

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05926

研究課題名(和文)新規物性を有するエマルション食品の構造と内在成分放出挙動の相関

研究課題名(英文)Correlation between structure of emulsion food with novel physical properties and release behavior of internal ingredients

研究代表者

井倉 則之 (Igura, Noriyuki)

九州大学・農学研究院・教授

研究者番号：30260722

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：水中油滴型エマルションの連続相あるいは分散相に多糖類やタンパク質などの増粘剤(ゲル化剤)を入れた時のエマルションの物性及び構造とエマルションからの香気成分放出挙動について調査を行った。その結果、キサンタンガムあるいはアラビアガム添加による粘度増加およびそれら増粘剤の構造が香気成分の放出挙動に及ぼすこと、その香気成分の構造も放出挙動に影響を及ぼしていること、分散相粘度を変えることにより物性を大きく変化させず香気成分放出挙動を変化させうることを明らかにした。また大豆タンパク質あるいは由来の異なるデンプンを寒天エマルションゲルに添加することにより、食感の異なる食品の開発が可能となることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は新規食品の開発に大きく寄与すると考えている。特に、エマルションの連続相だけでなく分散相の物性を変えることで、フレーバーの放出挙動が変化させうることからより風味の高い食品の開発に寄与すると考えている。また放出挙動はエマルション成分だけでなく、内在成分の構造にも寄与していたことから、添加物の組み合わせによって、内在成分の放出挙動を制御することが可能となることを示している。これにより、放出時間の制御が可能になれば、エマルションを利用したDrug Delivery Systemにも応用可能になるのではないかと期待している。

研究成果の概要(英文)：We investigated the physical properties and structure of oil-in-water emulsions containing thickening agents (gelling agents) such as polysaccharides and proteins in the continuous or dispersed phases, and the release behavior of aroma compounds from the emulsions. As a result, it was found that the increase in viscosity due to the addition of xanthan gum or gum arabic and the structure of these thickeners affect the release behavior of the aroma compounds, that the structure of the aroma compounds also affects the release behavior, that by changing the viscosity of the dispersed phase, the release behavior of aroma components can be changed without changing the physical properties of emulsion. It was also shown that the addition of soybean protein or starches of different origins to the agar emulsion gel enabled the development of foods with unique textures.

研究分野：食品工学

キーワード：エマルション フレーバー テクスチャー ゲル 粘度

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現代は飽食の時代と呼ばれ、加工食品の開発においては一次機能としての栄養機能だけでなく、二次機能としての風味や食感、さらには三次機能としての生体調節機能もまた重要な要素となっている。それでも二次機能としての美味しさはやはり重要な要素で、食品開発においては第一に考えられていると言って良い。風味に関しては、その風味成分の単なる組み合わせだけではなく、食品からのフレーバーリリースもまた重要な役割を果たしている。すなわち、食品中の味覚成分あるいは香気成分がその食品から放出されるタイミングが、その食品の嗜好性にどのように影響を与えるかについて、現在も多くの研究が進められている。

一方、エマルションは極性の異なる連続相及び分散相、ならびにその界面の3相からなる構造を有している。そのため、様々な親水性及び疎水性成分を内在させることが可能である。エマルションはこれまでも、水に不溶性香気成分や機能性成分を水系食品へと添加する際に応用されてきたが、その内在成分のリリース挙動に関してはあまり知られていない。特に、連続相や分散相さらにはそれらの界面構造が内在成分のリリース挙動にどのような影響を及ぼすのかは不明のままである。

### 2. 研究の目的

そこで、本申請ではエマルションの連続相、分散相にゲル化(増粘)成分を添加した時の香り成分のリリース挙動に及ぼす影響について明らかにすることを目的とした。特に、ゲル化能を有するタンパク質や多糖類は、エマルションの油水界面へも影響を及ぼすと考えられることから、これらの増粘ゲル化剤を用いることで分散相からの内在成分のリリース挙動を制御でき、従来にはない物性を有するゲル化食品の開発に繋がると考えられる。

### 3. 研究の方法

#### (1) O/W エマルションの調製

連続相あるいは分散相に増粘効果のある成分を添加することによる O/W エマルションからのフレーバーリリースの確認を行った。また多糖類である寒天を添加したエマルションゲルに、他の多糖類としてデンプンを添加した時のエマルションゲルからのフレーバーリリース測定を行った。具体的には O/W エマルションの連続相にキサンタンガム(XG)、アラビアガム(GA)を添加した時のフレーバーリリースならびにエマルション物性に及ぼす影響を調査した。また、O/W エマルションの分散相にベヘン酸グリセリルを添加することにより分散相粘度を変化させたときのフレーバーリリースならびにエマルション物性に及ぼす影響について検討を行った。また寒天エマルションゲルに由来の異なるデンプン(コムギ、トウモロコシ、パレイショ、サツマイモ)を添加したものについてフレーバーリリース及びテクスチャー測定を行った。エマルションの作製にはシラス多孔質ガラス膜(SPG膜)を用いた膜乳化法を採用した。得られたエマルションはレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて、平均液滴径および粒度分布を測定した。

#### (2) フレーバーリリース(香気成分放出挙動)の測定

粘度を調整したエマルションに関しては香気成分放出速度および平衡時濃度をエマルションゲルに関してはヘッドスペースに窒素ガスを流入させることにより非平衡状態とした時の香気成分放出挙動について検討を行った。なお、用いた香気成分は疎水性(log P)の異なる化合物とし、ガスクロマトグラフィーにより測定を行った。

#### (3) エマルションゲルの物性測定

レオメーターを用いた等速の2回圧縮試験(テクスチャー試験)により測定した。ゲル化した処理サンプルをゲルの高さが10 mmとなるように切断、採取した。測定にはクリープメーター RHEONER RE-3305(山電製)を用い、各ゲル化サンプルのかたさ、凝集性、及び付着性を測定した。またエマルションゲルの構造観察として走査型電子顕微鏡観察を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 多糖類添加により物性を变化させたエマルションからのフレーバーリリース挙動

多糖類として XG および GA を用いてエマルションの連続相粘度が 4.2, 8.5, 18, 32 mPa·s となるように多糖類を添加し、この時のエマルションからのフレーバーリリース挙動を測定した。Fig.1 には、XG を連続相粘度が 18 mPa·s になるように添加した時のフレーバーリリース挙動を示した。香気成分は最初の1分間に大きく増加し、その後平衡に達する。各々を放出速度ならびに平衡時濃度として以降の解析に用いた。

XG を添加したエマルションの連続相粘度と各香り成分の放出速度の関係を調べたところ、全ての香り成分において、連続相粘度が増加するにつれて放出速度は小さくなり、連続相粘度と放出速度の間には直線的な関係性がみられた。そこで、各直線の傾きを“連続相粘度増加に伴う放出速度の減少率”として、分配係数との関係を検討し、その結果を Fig.2 に示した。

ここでは分配係数としてオクタノール - 水分配係数である  $\text{Log } P_{ow}$  に加えて、水 - 空気分配係数である  $\text{Log } P_{wa}$ 、オクタノール - 空気分配係数である  $\text{Log } P_{oa}$  を用いた。 $\text{Log } P_{ow}$  および  $\text{Log } P_{wa}$  と放出速度の減少率との間には相関が無かったのに対し、 $\text{Log } P_{oa}$  と放出速度の減少率との間には負の相関があった。すなわち、油 - 空気間で油相に存在しやすい香り成分ほど、連続相粘度増加に伴って放出速度が減少しにくいことが示された。

同様に、連続相粘度と各香り成分の平衡時濃度の関係を調べたところ、全ての香り成分において、連続相粘度が大きくなるにつれて平衡時濃度は小さくなり、連続相粘度と平衡時濃度の間にも直線的な関係性がみられた。そこで、各直線の傾きを“連続相粘度変化による平衡時濃度の減少率”として、分配係数との関係を検討した。その結果、放出速度の減少率と同様に、 $\text{Log } P_{ow}$  および  $\text{Log } P_{wa}$  と平衡時濃度の減少率との間には相関が認められなかったのに対し、 $\text{Log } P_{oa}$  と平衡時濃度の減少率との間には負の相関があった。

また多糖類として GA を添加して連続相粘度を変化させたエマルションから生じる香り成分の放出挙動についても同様に解析を行った。その結果、XG 添加と同様にフレーバーリリースには連続相粘度依存性があり、GA 添加による連続相粘度上昇に伴う放出速度および平衡時濃度の減少率は  $\text{Log } P_{oa}$  と高い相関を示すことが明らかとなった。

同連続相粘度下において増粘剤が異なるサンプル間での平衡時濃度の違いについて検討を行った。各連続相粘度の XG サンプル、GA サンプルから生じる香り成分全ての連続相粘度において、XG サンプルと比較して GA サンプルから生じる香り成分の平衡時濃度が有意に小さい、あるいは両者で有意差がなかった。したがって、同じ連続相粘度であれば、GA サンプルの方が香り成分を保持していることが示された。

また全ての連続相粘度において、使用した香り成分のうち直鎖状化合物である 9 種類の香り成分の放出速度および平衡時濃度は、 $\text{Log } P_{ow}$ 、 $\text{Log } P_{wa}$  および  $\text{Log } P_{oa}$  と相関があった。残りの相関から外れた香り成分は、いずれもベンゼン環などの環状構造を有している化合物であった。このことから、油水界面での香り成分の移動が環状構造では制限されるために、 $\text{Log } P_{ow}$  および  $\text{Log } P_{wa}$  では相関が認められなかったのではないかと考えられた。今後、これらの点についても検討が必要である。

## (2) 分散相の粘度を変えたエマルションからのフレーバーリリース挙動

分散相のキャノーラ油にベヘン酸グリセリルを添加することにより分散相粘度を 80, 94, 120, および 140 mPa·s になるように調整し、エマルションを作製した。この時のフレーバーリリースを連続相の粘度を変化させた時と同様に測定ならびに解析を行った。その結果、ベヘン酸グリセリルによって分散相粘度を変化させたエマルションから生じる香り成分の放出速度には分散相粘度依存性があり、分散相粘度上昇に伴う放出速度の減少率は  $\text{Log } P_{oa}$  との間で最も高い相関を表していた。

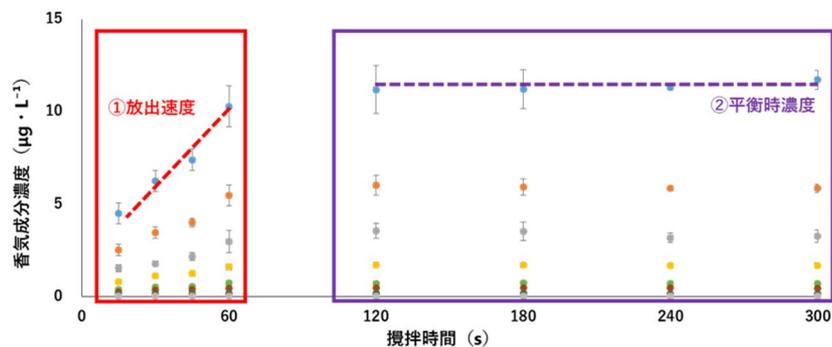


Fig.1 フレーバーリリース挙動の例 (XG 添加エマルション、連続相粘度 18 mPa·s)

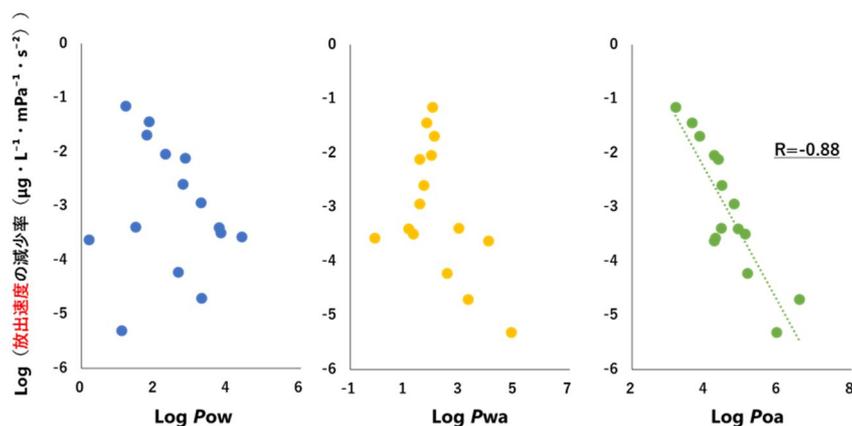


Fig.2 XG 添加による粘度増加に伴う香り成分放出速度の減少率と各香り成分の分配係数との相関

ここで、連続相増粘と分散相増粘について、それぞれの相の増粘が香気成分放出速度に及ぼす影響の大きさを比較した。すなわち、連続相粘度が  $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  大きくなったときに減少した各香気成分の放出速度 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{mPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$ ) と分散相粘度が  $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  大きくなったときに減少した各香気成分の放出速度 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{mPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$ ) とを比較することによって、連続相増粘と分散相増粘の影響の大きさを比較した。Fig.3 に各

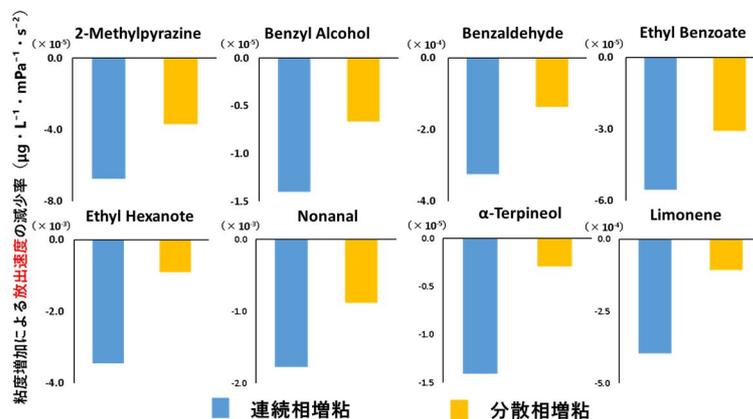


Fig.3 連続相粘度あるいは分散相粘度増加に伴う香気成分放出速度の減少率

香気成分別の連続相増粘あるいは分散相増粘による香気成分放出速度の減少率を示した。この図より分散相増粘と比較して連続相増粘の影響の方が大きいことが分かる。エマルション中の香気成分のほとんどは分散相中に存在し、連続相を経由して空气中に放出されると考えられる。分散相から連続相に移動するまでの距離と空气中に放出されるまでに連続相を移動する距離を考えると、後者の方が長くなることが考えられる。その結果、連続相増粘の場合の方が粘度増加による放出速度の減少率が大きくなったものと考えられた。

また Fig.4 より、連続相粘度の増加に伴いエマルション系全体の粘度は増加するのに対し、分散相粘度はエマルション系全体の粘度にはあまり影響を及ぼさないことがわかる。フレーバーリリース挙動の結果と合わせて考慮すると、分散相増粘はエマルション系全体の粘度に影響を及ぼすことなく香気放出を抑制していることが可能なことから、分散相増粘は口腔内環境に影響を及ぼすことなく、不快臭のマスクングをした食品の開発が可能となることが示唆された。

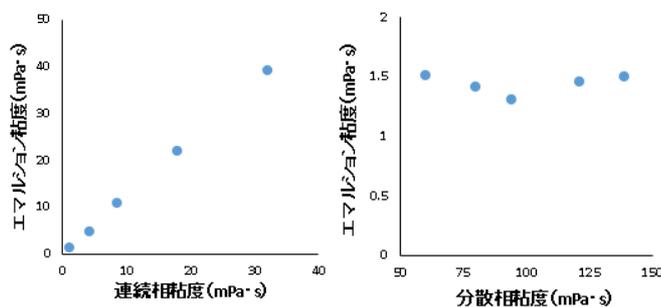


Fig.4 連続相粘度あるいは分散相粘度を変化させた時のエマルション粘度

### (3) 大豆タンパク質を添加したエマルションゲルの物性とフレーバーリリース

ゲル化剤として連続相に寒天を添加したエマルションゲルに大豆タンパク質を加えた時の影響について検討を行った。Fig.5 に大豆タンパク質を添加した時の各香気成分の放出速度の変化とかたさ、凝集性、付着性の変化を示した。いずれの香気成分も大豆タンパク質濃度の増加に伴いその放出速度は増加した。テクスチャー試験の結果と合わせて考察すると、異なる大豆タンパ

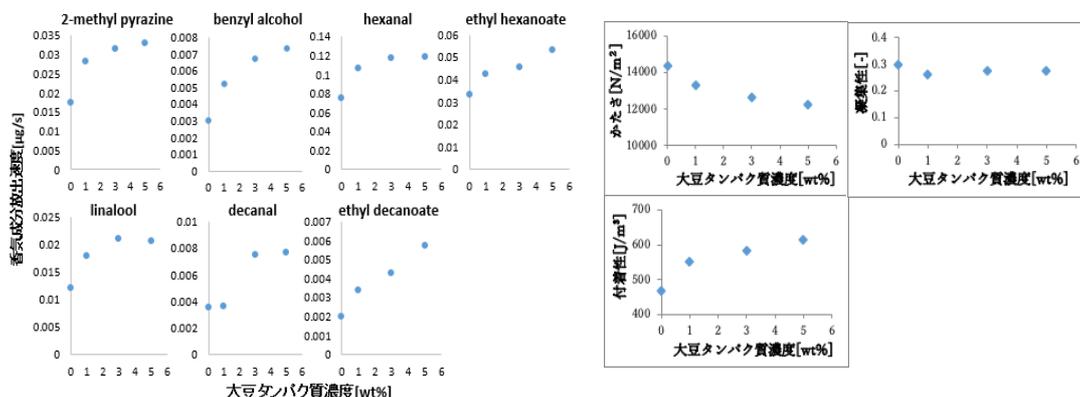


Fig.5 大豆タンパク質を添加したエマルションゲルからの香気成分放出速度とテクスチャー

ク質濃度における香気成分放出速度の変化はゲルのかたさに依存する可能性が示された。連続相にある大豆タンパク質が寒天の網目構造の形成を阻害し、粗の状態になり結果として、香気成分が放出されやすくなり、香気成分放出速度が増加したと考えられる。また、大豆タンパク質の添加による影響は pH の影響を受け、等電点である pH4.2-4.6 付近に調整すると、エマルションゲルは固くなり、香気成分放出速度も低下することがわかった。大豆タンパク質がエマルションの連続相のみに影響を与えたのか、あるいは油水界面に影響を与え、テクスチャーやフレーバーリリースに影響を与えたのか、今後も検討を行う予定である。

(4) 由来の異なるデンプンを添加したエマルジョンゲルの物性とフレーバーリリース

デンプンの物性はその起源によって異なることが知られている。そこで、由来の異なるデンプン（コムギ、トウモロコシ、パレイショ、サツマイモ）を寒天エマルジョンゲルに添加した時のフレーバーリリースとテクスチャーについて検討を行った。

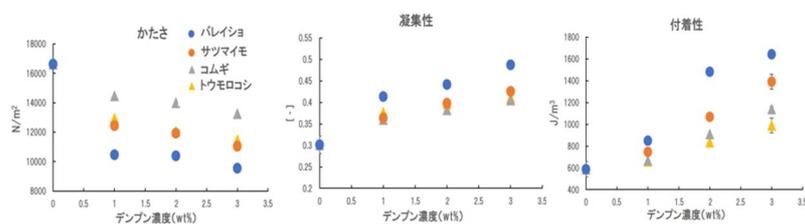


Fig.6 由来の異なるデンプンを添加したエマルジョンゲルのテクスチャー変化

その結果、いずれのデンプンにおいても添加濃度の増加にともない、かたさは有意に減少し、凝集性および付着性は有意に増加することが示された (Fig.6)。かたさの減少は、寒天が形成する網目構造にアミロースやアミロペクチンが入り込むことによるものであると考えられる。寒天ゲルはアルファヘリックス構造を持つ直鎖状の寒天分子が会合し、穴の大きさが  $0.5\ \mu\text{m}$  程度の非常に密な網目構造をつくるため、かたいゲルを形成する。しかし、デンプンを添加することでアミロースやアミロペクチンが網目構造の形成を阻害するため、よりやわらかいゲルになったと考えられた。デンプンの添加がゲルの構造にどのような影響を及ぼすか調査するため、走査型電子顕微鏡を用いてゲルの構造観察を行った。

構造観察の結果、寒天エマルジョンゲルには寒天ヒドロゲルには見られない空隙があることが確認された。寒天エマルジョンゲルを作製した際に、油滴が寒天の網目構造を阻害することで空隙が生まれたと考えられる。一方、いずれのデンプンにおいても、添加濃度の増加により空隙も増加することが示された。また、デンプン濃度の増加に伴い空隙は小さくなっていく様子が観察された。以上の結果はかたさの低下と一致したことから、デンプンの添加が密なゲルネットワークの形成を阻害していると考えられた。

次にデンプン添加エマルジョンゲルからのフレーバーリリースについて検討した。その結果、パレイショやサツマイモといった根茎デンプンは 200 秒以降の香り成分の放出量は増加し続けたが、コムギやトウモロコシといった穀類デンプンは 200 秒以降香り成分の放出量に変化が見られなかった (Fig.7)。このことから、根茎デンプンと穀類デンプンでは香り成分の放出挙動が異なることが示された。

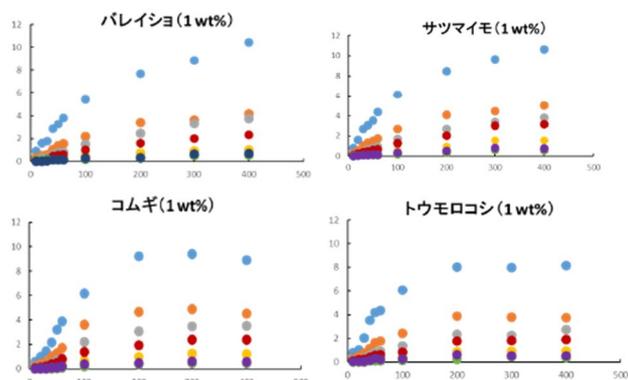


Fig.7 由来の異なるデンプンを添加したエマルジョンゲルからの香り成分放出挙動

また、各香り成分の詳細な挙動について着目するために根茎デンプンと穀類デンプンでは香り放出の挙動に大きく差が出る前の 200 秒に注目し、各香り成分の放出率を寒天エマルジョンゲルと比較した。その結果、デンプン濃度の増加に伴い香り放出率は低下する傾向がみられたが、decanal、linalool、ethyl decanoate、benzyl alcohol に関しては少量のデンプン添加により放出率が一度増加した (Fig.8)。このような挙動を示す詳細なメカニズムについては今後検討する必要があるが、放出率が一度増加した香り成分の共通点として沸点が高いことが挙げられたため、现阶段においては沸点が関係しているのではないかと考えられた。

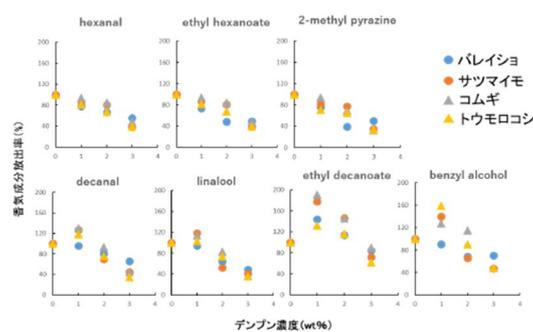


Fig.8 由来の異なるデンプンを添加したエマルジョンゲルからの香り成分放出率

以上、エマルジョンに多糖類やタンパク質の増粘剤あるいはゲル化剤を添加することによるエマルジョンの物性とそのフレーバーリリース挙動について検討を行い、添加物がエマルジョンの物性に及ぼす影響ならびにフレーバーリリース挙動に及ぼす影響を明らかにしてきた。未だフレーバーの化合物特性がこれらの挙動に及ぼす影響など多くの解明すべき課題が残されている。今後さらに検討を行うことで、新たな食品素材ならびに加工食品の開発に繋げていきたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 TRUONG MINH HANG、坂元渚、竹下奈津美、椿俊太郎、井倉則之
2. 発表標題 Effect of different rhizome starches on agar emulsion gel characteristics for the dysphagia diet
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹下奈津美、坂元渚、椿俊太郎、井倉則之
2. 発表標題 大豆タンパク質がエマルションゲルの物性に及ぼす影響
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹下楓見子、岩航平、椿俊太郎、井倉則之
2. 発表標題 O/Wエマルションの連続相・分散相粘度が香気成分放出に及ぼす影響
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂元渚、TRUONG MINH HANG、椿俊太郎、井倉則之
2. 発表標題 デンプン添加が寒天エマルションゲルの物性および香気成分放出挙動に及ぼす影響の調査
3. 学会等名 2022年度(公社)日本食品科学工学会西日本支部および(公社)日本栄養・食糧学会九州・沖縄支部合同大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩航平、田中将太、野田智子、井倉則之
2. 発表標題 キサントタンガム添加がO/Wエマルションの香気成分放出に及ぼす影響
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂元渚、吉原綾乃、樫田侑奈、井倉則之
2. 発表標題 デンプン添加が寒天エマルションゲルの物性に及ぼす影響
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中将太、野田智子、パクジンヒョン、井倉則之
2. 発表標題 O/Wエマルションからの香気成分放出速度に連続相粘度が及ぼす影響
3. 学会等名 第68回日本食品科学工学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉原綾乃、樫田侑奈、坂元渚、井倉則之
2. 発表標題 寒天エマルションゲルからの香気成分放出挙動に関する研究
3. 学会等名 第68回日本食品科学工学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中将太、野田智子、パクジンヒョン、井倉則之
2. 発表標題 O/Wエマルションからの香気成分放出挙動に連続相粘度が及ぼす影響
3. 学会等名 日本食品科学工学会 令和2年度 西日本支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉原綾乃、小樫侑奈、坂元渚、井倉則之
2. 発表標題 分散相含有率および液滴径がエマルションゲルの物性に及ぼす影響
3. 学会等名 日本食品科学工学会 令和2年度 西日本支部大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------