

令和 5 年 6 月 29 日現在

機関番号：12614

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19165

研究課題名（和文）ナノ油膜による氷点降下抑制メカニズムの解明と溶けにくい氷菓への応用

研究課題名（英文）Elucidation of mechanism in the suppression of freezing point depression by oil nano-film and application to hardly melting frozen desserts

研究代表者

松川 真吾（Matsukawa, Shingo）

東京海洋大学・学術研究院・教授

研究者番号：30293096

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：濃厚シヨ糖にナノ油滴を添加して凍結させたところ、融解する温度がナノ油滴を添加しなかった場合に対して、2度程度上昇が目視で観察された。さらに、顕微鏡観察では氷結晶の粗大化が抑制されているのが分かった。これはナノ油滴が氷結晶を被覆してナノ油膜を形成し、氷結晶がシヨ糖溶液と接触して融点降下を起こすのを妨げているからであると考えられる。マイクロDSC測定による融解挙動の評価では、ナノ油滴添加試料においては融解のピークが高温側にシフトし、さらに、シャープなピークとなっていることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

氷菓の溶ける温度の上昇と貯蔵中の氷結晶の粗大化の抑制は、業界の長年の課題であり、さまざまな方法が検討されているが、これまでのところ、-25℃以下での保存以外に有効な手段はない。今回の検討で見出されたナノ油膜形成による氷点降下抑制効果は、これまでの限界を打開する革新的技術となりうるものであり、また、そのメカニズムの解明はナノ油膜の多様な応用利用へとつなげる可能性を持っている。

研究成果の概要（英文）：The concentrated sucrose solution with nano-oil droplets showed the melting temperature about 2 degrees higher than the sucrose solution without the nano-oil droplets. The microscopic observation revealed that coarsening of ice crystals was suppressed. This is probably because the nano-oil droplets coat the ice crystals to form a nano-oil film, which prevents the ice crystals to touch with the sucrose solution and lowering the melting point. Evaluation of the melting behavior by micro-DSC measurement revealed that the melting peak shifted to the higher temperature side and became sharper in the sample containing nano-oil droplets.

研究分野：食品物性学

キーワード：ナノ油滴 ナノ油膜 氷点降下抑制 氷菓 氷結晶成長

1. 研究開始当初の背景

氷点温度を上げることは、食品業界の長年の課題である。氷点温度が上がれば、保存や輸送などの流通コストや、CO₂ の排出を大幅に引き下げられる可能性があるが、実現に至っていない。ことアイスクリーム等の氷菓は、氷結晶の状態が口当たりなどのテクスチャーに影響して美味しさを大きく支配するため、適切な温度管理実現のために世界中で多大な温室効果ガスが排出されており、大きな問題となっている。

アイスクリームやシャーベットなどの氷菓は、特に舌触りの滑らかさが要求されるためにきめ細かな氷結晶の作製が追求され、さまざまな技術開発によって氷結晶の微細化と均一化が達成されている。しかし、微細な氷結晶は容易に粗大化を起こしてザラついた氷となって滑らかさを失う。氷結晶の粗大化の主な原因は濃厚糖溶液中における氷点降下であると考えられ、これを防ぐために保存と輸送などの流通過程において、国際基準企画の Codex で定められている-18 より 7 低い-25 以下での温度管理が必要とされているのが実情である。

したがって、氷点降下を抑制できると氷界面での融解・再結晶による氷結晶の粗大化も抑制されることを示している。その結果として、氷菓の保存や輸送などの流通コストを大幅に引き下げる可能性を有している。さらに、氷菓の保形性が向上されるために、氷菓が最もおいしく感じる-7 程度での提供が可能になるほか、甘みを強く感じられるため、使用する糖分も抑えることが出来ると考えられる。

研究代表者の松川は、食品多糖ゲルの網目構造の評価を行う中で、氷結晶が多糖ゲル中で成長する時に、表面が多糖に被覆されることに気が付き、これを蛍光ラベル化したカラギーナンを用いた蛍光顕微鏡観察によって数ミクロンの被覆層の存在を確認した。また、研究代表者が近年関わっている糖溶液中のナノ油滴の安定性に関する研究においては、凍結によって溶液がガラス化するとナノ油滴が油膜となって氷結晶を被覆することが示された。そこで、ナノ油膜で氷結晶を被覆することで氷点降下を抑制して溶けにくい氷結晶を作成して氷菓に利用することを検討課題とした

2. 研究の目的

これまでに、ナノエマルジョンの研究を行う中で、糖溶液中で界面活性剤を使わずにナノサイズの油滴を調製することに成功し、さらに、この溶液を凍結させて熟成すると氷の融点が高くなる現象を見出している。また、この際に過冷却状態を経ることによって効果的に氷点を高くすることが出来た。これらの結果から、試料中の氷はナノ油膜が氷結晶を被覆しているために界面での氷点降下が起きないと推測した。しかし、実用化検討において不可欠なナノ油膜の形成メカニズムの詳細は不明であり、本課題研究で解明する事を目指した。すなわち、ナノ油膜による氷点降下抑制のメカニズムを解明することにより、氷点の高い氷結晶含有糖溶液を安定に調製する方法を見出し、氷結晶の粗大化の少ない氷菓への応用利用を目的とした。

3. 研究の方法

ナノ油滴は 30 ~ 50w/w% の糖溶液に油を 1w/w% 添加して高圧ホモジナイザー、Microfluidizer LM10 (Microfluidics International Corp.) で分散して調製した。蛍

光顕微鏡観察用の試料には蛍光色素を溶解した油を用いた。マイクロ DSC 測定は、調製したナノ油滴含有糖溶液を凍結して、低温に保ったまま、アルゴン気流中で Setaram Micro DSC VII (Setaram) の試料室にセットし、-20 から 0.5 /分で昇温しながら測定を行った。同様の測定を界面活性剤を用いたナノエマルジョンを含有させた糖溶液においても行った。蛍光顕微鏡観察は、BZ-9000 (Keyence Corp) に油浸対物レンズ PlanFluor 100×NA1.30 (Nikon Corp) を装着して用いた。試料は、-30 に冷却した温度コントロールステージ (ALA Scientific Inst Inc) にセットしたボトムディッシュグラスに滴下して急速凍結し、位相差顕微鏡及び蛍光顕微鏡で観察した。

4. 研究成果

1) ナノ油滴含有糖溶液試料の調製と融解挙動の観察

ナノ油滴は 30~50w/w% のスクロース溶液にスクワレンを 1w/w% 添加して高圧ホモジナイザーで分散することで調製することが出来た。蛍光顕微鏡観察用の試料には蛍光色素を溶解したスクワレンを用いた。調製したナノ油滴はオパール状の薄い白濁を見せ、静置後、60 分程度で試料上下に白濁度合いの差が表れた。従って、調製後に 10 分以内に凍結試料の作成に用いる場合には、十分にナノ油滴状態で分散されていると考えられる。

予備検討として、10 mL のサンプル管に 40% の糖溶液とそれに 2% のスクワレンのナノ油滴を添加した溶液について、-20 から 5 まで温度を変えながら融解挙動を目視で観察した。その結果、40% 糖溶液は 3 付近から溶解が始まったのに対して、スクワレンのナノ油滴添加試料では 1 付近から融解が始まり、ナノ油滴添加による融点の上昇が認められた。これはナノ油滴によって氷結晶が被覆されたために、糖溶液による氷点降下が妨げられたからであると考えられる。

2) DSC による融解挙動の観察

ナノ油滴添加の効果をさらに詳細に検討するために、マイクロ DSC を用いた融解挙動の詳細な観察を行った。また、ナノ油滴添加とナノエマルジョン添加と差を見るために、Tween 60 を用いて Microfuluidizer によって調製したナノエマルジョンの添加効果も比較として検討した。下表は試料の一覧である。油としてはスクワレンを用いている。

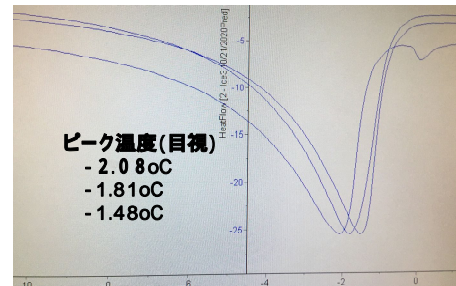
No	a	b	c	シヨ糖	ナノ油	ナノエマルジョン
1	2			30%		
2	1.5	0.5		30%	0.5%	
3	1	1		30%	1%	
4		2		30%	2%	
5	1		1	30%		1%
6			2	30%		2%
7		1	1	30%	1%	1%

a ; 30% シヨ糖

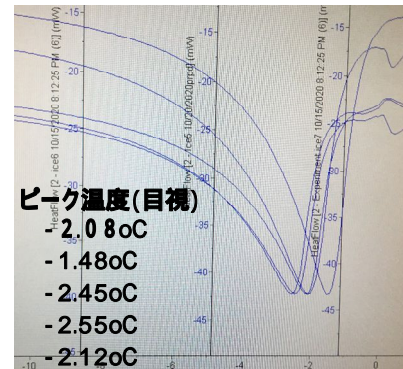
b ; 30% シヨ糖 + 2% スクワレン

c ; 30% シヨ糖 + 2% スクワレン + Tween60

右図は 30%シヨ糖溶液、 30%シヨ糖溶液に ナノ油滴を 1%添加した試料および 30%シヨ糖溶液にナノ油滴を 2%添加した試料についての結果である。シヨ糖溶液単独に比べて、ナノ油滴を加えるとより高温側にピーク温度がシフトしながらピーク幅が狭くなっているのが分かる。ピーク温度の上昇は 1%添加で約 0.3、2%添加で 0.6 程度であるが、低温側でみられるなだらかな融解挙動が無くなるため、目視による融解観察では 2 程度の差となって観察されたものと考えられる。

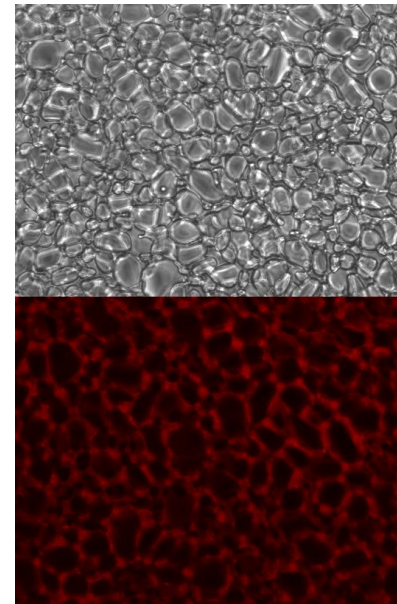


右図はナノエマルジョンを含有した試料(、)を 30%シヨ糖溶液および 30%シヨ糖溶液にナノ油滴を 2%添加した試料と比較した結果である。ナノエマルジョンを含有している試料ではシヨ糖溶液のみの試料よりもさらに融点が低くなり、ピークもブロードになっている。ナノエマルジョンに被覆された氷結晶の表面は界面活性剤に接しているために、ナノ油膜のような融点降下の抑制は無く、むしろ界面活性剤の親水性基との接触が融点降下を助長していると考えられる。



3) 蛍光顕微鏡観察

顕微鏡観察では、30 に冷却したコールドステージに試料を滴下して急速凍結し、位相差顕微鏡で観察した。氷結晶は徐々に成長したが、1~2 時間後にはほとんど変化しなくなった。その時の試料を位相差顕微鏡および蛍光顕微鏡で観察した。位相差顕微鏡観察の結果(右図上段)から、ナノ油滴を添加することで氷結晶が小さく、また、大きさがそろっていることが確認できた。ナノ油膜が氷結晶表面を被覆したために、粗大化などが妨げられたと考えられる。この時の蛍光顕微鏡観察結果(右図下段)を見てみると、氷結晶の表面に蛍光色素が偏在している部分もあるが均一に分布しているように見える部分もあり、はっきりとナノ油膜が氷結晶を被覆している様子をとらえることが出来なかった。



4) 氷菓への応用利用

ナノ油滴被覆氷結晶試料の氷菓への応用利用を検討するために、試料を粉碎してナノ油滴被覆氷結晶を含む粉碎氷を調製し、-5 付近での融解挙動を目視で観察したところ、ナノ油滴を含まない粉碎試料と融解挙動に差は見られなかった。粉碎の際に、ナノ油膜界面でのへき開が起こり、氷結晶が露出してしまうものと考えられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松川真吾
2. 発表標題 ナノ油膜による氷点降下抑制と氷結晶粗大化抑制に関する研究
3. 学会等名 第69回食品科学工学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松川真吾
2. 発表標題 ナノ油膜被覆による氷核の融点上昇及び食品ゲル粒子の安定化に関する研究
3. 学会等名 日本食品工学会第24回年次大会
4. 発表年 2023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
研究分担者	鈴木 徹 (Suzuki Toru) (50206504)	東京海洋大学・学内共同利用施設等・特任教授 (12614)	
研究分担者	小林 りか (Kobayashi Rika) (50780326)	静岡県立大学・食品栄養科学部・助教 (23803)	R4年度より所属が変更になった

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
---------	---------