

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

笠間 勇輝^a, 岩瀬 裕希^b, 柴山 充弘^c, 南部 宏暢^a, 富永 悅子^a,
 小林 純也^a, 藤井 亘^a
Yuuki Kasama^a, Hiroki Iwase^b, Mitsuhiro Shibayama^c, Hironobu Nanbu^a, Etsuko Tominaga^a,
 Junya Kobayashi^a, Wataru Fujii^a

^a 太陽化学(株), ^b(一財)総合科学研究所機構, ^c 東京大学
^aTaiyo Kagaku Co. Ltd., ^bCROSS, ^cTokyo University

食品用の高分子型界面活性剤は比較的複雑な分子構造を持ち、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、それらの会合体の構造を確認するために、コエンザイム Q10 またはビタミン E と食品用乳化剤の会合体を形成させた製剤を作製し、X 線小角散乱および X 線超小角散乱測定することで、水や内包物の量が会合体の構造に与える影響の解析を試みた。コエンザイム Q10 製剤は球状の会合体形成し、水希釈によって構造は変化しないことが示唆されたが、ビタミン E 製剤の構造は断定できなかった。また、ビタミン E の添加量が増加すると、会合体は大きくなることが示された。

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摶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、賞味期限中、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。

イオン性界面活性剤のミセル構造に関する研究は多くなされているが、非イオン性界面活性剤であるこれら食品用の乳化剤を用いたミセルが、製品中でどのような構造をとっているかの報告は少ない。

本研究では、乳化剤(ポリグリセリン脂肪酸エステル)を対象とし、水中でのミセルのサイズや形態を定量的に決定し、さらに機能性素材分子を添加し製剤化することによるミセル構造体への影響、そこに水を添加したときの会合体の形態やサイズ変化を調べ、形態とその安定性との相関性を明らかにすることを目的とする。

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、そこに水を段階的に加えたときのミセル構造の変化を観察した。また、乳化剤溶液が形成するミセル構造に機能性素材を段階的に加えたときのミセル構造の変化を観察した。

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)の測定を行なった。X 線の波長は 0.69 Å、カメラ長は USAXS が 42 m、SAXS が 3 m とし、USAXS はコラーゲンで、SAXS はベヘン酸銀にて較正した。ビームサイズは検出器位置で USAXS がΦ約 0.7 mm、SAXS がΦ約 0.3 mm であった。試料から散乱された X 線を、PILATUS-2M 検出器を用いて計測した。露光時間は USAXS が 300 s、SAXS が 60 s とした。また、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 製剤および V.E 製剤溶液に、水を添加していく時の SAXS プロファイルの変化を示した。CoQ10 製剤溶液では、添加する水の量を増やしていくと、製剤濃度の低下による散乱強度の低下とともに、 $Q = 0.05\text{--}0.25 \text{\AA}^{-1}$ の領域でブロードなピークが出現した。また、水を添加しない状態(CoQ10_100%aq)で 0.009\AA^{-1} 付近のショルダーが低 Q 領域に移動した。V.E 製剤については、製剤溶液の濃度を低下させていくと、散乱強度は低下するとともに、 $Q = 0.025 \text{\AA}^{-1}$ 付近のピークが消失し、 $Q = 0.043 \text{\AA}^{-1}$ 付近にピークが出現した。

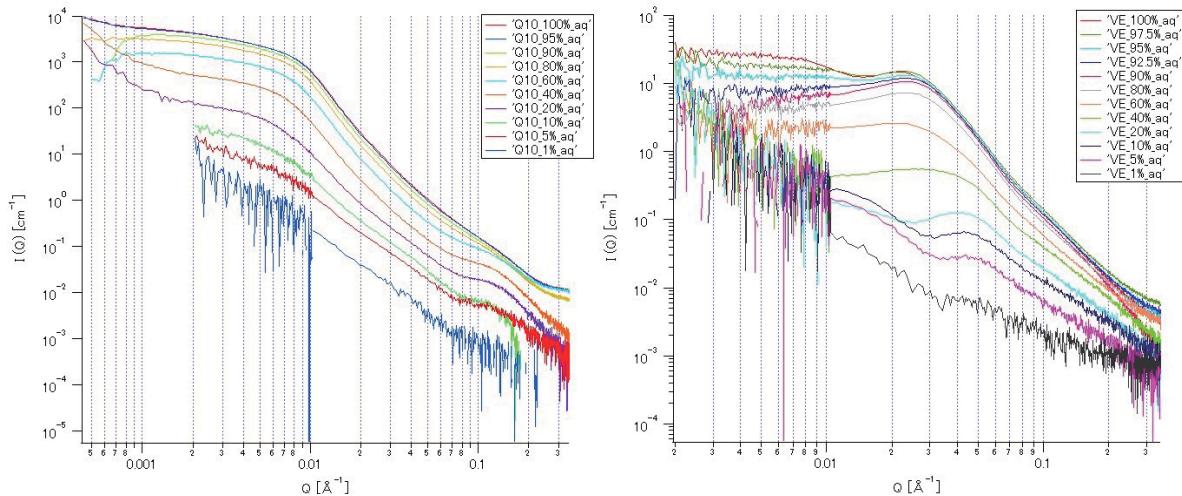


図 1. 各濃度の水溶液における製剤の SAXS プロファイル (左)CoQ10 製剤 (右)V.E 製剤

図 2 は乳化剤溶液に V.E の含有量を変えて作製した V.E 製剤の SAXS プロファイルである。V.E の含有量が上昇するにつれて、 $Q = 0.05 \text{\AA}^{-1}$ 付近に見られたショルダーが、順次低 Q 領域側にシフトした。これは、構造の内部に V.E が取り込まれて、会合体の構造が大きくなっているものと考えられる。

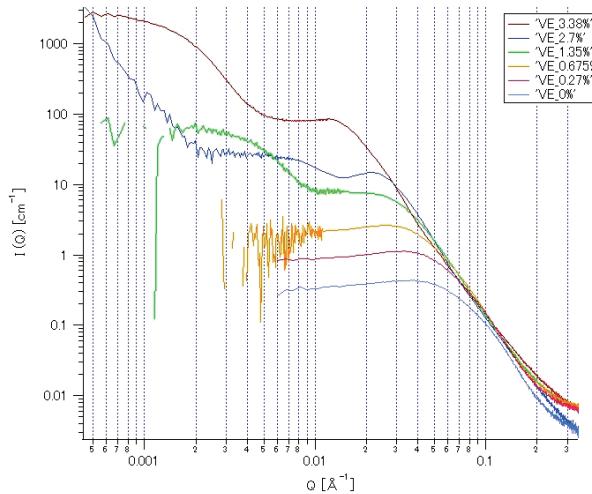


図 2. V.E の含有量が異なる製剤の SAXS プロファイル

今後の課題 :

CoQ10 製剤については会合体の形態は球状であると推察されるが、V.E 製剤については断定できていない。今後モデル解析などを行い、これまでの物性評価や SANS の結果などとも併せて解析し、会合体の構造を明らかにしていく予定である。