

X線小角散乱法による乳化香料(フレーバー)の相構造解析と その官能評価への応用

Phase Structural Analysis of Emulsion Flavor by Small-angle X-ray Scattering using Synchrotron Radiation and Application to its Sensory Evaluation

藤村 太一郎^a, 矢追 隆利^a, 佐伯 大輔^b, 松山 秀人^b, 佐藤 眞直^c
Taichiro Fujimura^a, Takatoshi Yai^a, Daisuke Saeki^b, Hideto Matsuyama^b, Masugu Sato^c

^a塩野香料(株), ^b神戸大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aShiono Koryo Kaisha, Ltd., ^bKobe University, ^cJapan Synchrotron Research Institute

乳化香料中ミセルの界面状態(粒径、形状、皮膜の厚さ)などを解析するため、X線小角散乱(SAXS)の測定を行い、それらの官能評価との関係性を評価した。今までの動的光散乱法では、直接その粒子を評価しているわけではないが、異なる乳化剤で測定すると平均粒径が71–453 nmと広範囲であった。他方、今回のSAXS法では、散乱プロファイルから直接、粒子の情報を導き、その結果、 $q=0.05\text{--}0.2\text{ nm}^{-1}$ のあたりでショルダーを持ち、広い分散幅のある球状プロファイルと推測された。さらに、乳化している香料化合物の徐放挙動の違いによって官能評価も異なるのは、その皮膜層の厚さが影響を及ぼしているためと考え、乳化剤の分子長から皮膜層の厚さを推定した。散乱プロファイルから導出する、平均粒径と粒径分散幅との比較により、これら散乱データから皮膜層の厚さが評価できるか検討する予定である。

キーワード： 乳化香料(フレーバー)、相構造解析、官能評価、X線小角散乱(SAXS)、
X線極小角散乱(USAXS)

背景と研究目的：

香料の中で食品香料(フレーバー)は、食品の「おいしさ」を司る重要な役割を果たしている。そのフレーバーを構成する原料はオイルであり、油性であるため、飲料などの水性食品の形態ではオイルを可溶化しなければならない。そのため、アルコールでオイルを水性へと移行させたり、乳化によってエマルジョンを形成させたりする製剤化が必要となる。本実験で注目するのは、後者の乳化香料である。その香料について過去にSPRING-8を活用した報告例はみあたらないが、乳化剤を用いたミセル構造体に関し、SAXSによる構造解析例は報告されている [1, 2]。

乳化香料での調製は、主にエマルジョンを構成するミセル粒径とその安定性を制御することによって行っている。ミセル粒径は、乳化剤の組み合わせと乳化機によって制御しており、動的光散乱測定による粒径と香味の官能特性の両評価結果を比較することによって、その相関性を検討してきた。その結果、粒径が小さくなるとすっきりとした、切れがあるが、粒径が大きくなると重たく、ボリューム感を呈する香味となる相関性が確認された。一方、ミセルの安定性は、乳化剤の種類によって制御され、その安定性によって乳化している香料化合物の徐放挙動が違い、香味も異なる結果となる。しかし、乳化剤の違いによってミセルにどのような相違が生じ、その安定性にどう影響を及ぼしているのかについてはわかっていない。

そこで、本実験では、同じ香料化合物において、乳化剤の親水性と親油性の比率、すなわちHydrophilic-Lipophilic Balance (HLB)を変えた乳化香料について、SAXS法による粒径、形状、皮膜厚さなどの計測を行い、得られたプロファイルの比較からミセルの変化が反映された違いが見られないかを検証する。もし、その違いが認められれば、その違いについて定量的な解析を試みる。この実験で上記の仮説が検証でき、シミュレーションを図れる考察ができれば、製品開発の短縮、品質評価などの向上につながり、自社製品の優位性をアピールできるエビデンスを得ることが期待される。

実験：

試料は、乳化香料であり、HLB 9-15.59 の乳化剤を用いて、2 種類の香料化合物(シトラール、リモネン)をそれぞれ製剤化した。

得られた乳化香料は、動的光散乱で粒径を測定した後、石英ガラスキャピラリー(直径 2.0 mm)に充填し、BL19B2 にて X 線小角散乱(SAXS)と X 線極小角散乱(USAXS)の両方を併用して実験を行った。実験条件は X 線のエネルギーが 18 keV、カメラ長が SAXS で約 3 m、USAXS で約 42 m にて測定を実施した。この条件での測定 q レンジは SAXS が $0.06\text{--}3\text{ nm}^{-1}$ 、USAXS が $0.005\text{--}0.2\text{ nm}^{-1}$ である。測定データの散乱プロファイルの q 値の較正は、SAXS はベヘン酸銀、USAXS はコラーゲンの各回折プロファイルを用いて実施した。なお、実験はロボットを使用して自動測定を行った。

両条件で測定したデータは、空気散乱のバックグラウンドを差し引いた後、参照試料のグラッシーカーボンの散乱プロファイルデータを用いて散乱強度を規格化しつなげて解析に用いた。

結果および考察：

図 1 および 2 に、シトラールとリモネンをそれぞれ香料化合物として用いた乳化香料の SAXS プロファイルを示す。凡例には、用いた乳化剤の HLB 値を表している。どの試料においてもその散乱プロファイルは、 $q=0.05\text{--}0.2\text{ nm}^{-1}$ のあたりでショルダーを持ち、ショルダーより高 q 側の散乱強度がおおよそ q^{-4} に比例する傾向を示すことから、ある程度粒径分布の広い球形の散乱体の存在を反映していると考えられる。別途行った Material Studio (ver.6.0, 2017) を用いた分子力場計算の結果では、ミセル皮膜は約 5-7 nm と予測されており、動的光散乱測定の評価結果から推定されているミセル粒径よりも非常に薄いことが示唆された。今回の実験で得られた散乱プロファイルはいずれも粒径分散が単分散もしくは分散幅の狭い散乱体で示されるような振動パターンは示されていないことから、これら試料の粒径分散幅はかなり広く、皮膜の厚さ以上であることが想定される。

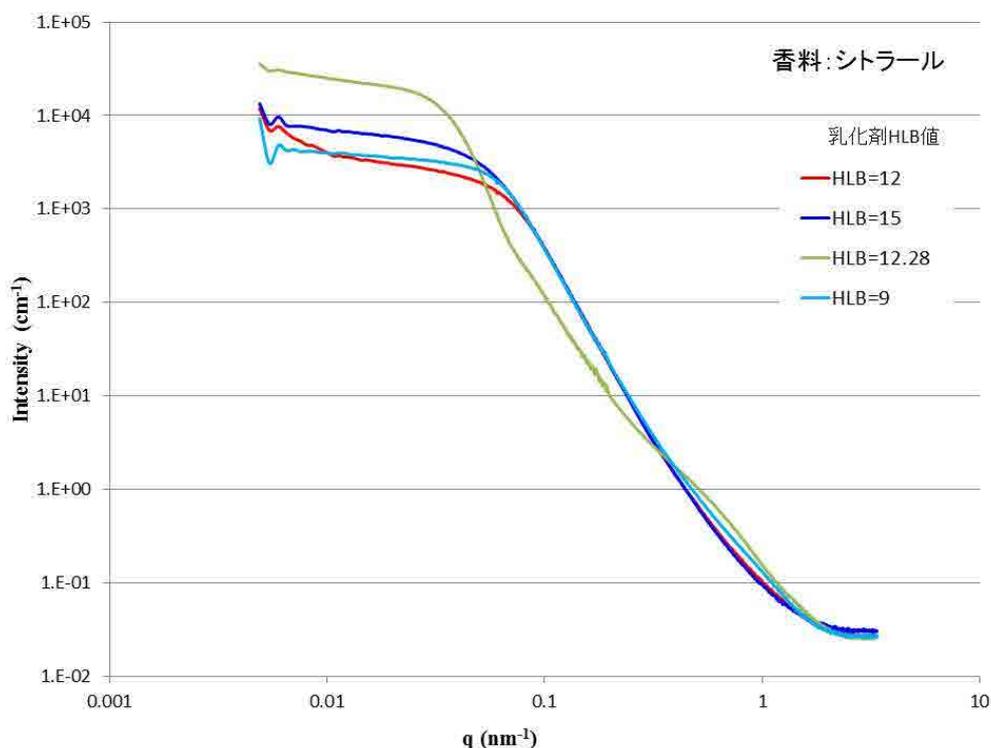


図 1. 各 HLB の乳化剤における乳化香料シトラールの SAXS プロファイル

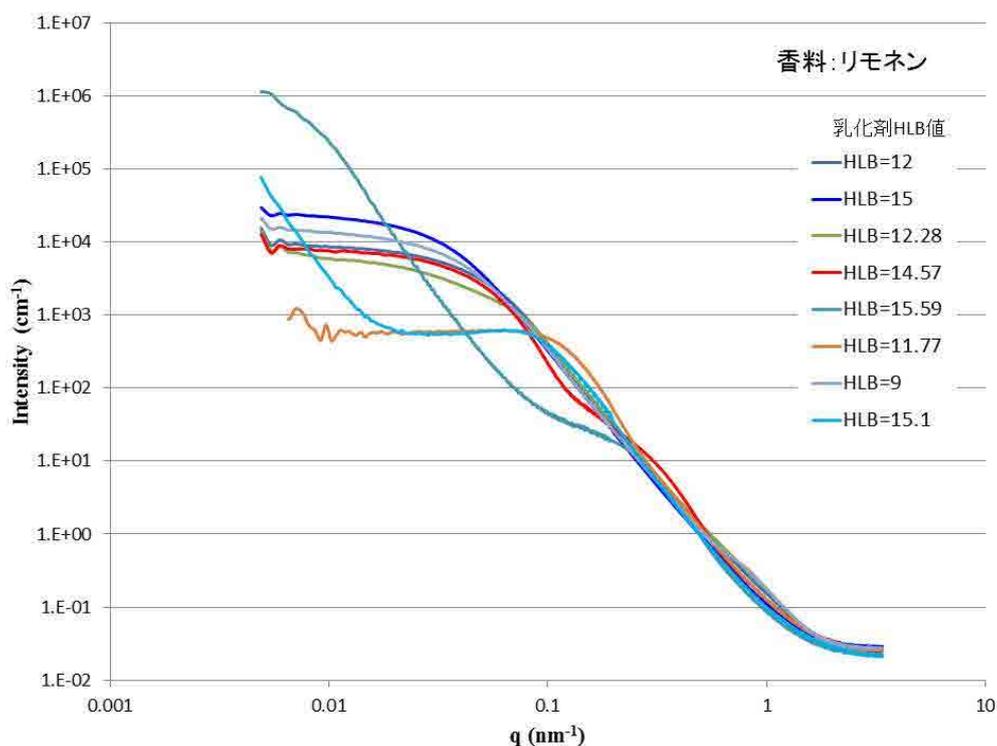


図2. 各 HLB の乳化剤における乳化香料リモネンの SAXS プロファイル

今後の課題：

まず適切な粒径分散の広い球形での散乱体の散乱関数を検討し、それを用いて今回得られた散乱データに対するフィッティングから平均粒径と粒径分散幅の定量評価を行い、これら散乱データによりミセル皮膜の厚さを評価できるか検証する。

乳化している香料化合物の相構造を解析することで、その徐放挙動の違いによる官能評価との相関を明らかにし、エビデンスを得る。

参考文献：

- [1] 笠間勇輝 他、平成 26 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書 (2014A), 2014A1815.
- [2] 小林純也 他、平成 28 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書 (2016A), 2016A1786.