

## 抗酸化性に優れた粉末油脂の製造法の確立

安達 修二

京都大学大学院農学研究科 教授

吉井 英文

香川大学農学部 教授

四日 洋和

京都学園大学バイオ環境学部 講師

### 緒言

n-3系高度不飽和脂肪酸を高濃度に含有する魚油は、機能性食品素材として注目されているが、極めて酸化されやすく、異臭を発生することが利用上の大きな障害となっている。そこで、魚油を賦形剤の濃厚水溶液とともに乳化したのち、噴霧乾燥することにより粉末化して、魚油の酸化を抑える多くの研究がなされている<sup>1-3)</sup>。しかし、例えば油滴径の影響についても、油滴の微細化は酸化を促進する、逆に遅延する、また影響はないとさまざまな報告があり<sup>4)</sup>、抗酸化性に優れた粉末油脂の製造法はいまだ確立していない。

そこで本研究では、油滴の微細化や粉末の構造の制御により酸化安定性に優れた粉末油脂を合理的に調製する技術の確立を目的として、酵素（トランスグルタミナーゼ）を用いて重合したタンパク質で油滴の表面を覆うことにより界面での酸素の移動速度を制御して酸化を抑制する方法、噴霧乾燥の際に澱粉などの固体微粉を供給して粉末の表面を被覆した複合的な粉末を調製して酸化を抑制する方法、および油滴径や粉末中の油脂の体積分率（含油率）が粉末油脂の酸化過程に及ぼす影響を評価する確率論的なモデルについて検討した。

### 結果および考察

#### 1. カゼインナトリウムのトランスグルタミナーゼ処理と粉末魚油の安定性

魚油のモデル油としてガスクロマトグラフィーによる分析が容易なスクワレンを用い、乳化剤であるカゼインナトリウムのトランスグルタミナーゼ（TG）による処理が、粉末油脂の酸化安定性に及ぼす影響を検討した。ロータ・ステータ式ホモゲナイザーと高圧乳化機（操作圧20 MPaまたは100 MPa）で調製した固形分濃度が

40%（w/w）のO/Wエマルジョンを噴霧乾燥して粉末油脂を得た。なお、固形分の組成（重量比）は、スクワレン40%、カゼインナトリウム3~5%、マルトデキストリン（賦形剤、DE 19）56.6~54.6%、レシチン（乳化補助剤）0.4%とした。また、1gのカゼインナトリウムあたり100 nkatのTGを添加して50℃で2時間反応して、TG処理カゼインナトリウムを調製した。

操作圧20 MPaおよび100 MPaで調製したO/Wエマルジョンを乾燥した粉末油脂の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した（図1）。TGで処理したカゼイン

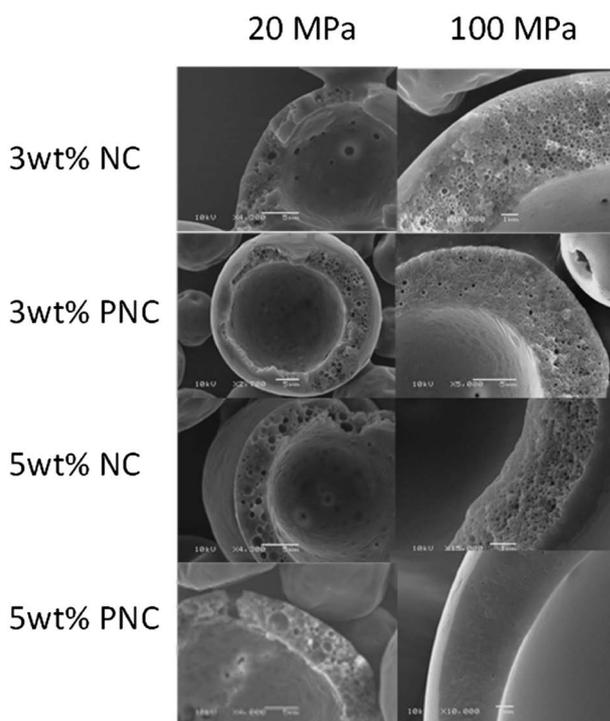


図1 走査型電子顕微鏡で観察した粉末油脂の断面。NCは未処理のカゼインナトリウム、PNCはTGで処理したカゼインナトリウムを表す

ナトリウムを用いると、マルトデキストリン乾燥層との界面が明瞭であった。また、いずれの粉末油脂も、乾燥過程で発生した水蒸気に起因する中空が存在した。粉末油脂を水に再溶解したときの油滴径（体積平均径；再構成油滴径と表記）は、カゼインナトリウムのTG処理には依存せず、乳化時の操作圧が20 MPaおよび100 MPaのときに、それぞれ1 μm前後と0.3 μm前後であった。

粉末油脂を105℃で保存したときのスクワレンの酸化過程は、Avrami式（Weibull式ともいう）で表現できた。

$$R = \exp[-(k_s t)^n] \quad (1)$$

ここで、 $R$ は未酸化率、 $t$ は保存時間、 $k_s$ は速度定数、 $n$

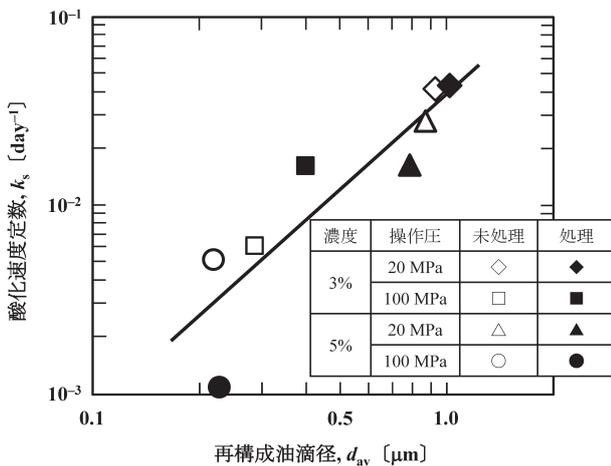


図2 粉末油脂の酸化速度定数  $k_s$  と再構成油滴径  $d_{av}$  の関係

は酸化機構を反映するパラメータであり、ここでは  $n=0.5$  と近似でき、酸化過程が拡散律速であることを示唆する。それぞれの粉末油脂の酸化過程に対して式(1)を適用し、算出した速度定数  $k_s$  と粉末油脂の再構成油滴径  $d_{av}$  の関係（図2）は式(2)で相関でき、酸化速度定数は再構成油滴径の約1.7乗に比例して小さくなった。

$$\log k_s = 1.69 \log d_{av} - 1.42 \quad (2)$$

カゼインナトリウムのTGによる処理の有無にかかわらず、O/Wエマルジョン中の油滴径が小さいほど、粉末化したスクワレンの酸化速度定数は小さかった。これは、油脂は酸化しはじめると停止できないため、大きい油滴では多くの油脂が酸化されるが、微細な油滴ではその影響がその滴内に留まる効果<sup>5)</sup>によると思われる。したがって、粉末油脂の酸化を抑制するには、カゼインナトリウムをTGで架橋し高分子化して油滴と賦形剤乾燥層との界面の物質移動抵抗を大きくするより、O/Wエマルジョン中の油滴径を微細化して表面油率（粉末に含まれる全油脂に対する表面に露出している油脂の割合）を低下させる方が有効といえる。

## 2. 澱粉などの固体粉末で被覆した粉末油脂の作製とその特性

魚油（32%）に乳タンパク質の加水分解物（乳化剤、4.2%）、スクロースまたはマルトデキストリン（DE 25）（賦形剤、21.5%）、蒸留水（42%）を混合した溶液（組成は重量比）を、上記とほぼ同様の条件で乳化し、得られたO/Wエマルジョンを噴霧乾燥して粉末油脂を得

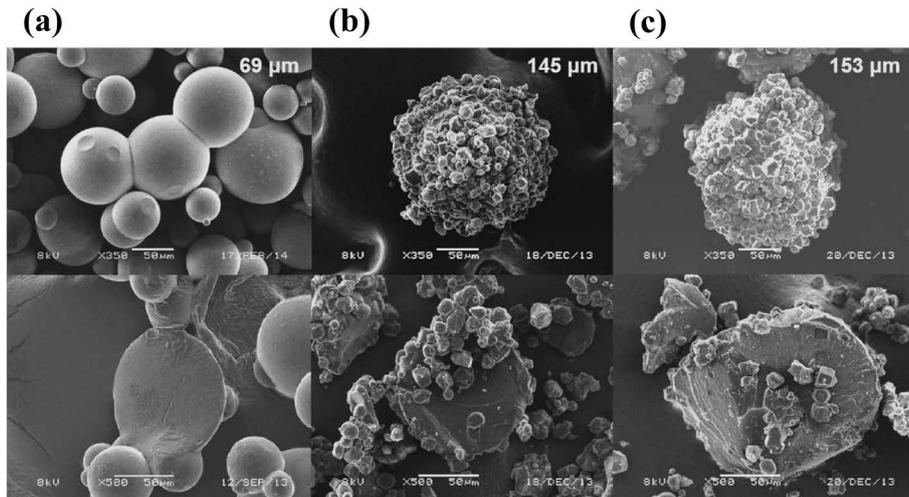


図3 澱粉で被覆した粉末魚油の表面（上段）と断面（下段）。賦形剤は（a）と（b）がスクロース、（c）はマルトデキストリンである。また、（a）は澱粉を供給せず、（b）と（c）は澱粉を90 g/minで供給した

た。このとき、噴霧乾燥機内に澱粉を供給（20または90 g/min、装置は自作）し、粉末油脂の表面を澱粉で被覆した。作製した粉末魚油の表面と断面のSEM像の例を図3に示す。

賦形剤としてスクロースを用いたとき、澱粉を供給しないと粉末油脂はわずかししか得られなかったが、20 g/minで澱粉を供給すると、賦形剤の種類によらず、49%の回収率で粉末油脂を取得できた。固形分中の魚油の割合が56%と極めて高いにもかかわらず、粉末油脂の表面油率は2%以下であった。また、粉末径と油滴径の比は200~400であり、大型の噴霧乾燥機を用いて調製される市販の粉末油脂のそれと同程度であった。澱粉の供給量が20および90 g/minのとき、粉末に付着した澱粉の重量分率は、それぞれ26%と46%（賦形剤：スクロース）および15%と31%（賦形剤：マルトデキストリン）であった。このようにスクロースの方が澱粉の付着率が高いのは、スクロースはガラス転移温度が低く、噴霧乾燥過程で形成される乾燥層が柔らかいためであると推測される。いずれの賦形剤を用いたときにも、澱粉供給速度が90 g/minのときは粉末表面のほぼすべてに澱粉が付着していたが、20 g/minのときには澱粉の付着量が著しく少なかった。また、断面の写真は、中実の粉末が作製できたことを示す。これは、分子量が小さいスクロースの乾燥層での水の拡散速度が大きいことに起因すると考えられる。

澱粉の供給速度が90 g/minで作製した粉末魚油の酸化安定性をランシマツ法で評価し、酸化誘導期の逆数

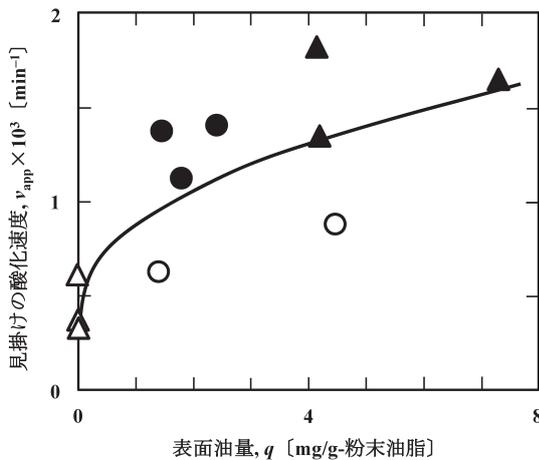


図4 澱粉で被覆した粉末魚油の見掛けの酸化速度  $v_{app}$  と表面油量  $q$  の関係。賦形剤はスクロース（白抜き）とマルトデキストリン（黒塗り）で澱粉の供給速度は20 g/min（△、▲）または90 g/min（○、●）

で定義した見掛けの酸化速度  $v_{app}$  と表面油量  $q$  [mg-油脂/g-粉末] は次式で相関された（図4）。

$$v_{app} = 4.69 \times 10^{-4} q^{0.462} + 4.20 \times 10^{-4} \quad (3)$$

賦形剤としてガラス転移温度が高いマルトデキストリンを用いた粉末魚油は、澱粉の付着量が少なく、酸化速度は粉末径に依存せず、表面油量が多く、酸化されやすかった。したがって、澱粉で被覆して粉末油脂の酸化を抑制するには、ガラス転移温度の低い賦形剤を使用するのが有利である。

### 3. 粉末中の脂質の酸化安定性に及ぼす油滴径、粉末径および表面油率の影響

正方形を大きさが等しい  $N \times N$  個の格子に分割し（図5）、各格子に発生させた0~1の乱数の値が粉末油脂中の油脂の体積分率より小さければ、その格子は油脂で占有されているとみなした。そのような格子のうち表面から連結している格子（図5で黒塗りの格子）の油脂は酸化され、表面と連結していない格子（灰色の格子）の油脂は酸化されないとした。無次元時間  $\theta = 0$  で、表面の格子中の油脂が酸化され、その影響が連結する他の格子中の油脂へ伝搬する。なお、無次元時間は  $\theta = k_0 t$  ( $k_0$  は自触媒型酸化速度式の数値定数、 $t$  は時間) で定義すると、表面から  $j$  番目の格子中の油脂の時間  $\theta$  における未酸化率  $Y_j(\theta)$  は式(4) で与えられる。

$$Y_j(\theta) = \frac{\exp[-(\theta - \theta_s)]}{(1 - Y_0) / Y_0 + \exp[-(\theta - \theta_s)]} \quad (\theta \geq \theta_s) \quad (4)$$

ここで、 $Y_0$  は自触媒型の酸化速度式を解くために便宜

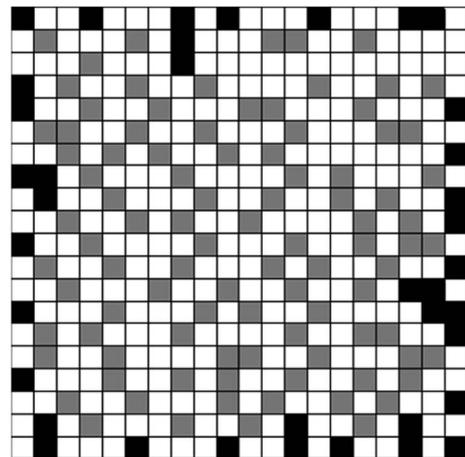


図5 二次元浸透理論による酸化過程の計算。黒色および灰色の格子は油脂により占有されている

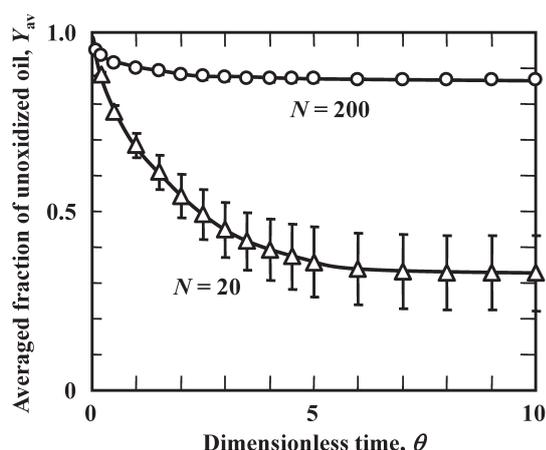


図6 一辺の分割数（油滴径に相当）が粉末油脂の酸化過程に及ぼす影響。シンボルとバーは10回の計算の平均と分散を表す

的に導入したパラメータで、油脂の初期状態を反映する。また、 $\theta_s$ は酸化が始まる無次元時間であり、式(5)で与えた。

$$\theta_s = (j-1) (N_{\max}/N) \Delta\theta_{\min} \quad (5)$$

$N_{\max}$ は正方形の一辺の最大分割数、 $\Delta\theta_{\min}$ は無次元時間の最小の増分であり、これらは任意の値である。任意の時間 $\theta$ における粉末油脂全体の未酸化率 $Y_{av}(\theta)$ は、油脂が存在するすべての格子を平均して算出した。

$Y_0=0.99$ ,  $N_{\max}=1000$ および $\Delta\theta_{\min}=0.005$ で、粉末中の油脂の体積分率（含油率）が0.5のとき、一辺の分割数 $N$ が粉末油脂の酸化過程に及ぼす影響（ $N=20$ と200）を図6に示す。なお、 $N$ が大きいほど油滴は小さい。図6は、保存初期に急激に酸化が進行するが、あるレベルに達するとほとんど酸化が進行しないという、粉末油脂の酸化過程の二つの特徴をよく表現した。 $N=200$ のときは、 $N=20$ のときより高い未酸化率で酸化が実質的に停止している。これは油滴径が小さいほど表面油率が低いこと<sup>6,7)</sup>に起因する。

次に、正方形の一辺の分割数を $N=50$ に固定して、含油率が酸化過程に及ぼす影響を検討した。この場合に

も、粉末油脂の酸化過程の二つの特徴をよく表現した。含油率が低いほど高い未酸化率で酸化が停止した。これは、含油率が低いほど表面油率が低いこと<sup>5)</sup>により説明できる。

このように、粉末油脂中の油滴径を微細化する、または含油率を低くすることにより、粉末油脂の酸化が抑制または遅延できることが理論的に示された。すなわち、本モデルにより油脂の酸化を遅延させる粉末油脂を調製する際の指針が与えられた。

## 要約

トランスグルタミナーゼで架橋したタンパク質で油滴の表面を被覆し、粉末油脂の酸化を抑制する研究が多くなされている。しかし、粉末油脂の酸化を抑えるには、油滴表面での酸素の物質移動抵抗を大きくするより、油滴の微細化により表面油率を低下させる方が有効であることが示唆された。また、粉末油脂の表面を澱粉などの固体微粉で被覆して酸化を抑制するには、ガラス転移温度の低い賦形剤を使用し、乾燥過程での固体微粉の付着率を高めることが有効である。さらに、浸透理論と自触媒型酸化反応速度式に基づく確率論的なモデルにより、粉末油脂の酸化を抑制するには、油滴の微細化と含油率の適正な制御が効果的であることが示された。

## 謝辞

本研究課題に対し研究助成を賜りました公益財団法人三島海雲記念財団ならびに関係各位に厚く御礼申し上げます。

## 文献

- 1) K. Heinzelmann, K. Franke: *Coll. Surf. B*, **12**, 223-229, 1999.
- 2) Y. Kagami, et al.: *J. Food Sci.*, **68**, 2248-2255, 2003.
- 3) S. Drusch, et al.: *Food Res. Intl.*, **39**, 807-815, 2006.
- 4) 安達修二：食品と開発, **46**(7), 10-12, 2011.
- 5) K. Kikuchi, et al.: *Jpn. J. Food Eng.*, **15**, 43-47 (2014).
- 6) A. Soottitantawat et al.: *J. Food Sci.*, **68**, 2256-2262, 2003.
- 7) K. Kikuchi, et al.: *Jpn. J. Food Eng.*, **14**, 169-173, 2013.