

高脂肪O/W乳化食品向けSEの開発

私たちの生活に欠かすことができない食品には、栄養分はもとより、安全性や、素材の分離がないなどの安定性、食欲をそそる味、外観、食感、また適正な価格などが求められる。これらの要求は互いにトレードオフの関係であることが多い。そのバランスをとるために種々の食品添加物が用いられている。食品工業の進展に食品添加物は大きく貢献している。たとえばクリームという名称がつく高脂肪の乳化食品は、乳化安定性の制御が難しく、かつその用途からも食品添加物の重要性は高い。本稿では、このような乳化食品において真価を発揮する食品添加物の1つである当社の乳化剤について述べる。

1. 乳化剤の役割

複数の素材からなる食品は、加工することにより消費者の要求に応じた味や外観、食感を得られる。しかし、このとき、食品内部では成分間の界面が増えて熱力学的には不安定な状態となる。食品添加物の一つである乳化剤は、食品の安定性の向上、外観や食感のさらなる改良に役立っている。また製造の効率化や不良品率の低減によるコストダウンなどにも貢献している。

1.1 乳化剤としてのショ糖脂肪酸エステル (SE)

SEは日本で工業化がスタートした乳化剤であり、当社では1970年に本格的な製造設備を建設した。食品添加物としての利用が大部分であり、そのほかには洗剤、医薬品、医薬部外品、化粧品、衛生用品などに利用されている。水酸基が8つあるという特徴的な構造を由来とする性能の高さや幅の広さから、水中油滴型 (O/W^{*}) 食品への乳化剤用途でSEの使用例は多い。

SEは、親水的な部分としてのショ糖と親油的な部分としての脂肪酸とが、エステル結合によって縮合してなる乳化剤である (図1)。ショ糖がもつ8つの水酸基が脂肪酸とエステル化反応することにより、モノエステルからオクタエステルが生成する。反応制御によって幅広いエステル化度をとることができる点もSEのユニークさの一つの要因である。

SEの味はほぼ感じられず、外観はステアリン酸とパルミチン酸が主体の脂肪酸組成である場合には白色の粉末状である。匂いは無いが、わずかに特有の匂いを呈する。食品の味や色、匂いへの影響は非常に少ない。

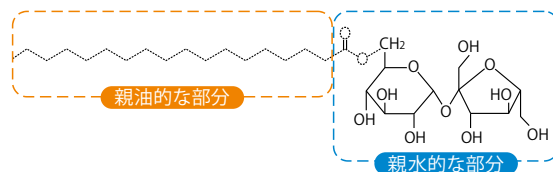


図1 SEの化学構造例

SEの安全性は、FAO/WHO合同食品添加物専門家会議 (JECFA) で評価されている。急性毒性は、ラット・マウスに対して20g/kgまで投与しても異常は認められていない¹⁾。そのほか、亜急性毒性^{1,2,3,4)}、慢性毒性^{1,5)}も低く、発がん性や繁殖試験でも異常なしと報告されている^{1,5)}。また、消化性や生分解性の高さについても研究されている^{6,7,8)}。これらのことにより、生体や環境に対しSEの安全性は高いといえる。

2. 当社品SEの物性と性能

当社のSEの一部を表1に示す。HLB^{*}によって複数のグレードがある。

表1 当社品SEのラインアップ

| HLB | エステル組成 [%] | | 融点 [°C] |
|-----|------------|-------------|---------|
| | モノエステル | ジ・トリ・ポリエステル | |
| 約19 | 約100 | 約0 | — |
| 15 | 70 | 30 | 57 |
| 13 | 60 | 40 | 58 |
| 11 | 50 | 50 | 56 |
| 9.5 | 45 | 55 | 60 |
| 8 | 40 | 60 | 56 |
| 6 | 30 | 70 | 58 |
| 2 | 10 | 90 | 65 |
| 1 | 0 | 100 | 65 |

●ステアリン酸とパルミチン酸が主体

—: データなし

2.1 分解温度と融点

脂肪酸組成やエステル化度にもよるが、結晶状態のSEの熱分解温度は200°C前後である。表1のとおり、示差熱分析におけるメインピーク値を融点としたときは、55°C~65°Cである。

2.2 溶解性

表2に水、アルコール類、食用脂肪への当社品SEの溶解性を示す。SEの性能を十分に出すためには、水あるいは食用脂肪に加温溶解して用いる必要がある。モノエステルは水に、ジエステル以上は食用脂肪に、加温により溶解する。

当社品SEの1% (wt/vol) 時の水溶性について、HLB15のSEは55°C以上の温水に透明に溶解する。HLB11、HLB6のSEはモノエステルが、温水に溶解しないポリエステルを均一に分散させ濁った水分散液になる。食用脂肪への溶解性については、HLB1のSEは透明に溶解するが、それ以外は食用脂肪に加温により溶解してもモノエステルの溶け残りが生じるため注意が必要である。O/W乳化時には、モノエステルは水相に、ポリエステルは油相に分布して性能を発揮する。当社では、SEの冷水分散性を高めた製剤も有しており、加熱溶解が難しい場合には有効である。

表2 当社品SEの溶解性

| HLB | 15 | | 11 | | 6 | | 1 | |
|------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | 60 | 80 | 60 | 80 | 60 | 80 | 60 | 80 |
| 溶解温度 [°C] | 60 | 80 | 60 | 80 | 60 | 80 | 60 | 80 |
| 水 | S | S | PS | PS | PS | PS | | |
| エタノール | S | S | S | S | S | S | | |
| プロピレングリコール | S | S | S | S | | | S | |
| グリセリン | S | S | PS | PS | PS | PS | | |
| ヤシ油 | | | | | | | PS | S |
| 綿実油 | | | | | | | PS | S |
| 大豆油 | | | | | | | PS | S |

S: 完全に溶解する PS: 部分溶解する | : ほとんど不溶であり分離性である 溶解1容量部に対し、SE1重量部を溶解した状態

2.3 界面張力低下能とO/W乳化性能

図2に界面張力低下能を、表3にO/W乳化性能を示した。界面張力はペンダントドロップ法にて測定し、油相 (大豆油) に水またはSEの水溶液をシリンジにて押し出し、水滴がシリンジ先から油相に落下する直前の水滴を画像処理で算出した。SEのHLBが高いほど界面張力が低下する。

O/W乳化性能は60°C~65°Cで水に大豆油を徐々に滴下しながらホモミキサーで乳化し、直後から1週間後の乳化状態を目視にて評価した。O/W比が低いほ

ど粘度が低いため乳化は経時的に悪化しやすい。SEのHLBが高いほど乳化安定性が良好な傾向で、界面張力低下能との相関性も示唆される。実際のO/W乳化食品においては、併用する乳化剤、安定剤、タンパク質、水溶性高分子、糖類、塩類などの互いに影響しあう素材が複数あり、実際の処方や製法に応じたSEの使い分けが必要となる。

| 乳化剤SEのHLB | HLB15 | HLB8 | HLB2 | Blank |
|-------------|-------|------|------|-------|
| 界面張力 [mN/m] | 約2 | 約9 | 約11 | 約30 |
| 落下する直前の水滴 | | | なし | |

協和界面化学株式会社製 固液界面解析装置 Drop Master 500にて測定

図2 当社品SEの界面張力低下能

表3 当社品SEのO/W乳化性能

| O/W比 | SE添加量 (対全量) | HLB 経時 | 15 | 13 | 11 | 9.5 | 8 | 6 | 2 |
|-------|-------------|--------|----|----|----|-----|----|----|----|
| | | | 直後 | ○ | ○ | ○ | iP | iP | iP |
| 90/10 | 1 | 1週間後 | ○ | ○ | ○ | — | — | — | — |
| 60/40 | 3 | 直後 | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | | 1週間後 | ○ | ○ | △ | △ | ○ | ○ | ○ |
| 20/80 | 5 | 直後 | ○ | ○ | △ | △ | △ | △ | ○ |
| | | 1週間後 | ○ | ○ | x | x | △ | △ | △ |

乳化方法: 60~65°Cで水に大豆油を徐々に滴下しながらホモミキサーで乳化

○: 完全乳化 △: わずかに分離 x: 分離 iP: 転相 —: データなし

3. O/W乳化食品への応用例

3.1 植物脂肪ホイップクリーム

ホイップクリームは、乳等省令^{*}によって「クリーム」と「乳等を主原料とする食品」に大別される。乳化剤が使用されるのは後者であり、その市販品は、乳脂肪のみからなるもの、乳脂肪と植物脂肪を併用したもの、植物脂肪と乳製品からなるものに分かれる。それぞれに一長一短があり、短所を補うために乳化剤などの食品添加物が用いられる。

多くは液状で流通や保管し、使用時にホイップしてケーキやデザートのにっピングに供される。流通時や保管時には分離、増粘がないような乳化安定性が求められる。ホイップ時には起泡性や保形性が求められるため、脂肪が適度に部分凝集するという解乳化性が必要となる。解乳化により部分凝集した脂肪球がネットワークを形成して、その中に空気を保持し起泡する

と考えられている(図3)。このようにホイップクリームは、乳化安定性と解乳化性という2つの相反する性質が求められる。これには、高HLBおよび低HLBのSEの併用が有効である。高HLBのSEは主として、脂肪球の適度な微細化による乳化安定性の向上や、解乳化時のタンパク質との界面吸着競合による解乳化制御の結果としてオーバーランを向上することに寄与する。低HLBのSEは主として脂肪の結晶化に作用することにより、流通時と保管時には増粘を抑制すると考えられている。また、ホイップ時には解乳化後の脂肪球のネットワーク形成状態に影響すると推測でき、オーバーランとともにホイップ後の安定性、すなわち保形性の向上に寄与する。

一例として、植物脂肪であるパーム油を用いたホイップクリームにおける低HLBのSEの効果の違いを図4に示す。パーム油を用いた場合、保形性が問題になりやすい。しかし、ある組成の低HLBのSEを用いると顕著に改善できる場合があることが分かった。

脂肪の種類やほかの原料の組成が変わると、さらには速度、温度などの攪拌条件により、乳化剤やタン

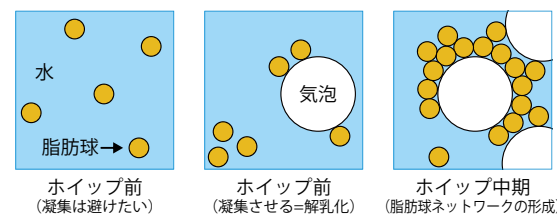


図3 ホイップクリームの起沫メカニズムモデル

| 評価項目 | SE | 開発品 (HLB1) | 比較品 (HLB1) |
|-----------------|----|------------|------------|
| 最高オーバーラン[%] | | 140 | 148 |
| 最高オーバーラン到達時間[分] | | 3.5 | 3.5 |
| 直後 | | | |
| 一晚後 | | | |
| 偏光顕微鏡画像(一晚後) | | | |

【ホイップ条件】ケンウッドミキサー150rpmで攪拌(10℃)
 処方:パーム油(融点34℃~40℃)40%、脱脂粉乳6%、水54%、SE (HLB11)0.2%、グリセリン脂肪酸エステル(ヨウ素価20)0.15%、供試SE0.25%
 予備乳化:ホモミキサー10,000rpm、80℃、5分間
 均質化:一次圧10MPa、二次圧2MPa
 冷却:5℃浴中に10℃まで攪拌
 保存:10℃

図4 パーム油を用いたホイップクリームにおける低HLBのSEの効果の違い

パク質などの界面吸着挙動が異なるとともに、脂肪の結晶化や部分凝集時のネットワーク構造が変化すると考えられる。

3.2 コーヒークリームパウダー

コーヒークリームは脂肪分がおおよそ15%~30%(vol/vol)のO/W乳化食品であり、その市販品は乳脂肪のみからなるもの、乳脂肪と植物脂肪の併用したもの、植物脂肪のみからなるもので大別され、リキッド品とパウダー品がある。パウダー品は流通時や保管時で有利な点があり、大きな需要がある。粉末油脂として捉えることもでき、例えばベーカーリーの原料として用いられる場合もある。パウダー品においては、固結がないこと、飲料などへの高い溶解性や良好な自己乳化性が求められる。しかし、パウダー化に際して

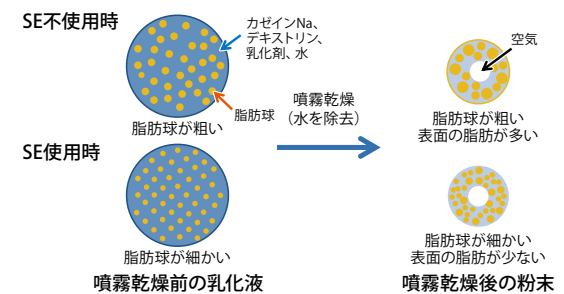


図5 コーヒークリームパウダーの概念図

| 評価項目 | 乳化剤 | グリセリン脂肪酸エステル | SE (HLB15) | SE (HLB15) / 有機酸モノグリセリド =9.25/0.75 |
|----------------------|-------------------|--------------|------------|------------------------------------|
| 粒度分布(パウダーを冷水に希釈後、測定) | | | | |
| メディアン径 [μm] | | 2.2 | 1.8 | 1.4 |
| コーヒー分散性 | オイルオフ(コーヒー分散直後) | | | |
| | クリーム層(コーヒー分散1時間後) | | | |
| 冷水分散性 | | | | |

処方:硬化パーム核油(融点38℃)7.4%、カゼインNa0.5%、リン酸塩0.4%、デキストリン14.5%、水77.0%、乳化剤0.2%
 予備乳化:ホモミキサー8,000rpm、70℃、5分間
 均質化:一次圧20MPa
 噴霧乾燥:入口温度145℃
 <評価方法>
 冷水分散性:コーヒークリームパウダー2.5gを水(5℃、45ml)に入れ、400rpmで4分間攪拌後、目視確認する。
 コーヒー分散性:コーヒークリームパウダー5gをコーヒー(80℃、150ml)に入れ、200rpmで30秒間攪拌後の状態を目視確認する。

図6 コーヒークリームパウダーにおけるSEの評価結果

乳化が破壊し粉体表面の脂肪量が増加するなどしてパウダー粒子の粗大化や保存中の固結、溶解性の悪化、自己乳化性が乏しく溶解後に脂肪が分離したりクリームングが早期に生じたりといった問題がある。それらの改善のためには高HLBのSEが有効である。図5にパウダーの概念図を、図6に処方例と評価結果を示す。高HLBのSEを用いることで、乾燥される前の乳化液中の脂肪球はより微細になり、乾燥後もそれが維持されやすく、コーヒーに分散した後の表面における脂肪の分離が少なくなる。また、冷水分散性も改善する。耐酸性の乏しさからSEのみだとクリーム層が早期に浮上してしまう欠点はあるが、微量の有機酸モノグリセリドを併用することで改善できる。

3.3 ココナッツクリーム

ココヤシは東南アジアやインド、中南米などで多く栽培されており、ココナッツから採れるココナッツクリームもやはりそれらの地域で多く製造される。食文化の広がり、中鎖脂肪酸トリグリセリド(MCT)の健康に良いイメージ、乳代替のニーズなどで、製造国から遠方にココナッツクリームは輸出されることがあり、輸送中の分離、増粘などの乳化安定性が問題になる。ココナッツクリームに含まれる脂肪の融点は25℃付近で、輸送中の温度変化で結晶化と溶融が繰り返されやすいため、その問題の一つの要因でもある。CODEX[®] STAN 240-2003で、ココナッツクリーム類に添加できる乳化剤や安定剤などが定められており、

| 評価項目 | 乳化剤 | Blank | | SE (HLB15) 0.15% | |
|-------|-----------|---------------|-----------|------------------|------|
| | | 直後 | 4週間後 | 直後 | 4週間後 |
| 保存期間 | 表面の状態* | △ | × | ○ | ○ |
| | 粘度[mPa·s] | 280 | 250 | 86 | 95 |
| 20℃ | 表面の状態 | △ | △ | ○ | ○ |
| | 粘度[mPa·s] | 280 | 265 | 86 | 130 |
| 40℃ | 表面の状態 | △ | △ | ○ | ○ |
| | 粘度[mPa·s] | 280 | 300 | 86 | 100 |
| 表面の状態 | | ○ | △ | × | |
| | 脂肪の分離なし | | | | |
| | 白色 | 少量の脂肪の分離ありや褐色 | 脂肪の分離あり褐色 | | |



図7 ココナッツクリームの高HLBのSEによる乳化安定性向上

INS473に該当するSEは1,500mg/kgまで添加できる。一例として、CODEX STAN 240-2003の分類に準じるココナッツクリームに高HLBのSEを1,500mg/kg添加したときの効果を図7に示す。粘度は低めになり、乳化安定性が向上する傾向で、とくに凍結に対する耐久性が改善する結果が示された。

4. おわりに

SEが、植物脂肪ホイップクリーム、コーヒークリームパウダー、ココナッツクリームといった高脂肪O/W乳化食品の乳化安定性、外観、使用時の性能などの改善に寄与することを示した。

一方、O/W乳化食品の一例である乳飲料の味の感じ方に、その乳化状態が影響することも研究されている⁹⁾。乳化剤の配合によって、食品の乳化状態やその経時変化に相違が生じるため味の感じ方も異なる可能性が示唆されている。SEの付加価値として、安定性、外観や性能などの改善とともに、さらに味や食感の感じ方やその維持への影響なども明らかにし、食品の品質向上に貢献していく。

《用語説明》
 O/W: Oil in Water
 HLB: Hydrophilic lipophilic balance
 乳等省令: 乳及び乳製品の成分規格等に関する省令
 CODEX: 国際食品規格。FAOとWHOとが国際的統一化の作業をしている。

- 《参考文献》
- 1) FAO Nutr.Meet.Rep.Ser.No.46A;WHO Food Add.Ser.Ser.36,115 (1970)
 - 2) Oshima,M. and Kajiwara,K.: J.Takeda Res.Lab.19,172 (1960)
 - 3) Fantoni,A. and Wuatrucci,E.: Boll.Soc.Ital.Biol.Sper.45,712 (1969)
 - 4) Hara,S.: Submission to Japanese Ministry of Health and Welfare (1959)
 - 5) Takeda,K. and Flood,M.: Regul.Toxicol.Pharmacol.35,157 (2002)
 - 6) Berry,Turner,J.Am.Oil.Chem.Soc.,37,302 (1960)
 - 7) 石束,中村,鈴木,栄養と食糧,27,289 (1974)
 - 8) The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives: F.A.O.Nutrition Meeting Report No.599,100-114 (1976),No.653,140-145 (1980),No.859,12-14 (1995)
 - 9) Toshiyoshi,K.,et al.: Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi,63 (1),25-34 (2016)



高崎 春樹 たかとやはるき
 機能化学品開発研究所
 応用グループ 専門課長