研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 元 年 6 月 2 1 日現在

機関番号: 34303 研究種目: 挑戦的萌芽研究 研究期間: 2015~2018 課題番号: 15K12327

研究課題名(和文)マイクロチャネル乳化法により作製したエマルションの酸化安定性に及ぼす油滴径の影響

研究課題名(英文)Color evaluation of food emulsion with large and small oil droplet using digital camera

研究代表者

四日 洋和 (Shiga, Hirokazu)

京都学園大学・バイオ環境学部・講師

研究者番号:70707661

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文):食品製造において食品の色調管理は、商品の品質や差別化において重要な要素である。色の測定には食品の性状(溶液・乳化液・縣濁液・ゲル・粉末など)に応じて、一般に分光光度計や分光測色計などが用いられるが、いずれも装置が高価であり、積極的な利用にはつながっていない。本研究では、安価で入手可能なデジタルカメラに着目し、食品の品質管理への応用性について検討した。モデル色素として青色色素であるスピルリナを用いて評価した結果、デジタルカメラと分光測色計の分析値には相関性がみられた。乳化エマルションの酸化安定性の評価にデジタルカメラを利用できることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義 本研究成果により、高価な分光測色計や分光高度計を用いなくても、安価で手軽に購入できるデジタルカメラを 用いて、乳化液の安定性評価が行なえる。日本の食品業界では中小企業が約70%、零細企業が29%といわれてい る。デジタルカメラは数千円での購入できる安価なものもあり、中小・零細企業における食品の品質向上や安全 性の向上が期待される。

研究成果の概要(英文): The color management of food products is an important factor to evaluate its quality and safety. The color of food products is usually analyzed by a spectrophotometer or colorimeter. However, the utilization of these analysis equipments is limited in small food companies due to the high initial cost. In this study, the application of easily available digital cameras to the color management of food products was investigated for food emulsion containing blue

The color differences of the food emulsion were highly correlated with Euclidean distance of digital camera (RGB data) and colorimeter (L*a*b* data). The results suggest that a digital camera could apply to the color management of food emulsions.

研究分野: 食品工学

キーワード: 不飽和脂肪酸 乳化 酸化安定性

1.研究開始当初の背景

近年,化飲料・食品粉末・化粧品分野において,機能性物質のバイオアベイラビリティ - 向上を目的として , ナノエマルション (約 100 nm 以下のエマルション・ミセル) 化に 関する研究が数多く行われている (P. Sanguansri, M.A. Augustin, Nanoscale materials development - a food industry perspective, Trends in Food Science & Technology, 17, 547-556, 2006).食品科学の分野において、脂溶性ビタミン(アスタキサンチン・コエンザイム Q10・ ルテイン・トコフェロール・トコトリエノール) およびポリフェノール (カテキン・アン トシアニン・クルクミン)等の生理活性物質の安定性や溶解性・分散性などを向上させ、 体内に高効率で運搬させる技術が注目を集めている.また,機能性物質をナノエマルショ ン化する技術開発がなされ, 化粧品や飲料・薬品の徐放技術への応用が検討されている。 しかし、これら物質をナノエマルション化した際の酸化安定性に関しては、油滴を微細化 すると、比表面積が著しく大きくなるため、不飽和脂肪酸を含む脂質の酸化が促進される といわれることがある.油-水界面における酸素の物質移動が律速である場合には,この表 現は妥当であろうが、油滴がある程度小さくなると、酸素の供給は十分であり、酸化反応 自体が律速となるので、それ以下では油滴径の影響はなくなると考えるのが一般的である. 現在、油分の酸化安定性に及ぼす油滴径の影響を実験的に明らかにすることが求められて いる.しかし,マイクロサイズの油滴の制御が技術的に困難であり,その詳細は分かって いない.申請者は,既往の研究において,パーコレーション理論を用いた数学的解析手法 により、マイクロエマルションとナノエマルションから作製した噴霧乾燥粉末の酸化挙動 について検討している (K. Kikuchi et al., Japan Journal of Food Engineering, 14, 169-173. 2013). その結果,ナノエマルション化により,粉末表面に露出した油の割合(表面油率) が減少することで酸化安定性が大幅に改善されることを見出している.一方で,本理論の 立証に当たっては、実験的手法による検討が極めて難しく、これまで計算結果の妥当性に ついては全く検討されていない.

2.研究の目的

油脂の酸化安定性に及ぼす油滴径の影響を確認するため,マイクロチャネルアレイを系内に含む循環型酸化安定性試験装置を作製する.エマルションの油滴の大きさは,異なるチャネル幅(100 μ m および 1 μ m)のマイクロチャネルを用いて制御する.酸化実験で使用する酸化剤は,ペルオキシラジカル(2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine)Dihydrochloride)・DPPH ラジカル(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)を用いる.エマルション中の油脂の酸化速度は,循環水路内に設置したガラスセル(SUS リアクタハウジングセット)にデジタルカメラおよび分光測色計を設置し,リアルタイムにモニタリングして確認する.得られた結果から酸化速度定数および活性化エネルギーを算出し,油脂の酸化学動を反応速度論的に解析する.

3.研究の方法

(1)分析サンプルの調製

青色色素はスピルリナ(食用色素ブルーK,私の台所)を用いた.乳化サンプルの調製にはマヨネーズ(キユーピーマヨネーズ,キユーピー),ゲルサンプルには寒天(粉末寒天,日本ガーリック),粉末サンプルには結晶セルロース(国産微結晶セルロース,日本ガーリック)をそれぞれ使用した.各サンプルは表1の組成により,各成分が均一になるまでよく混合して作製した.

	添加量 [g]					青色色素の
サンプル名	青色色素	純水	マヨネーズ	寒天	結晶 セルロース	濃度 [wt%]
乳化液	0.2	0	99.8	0	0	0.2
水溶液	0.2	99.8	0	0	0	0.2
ゲル	0.6	296.4	0	3	0	0.2
粉末	20	0	0	0	80	20

表 1 作製した色素含有サンプルの組成

一方,小さい油滴径のマヨネーズサンプルに関しては,本研究課題の実施期間中に使用の際に高圧乳化機の故障したことにより,作製することができなかった.

(2)分析サンプルの熱安定性評価

分析サンプル 20 g をバイアル瓶 ($60 \times 30 \text{ mm}$) に分注し, 60×000 の恒温槽 (STAC-N600F, 島津製作所)に静置した.所定時間毎にバイアル瓶を取り出し,分光測色計 (CM-5, コニカミノルタ) およびデジタルカメラ (DMC-GH3, Panasonic) によりサンプルの色調を測定した.デジタルカメラでの測定においては、周囲の環境による色調変化を防ぐため暗室にて撮影を行った.なお,使用したデジタルカメラはセンサーサイズが $17.3 \times 14.9 \text{ mm}$ で,それにマクロ撮影能力が高い NANOHA(M)X5 (安原製作所)を組み合わせて使用した.

(3) デジタルカメラで撮影した画像の画像処理

画像解析ソフトとして ImageJ (Wayne Rasband) を使用した. デジタルカメラで撮影した 24

ビットの JPEG 画像から , ImageJ を用いて画像データの赤 (R)・青 (B)・緑 (G) の成分を抽出し , その平均値およびその標準偏差を解析した .

(4)デジタルカメラを利用した食品色素の退色挙動の評価

加熱処理による青色色素の退色挙動は,ユークリッド距離による式差から評価した.デジタルカメラでの式差は式1,分光測色計は式2によりそれぞれ求めた.

$$d_{\rm i} = \sqrt{(R_{\rm t} - R_{\rm i})^2 + (G_{\rm t} - G_{\rm i})^2 + (B_{\rm t} - B_{\rm i})^2} \quad \dots \; {\rm TC} \; 1$$

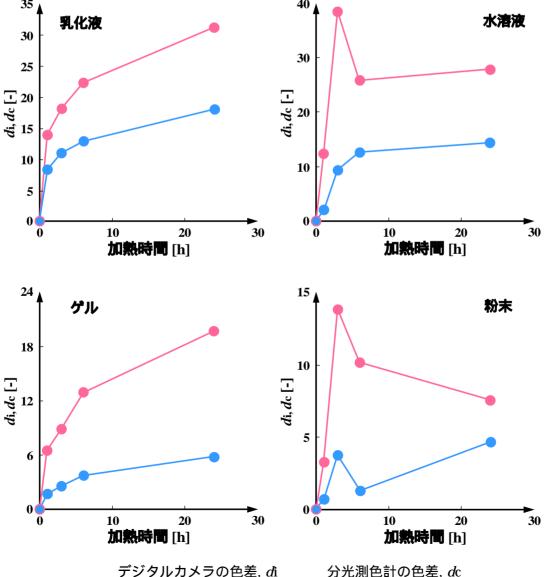
$$d_{c} = \sqrt{\left(L_{t}^{*} - L_{i}^{*}\right)^{2} + \left(a_{t}^{*} - a_{i}^{*}\right)^{2} + \left(b_{t}^{*} - b_{i}^{*}\right)^{2}} \quad \dots \quad \pm 2$$

式中の R_i , G_i , B_i および L_i^* , a_i^* , b_i^* はサンプル加熱前の色調の値 , R_t , G_t , B_t および L_t^* , a_t^* , b_t^* は所定時間静置後におけるサンプルの色調の値を表す .

4. 研究成果

(1)デジタルカメラを用いたサンプルの退色挙動の評価

デジタルカメラおよび分光測色計による 測定値から得られた色差の経時変化を図1に示す. 各サンプルともに, di および cc の増減傾向がほぼ一致していることが分かった. これら結果より, サンプルの性状(乳化液・水溶液・ゲル・粉末)に関わりなく, デジタルカメラを用いることで色素の退色挙動を評価できることが示唆された.また, デジタルカメラの di 値は分光測色計の cc にそれに比べて大きく, より高感度に色調の変化を分析できることが考えられる. 近年, デジタルカメラのイメージセンサーの大型化・高感度化が急速に進んでいることから, 最新のセンサーを用いることで, 更に高感度・高精度な分析が行えると思われる.



デジタルカメラの色差, di 分光測色計の色差, 図 1 60 におけるサンプルの色調の経時変化

(2) デジタルカメラおよび分光測色計の色差の相関性の解析

di と dc の関係について図 1 の結果を基に解析した(図 2). 全てのデータにおいて dc の値の増加にともない,dc の値が増大した.乳化液・水溶液・ゲル・粉末の dc と dc の関係をそれぞれ一次式で相関し,直線の傾き,dc と決定係数,dc を求めた(表 2). dc の値は,ゲル > 粉末 > 水溶液 > 乳化液の順に大きかった.乳化液のdc の値(1.71)は dc サンプル中で最も低かったが,決定係数においては 0.999 と顕著に高く,dc と dc の良好な相関関係が得られた.また,ゲル状サンプルについては,dc =1.00 と極めて高い相関が得られた.本結果より,乳化液中の色素の退色挙動の解析に対するデジタルカメラの利用の有効性が示唆された.

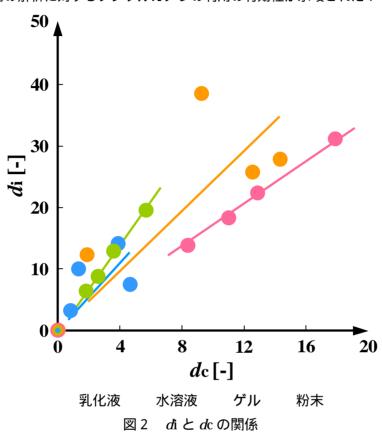


表 2 diと cc の相関係数と決定係数

分析サンプル名	直線の傾き, a	決定係数, <i>㎡</i>
乳化液	1.71	0.999
水溶液	2.42	0.613
ゲル	3.47	1.00
粉末	2.72	0.472

(3)循環型酸化安定性試験装置による乳化液中の色素の退色挙動

循環型酸化安定性試験装置を作製し、マヨネーズをベースとした乳化液を循環型酸化安定性試験装置に加え、乳化液中の色素の退色挙動についての検討を試みた.しかしながら、装置内を乳化液で満たした際、ステンレス管内やガラスセル内で目詰まりを起こしてしまい、循環させることができないといった問題が生じた.主な要因として、マヨネーズの高粘度が影響していると考えられるので、現在、乳化液の組成変更など、問題解決に向けた検討を実施している.

(4)まとめ

食品中の色素の安定性評価に、安価で容易に購入できるデジタルカメラを用いた評価方法にについて検討した。青色色素を含む乳化液・水溶液・ゲル・粉末を作製し、その退色挙動をデジタルカメラおよび分光測色計で測定し、データの比較を行った結果、乳化液およびゲルにおいて高い相関性を示す結果が得られた。また、分析感度の点においても、分光測色計よりも1.7~3.5倍優れていた。日本の食品製造業者では中小企業が70%、零細企業が29%の割合である。本技術を利用することにより、高価な分析機器を用いなくても、品質管理の現場に容易に導入でき、日常の業務に活用できるものと考える。一方、本研究課題であるマイクロエマルションとナノエマルションの酸化安定性に関する知見は、研究計画当初に想定できなかった実験的な難しさに直面し、結果を得られなかった。現在、乳化液の組成および装置の改良に取り組んで

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計0件)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称: 発明者: 権利者: 種類: 番号: 出願年: 国内外の別:

取得状況(計0件)

名称: 発明者: 権利者: 種類: 番号: 取得年: 国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

https://www.kuas.ac.jp/department/foodtechnology/foodprocessing/

- 6. 研究組織
- (1)研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号(8桁):

(2)研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

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。