

高分子型界面活性剤系食品添加物 水分散体のナノ構造解析 Nano-structural Analysis of Aqueous Suspensions Containing Polymer Surfactant Food Additives.

小林純也^a, 岩瀬裕希^b, 笠間勇輝^a, 藤井亘^a, 富永悦子^a, 南部宏暢^a
Junya Kobayashi^a, Hiroki Iwase^b,
Yuuki Kasama^a, Wataru Fujii^a, Etsuko Tominaga^a, Hironobu Nanbu^a,

^a太陽化学(株), ^b(財)総合科学研究機構,
^aTaiyo Kagaku Co., Ltd., ^bCROSS,

食品用の高分子型界面活性剤を用いたミセル構造体は独特な分子構造を持ち、食品添加物の乳化剤として乳化や可溶化目的で広く使用されている。しかし飲料などの最終製品中でそれらの会合体がどのような状態であるかの報告は少ない。本課題では、最終製品として作られ、体内へ吸収されるプロセスにおいて加熱殺菌工程、および pH 依存性に注目し、機能性素材と食品用乳化剤からなる製剤の希釈溶液を用いて、pH 条件の変化および加熱処理を行い、X 線小角散乱および X 線超小角散乱測定することで、pH や熱が会合体の構造に与える影響の解析を試みた。

キーワード： 界面活性剤、食品添加物、超小角散乱、SAXS

背景と研究目的：

高分子型の界面活性剤(乳化剤)を用いたミセル構造体においては、独特な 3 次元的高次構造が生じ、そのナノ空間に別途の有機物を包摂させた会合体が調製できる。その技術は食品工業において、香料・色素の可溶化や栄養素の吸収性改良等に用いられ、多岐にわたって実用化されている。

飲料等の食品においては、この会合体は多様な共存物質を含む中で滅菌処理などの加熱処理工程を経た後、賞味期限内、長期間安定に分散する必要がある。しかも香料の口内放出や栄養素の消化吸収等の必要時に機能を発現するデリバリー性も要求される。

今回は乳化剤として既に生産している 2 種類のポリグリセリン脂肪酸エステルを用いて機能分子の添加、製剤化によるミセルサイズや構造体への影響、機能分子を含む製剤への水の添加によるミセル会合体の構造変化について測定を実施してきた[1]。本研究では、製品の製造後、実際に体内で吸収されるプロセスにおいて、(1) 製剤希釈溶液の加熱殺菌処理、および(2) 酸性条件下の胃内を通過するプロセスに着目し、製剤と乳化剤が形成する会合体の加熱処理前後の構造変化、および pH 依存性について、形成する会合体の加熱前後および pH 変化における構造へ及ぼす影響と安定性との相関を解明することを目的とした。

実験：

測定試料として、すでに実用材料として生産されているポリグリセリン脂肪酸エステルを 2 種類用意し、2 種類の機能性素材 (コエンザイム Q10 (CoQ10)、ビタミン E (V.E)) を用いてそれぞれ製剤化し、水で希釈した系を作成した。加熱処理としては 3 条件 (93°C 達温、85°C 30 分アニール、121°C 20 分アニール)、pH 条件としては 1、2、3 および 5 となるように調製した。

測定は、これらの試料を径 2 mm の石英キャピラリーに充填し、BL19B2 にて X 線超小角散乱 (USAXS) および、X 線小角散乱 (SAXS) 測定を行なった。X 線の波長は 0.69 Å、カメラ長は USAXS が 42 m、SAXS が 3 m とした。検出器は PILATUS-2M 検出器を用い、露光時間は USAXS 測定では 300 秒、SAXS 測定では 60 秒とした。また、絶対散乱強度が既知の Glassy carbon の測定結果を利用して絶対強度化を行った。

結果および考察：

図1に CoQ10 製剤の水希釈液の pH 依存性および各加熱処理後の SAXS プロファイルを示した。それぞれのプロファイルと比較したところ、pH 依存性において、今回測定した Q 領域 ($Q = 0.0004 - 0.2 \text{ \AA}^{-1}$) では、散乱プロファイルがほぼ一致した。これは CoQ10 製剤が形成する会合体は、pH 変化が起こってもその会合体の構造を変化させることなく維持していることを示している。図1右側に示した加熱処理では $Q > 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ の領域において、散乱プロファイルはほぼ一致した。これは、加熱処理において CoQ10 製剤が形成する会合体の全体の大きさは変化しないことを意味している。一方、 $Q = 0.07 - 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の領域で観測されたショルダーの散乱強度は増加し、ショルダーの位置も加熱強度に依存して変化した。このショルダーは、ミセル構造のコアとシェル部のコントラスト差に起因すると考えられることから、加熱処理において CoQ10 製剤が形成する会合体の全体の大きさは変化しないが、その内部の構造が変化することが推測された。

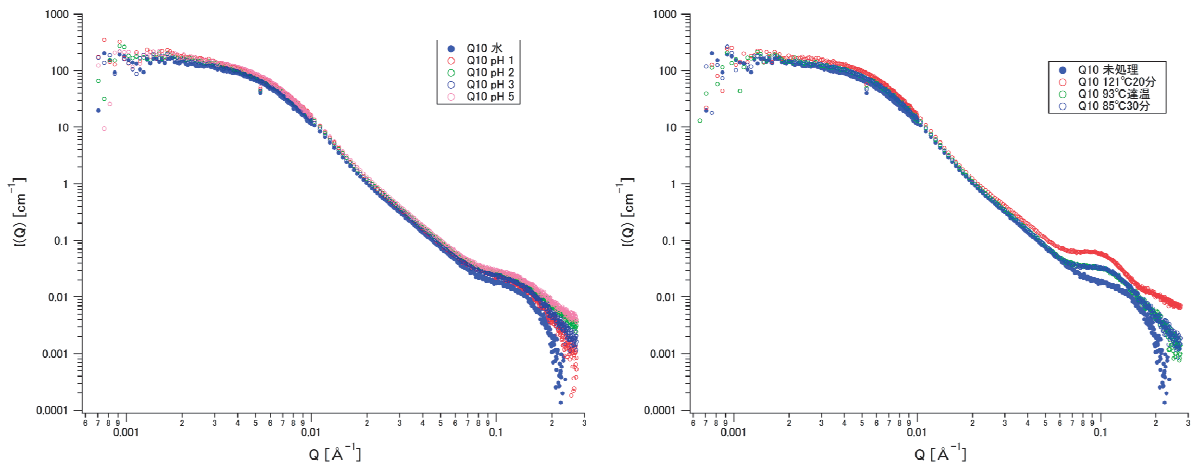


図1 CoQ10 製剤希釈液の SAXS プロファイル (左) pH 依存性 (右) 殺菌処理

図2に V.E 製剤の水希釈液の pH 依存性および各加熱処理後の SAXS プロファイルを示した。pH 依存性に関して、今回測定した Q 領域 ($Q = 0.0004 - 0.2 \text{ \AA}^{-1}$) で散乱プロファイルに大きな変化は見られなかった。これは VE 製剤が形成する会合体においても、pH 変化が起こってもその構造を変化させることなく維持していることを示している。加熱処理では、殺菌強度が弱い2条件 (93°C 達温、85°C 30分アニール) の散乱プロファイルは未処理と比較して、 $Q = 0.02 - 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の散乱強度がわずかに増加しているが、大きな変化は見られなかった。一方、殺菌強度の強い条件 (121°C 20分アニール) ではそのプロファイルが大きく変化しており、 $Q = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に見られていたショルダーがなくなり、 $Q = 0.005 - 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に新規のショルダーが観察された。また $Q = 0.06 - 0.09 \text{ \AA}^{-1}$ の領域で新規のピークが観察された。この領域は会合体の内部構造に起因するものであることが示唆される。これらの結果から VE 製剤は弱い加熱処理ではその全体構造はほとんど変化しないが、121°C 20分アニールの殺菌処理ではその会合体の構造が大きくなり、さらにその内部構造にも変化が起こると考えられる。

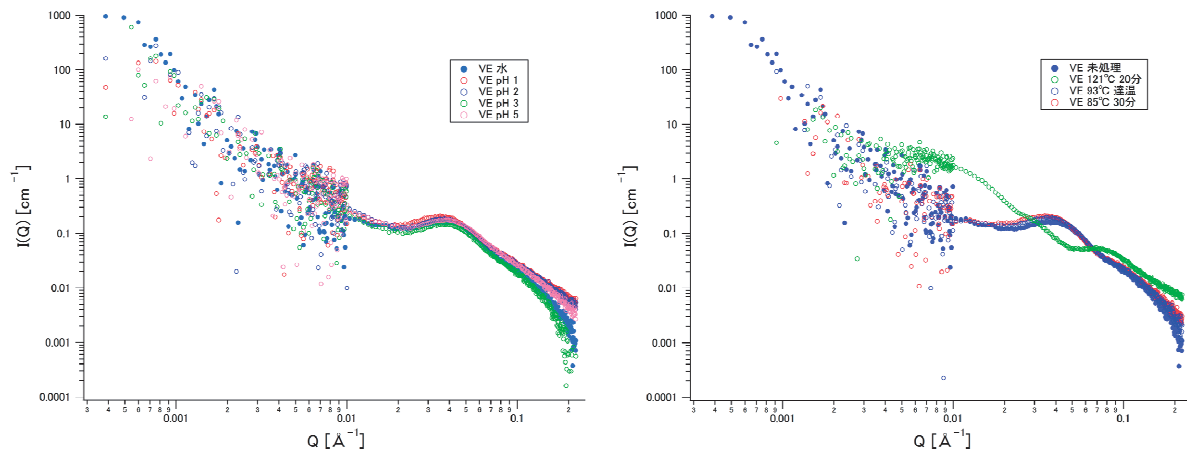


図2 VE 製剤希釈液の SAXS プロファイル (左) pH 依存性 (右) 殺菌処理

今後の課題：

CoQ10 製剤および V.E 製剤の pH 依存性や加熱処理による会合体の構造の変化を観察し、会合体の構造変化の挙動が製剤系により異なることが分かってきた。今後モデル解析による会合体の定量化、これまでの物性評価 (DLS、レオロジー測定、製剤の保存安定性等) や SANS の結果などとも併せて解析し、会合体の詳細な構造の変化を明らかにしていく予定である

参考文献：

[1] 笠間勇輝 他、平成 26 年度 重点産業利用課題報告書(2014A), 2014A1815.