解して 95℃ に加熱した後、塩化カルシウムによって凝固させることによって、マクロゲルを得た。
- B) 微細化方法の検討 ... ミクロゲルは高速ブレンダーまたは超高压ホモジナイザーを用いてマクロゲルを粉砕することによって得られたが、これらの方法によって得られるミクロゲルの粒子の大きさは異なっていた。また、供試した各種のゲル化素材を希薄な条件で水に溶解して、マクロゲルと同様に加熱と塩の添加によってゲル化を行ったところ、微小凝集の形成によってミクロゲル分散液を得られた。ビルドアップ法によって得られたミクロゲルの粒子サイズは、ブレイクダウン法によって得られるミクロゲルの大きさと概ね一致していた。その一方で、寒天とカードランのミクロゲルは、ジェランガムのミクロゲルよりも 100 倍程度大きいことが明らかになった。

- C) 乳化特性の評価 ... 出来上がったマイクロゲルによって乳化系の調製を試みたところ、図1に示すような結果が得られた。すなわち、寒天とカードランで調製したマイクロゲルでは乳化物が得られた一方で、ジェランガムで調製したマイクロゲルでは安定な乳化物が得られなかったということである。なお、BUまたはBDはそれぞれビルドアップ法およびブレイクダウン法によって得られたマイクロゲルを示し、-Cまたは-80、-240はそれぞれ高速ブレンド器および超高压ホモジナイザー（圧力80および240 Mpa）による処理を行ったことを示す。

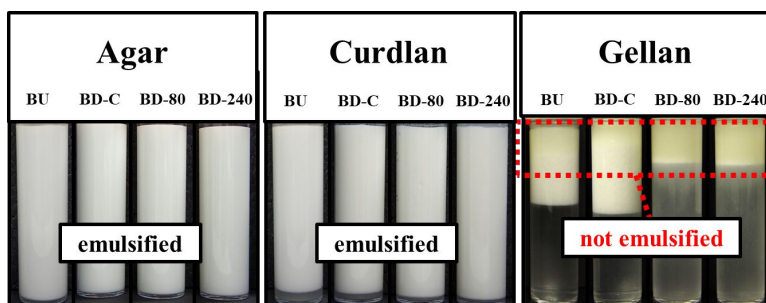


図1. 種々のマイクロゲルを用いて調製した乳化系

得られた乳化系について、クリーミング安定性試験を行った結果を図2に示す。寒天マイクロゲルを用いて得られた乳化系のクリーミング安定性はマイクロゲルの調製条件によって異なっていた。また、カードランマイクロゲルを用いて調製した乳化系の安定性についても同様のことが分かったが、クリーミングへの安定性自体は寒天よりもカードランの方が高いことが明らかになった。

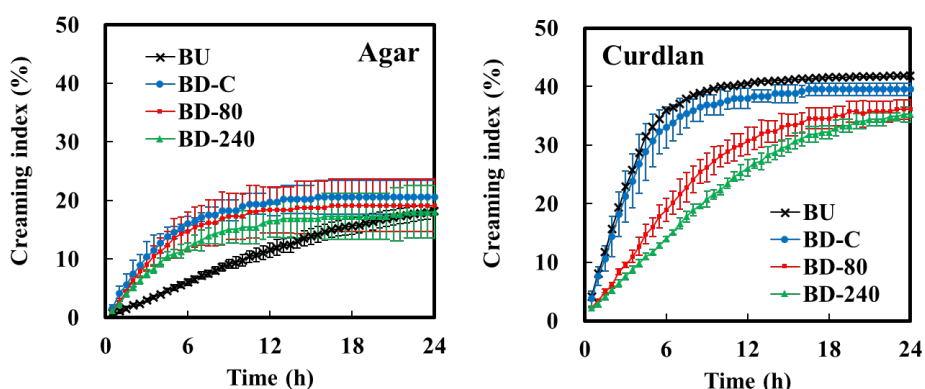


図2. 乳化系のクリーミングへの安定性

- D) 安定化メカニズムの解析 ... ゼータ電位測定の結果からは、マイクロゲルの乳化系の安定化には必ずしもマイクロゲルの有する電荷は大きな影響を与えていないことが明らかになった。乳化系の微細構造を観察した結果を図3に示すが、どちらかというところ乳化系の安定化には油滴表面におけるマイクロゲルの立体反発力が重要である可能性が示唆された。これはマイクロゲルのサイズの大きなゲル化素材ほど、乳化系が安定化されたこととも一致する。

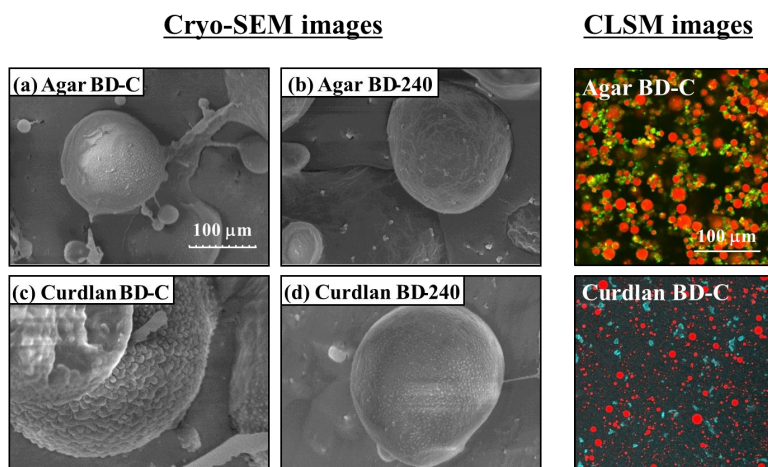


図3. 乳化系のクライオ電子顕微鏡および共焦点レーザー顕微鏡観察像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Ishii, T., Matsumiya, K., Aoshima, M., & Matsumura, Y. (2018). Microgelation imparts emulsifying ability to surface-inactive polysaccharides – bottom-up vs top-down approaches. *npj Science of Food*, 2(1), 15.
<https://doi.org/10.1038/s41538-018-0023-7>

〔学会発表〕(計 6 件)

1. 松宮健太郎. (2016). ミクロゲルの乳化・泡沫系食品への展開 - Mickering 安定化機構の可能性. 第 43 回食品の物性に関するシンポジウム. 広島.
2. 松宮健太郎. (2017). ミクロゲルの乳化性と起泡性 -Mickering 安定化機構による食品加工機能性の向上. 第 28 回食品ハイドロコロイドシンポジウム. 東京.
3. 石井統也, 松宮健太郎, 青嶋舞, 松村康生. (2017). 多糖類ミクロゲルの乳化機能の解析. 日本食品科学工学会第 64 回大会, 日本大学湘南キャンパス, 神奈川.
4. Matsumiya, K. (2018). Emulsification of vegetable oil by edible polysaccharide microgels. JOCS-AOCS Joint Symposium 2018 in the 57th Annual Meeting of the Japan Oil Chemists' Society. Kobe, Japan.
5. Ishii, T., Matsumiya, K., Aoshima, M., & Matsumura, Y. (2018). Surface-inactive polysaccharides acquire emulsifying ability via microgelation. The 17th Food Colloids Conference: Application of Soft Matter Concepts. Leeds, UK.
6. Matsumiya, K. (2018). Microgelation imparts emulsifying ability to surface-inactive polysaccharides. Young Scientist Forum for University Consortium of Food Science and Nutrition. Hangzhou, China.

〔図書〕(計 0 件)

該当なし

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

該当なし

取得状況(計 0 件)

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

該当なし

6. 研究組織

(1)研究分担者

該当なし

(2)研究協力者

氏名(ローマ字)

1. 松村康生(Matsumura, Yasuki)
2. 石井統也(Ishii, Toya)
3. 青嶋舞(Aoshima, Mai)
4. 山下なつ(Yamashita, Natsu)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。