サイクロデキストリンと香味

サイクロデキストリンの有する包接作用は着香料の安定化、異臭味のマスキング、不溶物質の可溶化等に大きな効果を発揮するため、食品業界はじめ、医薬品、化粧品業界等広く利用されている。年間の全生産量も数100トンに達し、更に新たな用途の開発も期待されており、この辺の事情をも含め筆者に解説していただいた。

岡 田 実

1. はじめに

サイクロデキストリン（以下 CD と記す）はデンプンに CD 生成酵素を作用させることにより製造される可食性の環状オリゴ糖であり、環状構造の内部に各種の化合物を取り込んで包接複合体を形成するという特異な物性を有するため、近年その研究及び利用が急速に進み、食品、医薬品、化粧品その他工業分野等に利用されている。ここでは CD による保香、CD の味覚に及ぼす影響及びその消臭作用について述べる。

2. CD の構造と物性

CD はグルコース分子が α -1.4 グリコシド結合で環状に結合したオリゴ糖であり、グルコースが6個からなる α -CD、7個からなる β -CD、8個からなる γ -CD が一般に知られている。これらの CD のうちでは β -CD が最も大量に使用されているが、これは価格が安いこととその包接力が比較的強く、ゲストの適応範囲が広いことによるものである。CD の一般物性と構造は第1表及び第1図のようである。CD の構造は穴のあいたバケツにたとえられ、孔径の大きい開口部の外側にはグルコース分子の二級の水酸基が、反対側の開口部の外側には一級の水酸基が配位している。また穴の内部にはグルコース分子の水素原子が配位している。

3. CD の包接作用

包接化合物はホスト分子とこれに取り込まれるゲスト分子からなる一種の複合体である。ホスト分子である CD は前述のような構造をしているため、環状構造の内部は疎水性、外部は親水性となっている。このため疎水

性、非極性の化合物が内部に取り込まれやすく、安定な包接化合物を形成する。

包接化合物の安定性は主としてホスト-ゲスト分子間の立体的な適合性に依存し、その結合力としては Van der waals 力、水素結合、電荷移動力などが単独または協同して作用しているといわれている^{1,2)}。CD はこのように包接作用によってゲスト分子を取り込み、安定化するため分子カプセルとも呼ばれており、このような可食性の低分子化合物はあまり知られていない。

CD に包接されるゲスト分子としては疎水性の各種有

第1表 サイクロデキストリンの物性と構造

	α -CD	β -CD	γ -CD
ブドウ糖の数	6	7	8
分子量	973	1,135	1,297
溶解度 g/100ml H ₂ O	14.5	1.85	23.2
[α] _D ²⁰ H ₂ O	+150.5	+162.5	+177.4
内径 (Å)	4.7~5.3	6.0~6.5	7.5~8.3
高さ (Å)	7.9±0.1	7.9±0.1	7.93±0.1
外径 (Å)	14.6±0.4	15.4±0.4	17.5±0.4
空隙容積 (Å ³) (総空隙容積)	174	262	427
1 mol CD 中 (ml)	104	157	256
1 g CD 中 (ml)	0.10	0.14	0.20

第1図 β -CD の分子構造

Effect of cyclodextrins on flavour and taste

Minoru OKADA (Research Laboratory, Nihon Shokuhin Kako Co., Ltd.)

機化合物の他に希ガス、ハロゲン、若干の無機化合物等が知られている²⁾。

CD により包接化合物を調製する際には水の存在が必要であり、無水のアルコールまたはアセトン中で CD とゲスト化合物を混合しても包接されないが、水を加えると包接が起こる。CD 分子の空洞内には水分子が存在するが、疎水的な環境であるためエネルギー的には非常に不安定な状態にある。このようなところに疎水的な性質を有するゲスト分子が接近すると CD は水分子を放出し、ゲスト分子を取り込んでエネルギー的に安定な状態になる。これが包接化合物形成のメカニズムであると考えられている。

包接化合物はこれを乾燥すると安定で、ゲスト分子をほとんど放出しないが、水中では解離して平衡状態にあり、解離の程度はゲスト分子の有する固有の安定度定数に依存する。すなわち安定度定数の大きいゲスト分子ほど包接されやすく、解離の度合は低くなる。

水溶液中における包接平衡と包接化合物の安定度定数 (K_{mn}) はそれぞれ式 1), 2) で示される³⁾。

$$K_{mn} = \frac{(X)}{(a-mX)^n \cdot (b-nX)^n} \quad 2)$$

ここにおいて X は複合体のモル濃度、 a , b は CD 及びゲスト分子 G の総モル濃度、 m , n は複合体を構成する CD 及び G のモル数を示す。

包接平衡は発熱反応であるため、温度が低いほど平衡は包接物形成の方に移行し、包接物を形成しやすくなる。

4. CD による香りの保持

食品中には多くの香気成分が含有されており、また香りをひきたたせるため着香料を添加する場合が多い。これらの香気成分は揮発性であり、酸化されやすい等不安定であるため、CD によって包接することにより香りを保持し、安定化することができる。この場合使用方法としては香料を直接 CD によって包接して安定な香料製品を調製し、これを食品に使用する方法と、直接食品に CD を加えて食品中に含有される各種の香気成分を安定化させる方法とがある。

4-1 着香料の安定化

香料はほとんどが油性の液体であるが、使用しやすいように粉末化される場合が多い。方法としてはデキストリン等を賦型剤としてスプレードライ法により粉末化するか、乳糖、デキストリン等に吸着させて粉末化される。これらの粉末着香料は製造時や保存中に香気成分の

揮散、酸化、光分解等により効力が低下する。また粉末化しない液体香料の場合にも同様に製品の安定性が問題となることが多い。

このような香料の安定化に CD が有効であり、CD により香気成分を包接すると揮散、酸化、紫外線や可視光線による分解、香料分子間の反応等を防ぐことができるため安定な粉末香料が得られる。

CD による香料の包接と粉末化はスプレードライ法以外に CD と香料の混合物に適量の水を加えて混練した後乾燥する、混練法により容易に調製することができる。

β -CD による香気成分の安定化の例を第 2, 3, 4 図に示す。第 2 図は β -CD に包接されたベンズアルデヒドの酸化に対する安定化効果を示すものであり⁴⁾、ワールブルグ装置による酸素の取り込み量を測定したものである。この図より明らかなように β -CD で包接したベンズアルデヒドは酸化に対して著しく安定化されていることがわかる。

第 3 図はレモンオイルの酸化に対する安定化効果を示

第 2 図 ベンズアルデヒド及び β -CD 包接物の酸素の取り込み

第 3 図 レモンオイル及び β -CD 包接物の酸素の取り込み

第4図 バニリン及び β -CD 包接物の揮散

すものであり⁴⁾、下側の β -CD による包接物は未包接のレモンオイルに比較して酸素の取り込みが少なく、安定化されている。

第4図はバニリンの揮散に対する安定化の例であり⁵⁾、グルコースとの混合物は240日後には全て揮散しているが、 β -CD との包接物は80%以上残存しており、1,000日後においてもこれ以上の揮散は認められなかった。

また各種天然香料には多くの成分が含まれているが、これらは包接されてもその組成はほとんど変わらず、食品に使用され、口の中で解離して香りを感じるときも天然のものと同じような組成になることが、ガスクロマトグラフによる分析で確認されている⁵⁾。

溶媒を含有しない香料と CD との包接モル比は多くの場合 1:1 であると考えてよく、相互の分子量比から大略、ゲスト:ホストの重量比は 10:1 程度の場合が多い。第2表に β -CD 包接物中に含有される香料の含有率(%)を示す。この表からも明らかなように、希釈溶媒を含有しない香料を包接するときは香料に対して約10倍量の β -CD を使用すればよい。包接香料粉末の調製はこれに適量の水(CD に対し 0.5~1.0 倍)を加え2~3時間混練した後乾燥することによって得られる。

4-2 食品の保香

CD による食品の保管は本質的には香料の安定化と同じであるが、食品中には香料以外に多くの包接され得る非極性成分が含まれているため、包接現象は複雑となる。食品の保香の目的で CD が使用されるのは保存中や加熱処理等の工程による香りの低減や質の変化を防止することが主な目的である。

第2表 β -CD 包接物のフレーバー含有量

フレーバー物質	包接物のフレーバー含有量(%)	フレーバー物質	包接物のフレーバー含有量(%)
アニスオイル	9.00	レモンオイル	8.75
ベンズアルデヒド	8.70	マスタードオイル	10.92
キャラウェイオイル	10.50	オニオンオイル	10.20
キャロットオイル	8.82	オレンジオイル	9.20
セロリーオイル	10.00	ペパーミントオイル	9.70
シナモンオイル	8.76	バニリン	6.20
ガーリックオイル	10.20		

食品の保香で実際に最も多く CD が用いられているのは粉末紅茶、粉末茶、粉末ジュース等の粉末飲料である。これらの飲料を調製する際にはスプレードライ法が用いられるが、この際含有される天然または添加された香気成分が揮散することが多く、また得られた製品も保存中に香味が低下する場合が多い。そこで乾燥前に香気成分または着香料を CD によって包接することにより香味に富んだ安定な粉末飲料を調製することができる。

ロースト直後のコーヒー豆中には非常に多くの香味成分が含まれているが、これらの大部分は不安定で揮発しやすい。コーヒー香料の調製やインスタントコーヒー製品の製造工程中にこれらの香味成分が減少し、商品価値を低下させるため、香気成分を添加することが一般に行われている。コーヒー中に含まれる香味成分は第5図のように β -CD に包接されて安定化されるため、乾燥工程前に β -CD を使用するか、またはコーヒー香料の包接物を使用することにより安定で、風味のすぐれたインスタントコーヒーを調製することができる⁶⁾。

清酒中には多くの香気成分が含まれ、特に酢酸イソアミルやカプロン酸エチル等のエステル成分が重要であるが、これらの香気成分は揮散しやすいため、これらを安定化させれば香りが優れ、長期間安定な清酒を調製することができる。伊藤らは⁷⁾ CD による清酒中の香気成分の安定化について研究を行った結果、CD によるエステル成分の包接力は β -CD > α -CD > γ -CD の順で β -CD が最も包接安定化に優れていた。また β -CD によって酢酸イソアミルの方がカプロン酸エチルよりも安定化されやすく、 α -CD によってはその傾向が逆であるが、差は少ないことがわかった。またアルコール濃度の

第5図 天然及び合成コーヒー香料の β -CD による安定化 (60°C)

第3表 江戸布を浸漬した清酒の官能試験

評価区分	上立ち香	ふくみ香	総合評価
CD添加酒を良いとした数	7	7	7
対照を良いとした数	1	1	1

9名のパネルにより、2点嗜好試験法により行った。いずれも1%危険率で有意差あり。文献7)より引用。

影響がみられ、アルコール濃度が増大するにつれてエステルの保留効果は低減する傾向が認められた。従ってCDは低アルコール酒に対してより有効であると考えられている。

また清酒の製造工程中の器材による香氣成分の吸着に対するCDの効果を検討するために0.5%の β -CDを吟醸酒に添加したもの及び対照として20%の重量のサランの江戸布を添加し一昼夜置いたものを官能検査したところ、第3表のような結果となり、CDの添加が有効であることが示された⁷⁾。

その他食品の保香例としてはキャンディーやビスケット等の加工時の熱による着香料の揮散防止にCDが有効であり、またエクストルーダー処理によるスナック食品の調製時にも高熱により香味が低下しやすいが、CDを用いることにより香味の低下を防ぐことができる。

ポテトチップス等の表面には多くの香味成分がまぶしてあるが、オニオンオイル等の香料は保存中に次第に揮散し、香味が低減するが、CD包接香料を用いれば香味の安定した製品が得られる。

以上のように香りを有する食品はCDを用いることにより香味が安定化される場合が多いが、同時に食品自体から発散する香りが減少し、香りの感じられない食品となる点に注意する必要がある。しかしながら多くの食品は食前の香りはあまり重視されず、食中または食後に好ましい香りを有していればよいので、特に問題とはならないであろう。CDによって包接された食品中の香味成分は口中の水分と温度によってすみやかに解離するため、食べた場合に香りの量及び質が変ることとはほとんどない。

5. CDと味覚

食品中には多くの味覚に影響を及ぼす成分が含有されており、苦味等好ましくない味覚を有するものもある。

このような食品の味の改善にCDが有効であることが知られている。このメカニズムは食品中の苦味成分等がゲスト化合物となってホストであるCDとの間に包接化合物が形成されることによるものであると考えられている。

グレープフルーツ、夏ダイダイ等の苦味はナリンジンによるものといわれ、またオレンジ類の苦味はリモニン

第4表 β -CDによる夏ダイダイジュースの矯味

	β -サイクロデキストリン (%)	
	0.3	0.5
苦味	-0.50(*)	-0.63(**)
甘味	0.04	0.08
酸味	-0.13	0.00

数値は対照との強度の差を示す。パネル数24、数値が大きいく、味が強い。

*及び**はそれぞれ危険率0.05%及び0.01%で統計的に有意であることを示す。文献8)より引用。

によるものといわれている。これら柑橘類の苦味成分はジュース等の味覚に必要なではあるが、苦味が強過ぎる場合には何らかの方法でこれらの成分を低減する必要がある。酵素によって分解する方法や各種の樹脂によって吸着除去する方法が試みられている。 β -CDによっても柑橘類の苦味の低減が可能であり、0.5%の β -CDの添加によってナリンジンやリモニンの苦味が半減することが報告されている⁸⁾。第4表は夏ダイダイジュースの味覚に及ぼす β -CDの効果を示すものであり、0.3%及び0.5%の β -CDの添加ではいずれも苦味が顕著に低減したが、甘味や酸味にはほとんど影響を与えなかった。また苦味成分としてリモニンを含有するイヨカンのジュースの苦味についても同様に0.5%の β -CDの添加で苦味が大幅に低下することが報告されている。 β -CDはナリンジン及びリモニンと包接化合物を形成することが、これら成分の溶解度の増大及びNMRによる β -CDのH-3、H-5プロトンのケミカルシフトを検討することによって確認された⁸⁾。従ってこれらの苦味の低下は β -CDの包接効果によるものと推定される。

また米国ではグレープフルーツが大量に生産されるが、苦味がジュースへの利用の障害となっている。そこで β -CDをエピクロロヒドリンで架橋したビーズ状のポリマーを用いた苦味の除去が検討されており^{9,10)}、 β -CDポリマーを充填したカラムにグレープフルーツジュースを連続通液した結果、ナリンジン及びリモニンの含有量を約50%低下させるためには16 Bed Volumeの液量が処理可能であった。また β -CDポリマーは2%のNaOH溶液の洗浄によって再生可能であり、吸着能力を回復させることができる。バッチ処理の再生試験の結果では19回の再生処理後も苦味成分の吸着能力の低下はみられなかった。

CDによるその他の苦味低減の例としては霊芝¹¹⁾、薬用人参¹²⁾、各種動植物抽出エキス、医薬品、アミノ酸、ペプチド¹³⁾、プロピレングリコール¹⁴⁾等の例が知られている。

苦味成分は一般に疎水性物質に起因することが多く、例えばペプチドではチロシンやフェニルアラニン等

の芳香族アミノ酸をC末端に有するものに苦味を有する場合が多い。苦味はこれら苦味の原因となる疎水性原子団が味覚受容器と結合することによるものであるが、苦味成分がCDによって包接されていると結合が阻害されるために苦味が低減するものと考えられる。しかしながらCDによる包接は平衡反応であるため一部は解離しており、CDによる苦味の減少が完全ではなく半減程度の場合が多いのは溶液中での包接平衡に起因するものと思われる。

苦味以外の味、例えば甘味、塩から味、酸味等がほとんどCDの影響を受けないのはこれらの成分が多くの場合親水性であり、CDによって包接されないためである。

6. CD による消臭

CDは各種食品や医薬品の消臭にも有効であり、多くの例が知られている。紙数の関係でここではこれらについて詳細に述べることはできないが、例えばトリメチルアミン等のアミン臭の低減による水産、畜産製品の品質改善¹⁵⁾、脂肪族カルボニル化合物や揮発性の脂肪族アルコール等による大豆の青臭みの低減¹⁶⁾、カゼインまたはカゼインナトリウムのカゼイン臭の低減²¹⁾、防腐剤として使用されるエタールのエタノール臭の低減¹⁷⁾等が知られており、またその他の食品の消臭剤としては各種レトルト食品¹⁸⁾や缶煎茶の殺菌中に生成するレトルト臭の低減¹⁹⁾、米飯の古米臭の消臭²⁰⁾、小麦グルテン²²⁾等が報告されている。

近年、健康への関心の高まりと共に多くの健康食品が市販されているが、これらの製品には特異な臭気を有するものが多く、嗜好上問題となる場合がみられる。CDによる健康食品の消臭例としてはスッポン、マムシ、ハブ等の全乾燥粉末、エイコサペンタエン酸²³⁾や γ -リノレン酸等の不飽和脂肪酸、ニンニク²⁴⁾、タマネギ²⁵⁾、酵母²⁶⁾、家畜内臓等各種動植物エキス、レモングラスオイル²⁷⁾、牛骨粉²⁸⁾、ビタミンB²⁹⁾、花粉³⁰⁾、微生物菌体³¹⁾等が知られている。

水道水のうちでも湖沼等を水源とするものは藻やプランクトンによりカビ臭が感じられることが多い。このカビ臭の原因はジオスミンや2-メチルイソボルネオール等によるものといわれており、これらの臭気をCDによって包接させて低減させ、カルキ臭を α -アスコルビン酸ナトリウムで除くティーバック式の水道の脱臭剤が市販されている³²⁾。その他CDの脱臭効果を利用したものとしては口臭除去を目的としたチューインガムや口臭除去用錠剤、ドリンク製品等がある。

以上のようにCDの包接作用を利用した消臭への応

用が試みられ、実際に使用されているが、CDの消臭剤としての効果は直接悪臭の原因となるゲスト分子と液状、ペースト状等の状態で接触する過程を経て発揮される。すなわち製造工程中でCDを添加するか、またはCD溶液と混合することによって消臭効果が得られる。これはCDの消臭作用が水の存在下に包接化合物を形成することに基づくためである。

7. おわりに

以上述べたように、CDはその包接作用に基づく香味への影響によって食品用途を中心に利用が進展しており、この方面での応用の可能性、将来性は大きいものと期待される。しかしながらCDの効果については効果の大きい場合もあれば効果の少ない場合もあり、その理由は必ずしも十分にわかっている訳ではない。今後CDの各種用途への応用を更に進展させるためには、用途開発を進めて新しい応用例を増やすとともに、基礎的な研究についても一層の進展が必要であらう。

<日本食品化工(株)研究所>

文 献

- 1) 久下 喬, 竹尾健一: 澱粉科学, 21, 151 (1974)
- 2) 御船 昭, 島 淳之: 有機合成化学, 35, 116 (1977)
- 3) 上釜兼人, 平山文俊: 科学と工業, 59, 443 (1985)
- 4) J. SZEJTLI: *Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes*, Akademiai Kiado, Budapest, p. 251 (1982)
- 5) J. SZEJTLI et al: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 101, 27 (1978)
- 6) L. SZENTE, J. SZEJTLI: *J. of Food Science*, 51, 1024 (1986)
- 7) 伊藤 清, 蓮尾徹夫, 官野信之: 醸協, 83 (3), 201 (1988)
- 8) A. KONNO, M. MISAKI, J. TODA, T. WADA, K. YASUMATSU: *Agric. Biol. Chem.*, 46, 2203 (1982)
- 9) P. E. SHAW, C. W. WILSON: *J. Agric. Food Chem.*, 34, 837 (1986)
- 10) P. E. SHAW, C. W. WILSON: *J. Food Sci.*, 50, 1205 (1985)
- 11) 丸善化成(株): 特開, 昭 58-109424
- 12) 日東電気工業(株): 特開, 昭 63-71160
- 13) 帝人(株): 特開, 昭 56-12084
- 14) アサマ化成(株): 特開, 昭 55-71456
- 15) 長野県: 特開, 昭 55-77875
- 16) ハウス食品工業(株): 特開, 昭 51-148052
- 17) 日本化薬(株), 日本食品化工(株): 特開, 昭 58-138367
- 18) キッコーマン(株): 特開, 昭 60-75266
- 19) 衣笠 仁, 竹尾忠一: 農化, 63, 29 (1989)

- 20) 武田薬品工業(株)：特開，昭 56-127058
21) 三栄化学(株)：特開，昭 50-31052
22) 大日本製薬(株)：特開，昭 63-209550
23) 呉羽化学工業(株)：特開，昭 58-13541
24) 理研化学工業(株)：特開，昭 58-21620，203915，138345
25) 秋山錠剤(株)：特開，昭 54-28871
26) 東洋醸造(株)：特開，昭 55-156654

- 27) レモンガラスフード(株)：特開，昭 61-192263
28) (株)鹿光本社：特開，昭 55-44305
29) 武田薬品工業(株)：特開，昭 56-131349
30) (株)日本サンガリアベバリッジ：特開，昭 60-105461
31) ミヤリサン(株)：特開，昭 54-5092
32) 堀 倫：化学，43，18 (1988)

●執筆者紹介(順不同・敬称略)

岡田 実 <Minoru OKADA>

昭和12年7月8日生れ<勤務先とその所在地>日本食品化工(株)研究所，〒417 静岡県富士市田島30<略歴>昭和36年名古屋大学農学部農芸化学科卒，同年日本食品化工(株)入社，63年研究所長現在に至る<抱負>新規糖質の物性，機能の解明と高度利用，新しい用途の開拓に興味を抱いている<趣味>山歩き，囲碁。

新国 佐幸 <Sayuki NIKKUNI>

昭和25年10月4日生れ<勤務先とその所在地>農林水産省食品総合研究所，〒305 茨城県つくば市観音台 2-1-2<略歴>昭和48年東京農工大学農芸化学科卒，同年農林省食品総合研究所入所，62年同所微生物利用第1研究室長現在に至る<抱負>味噌の蛋白質について詳しく解明してみたい<趣味>野球，草花いじり，魚つり。

小玉 健吉 <Kenichi KODAMA>

大正2年1月25日生れ<勤務先とその所在地>小玉醸造(株)，〒018-15 秋田県南秋田郡飯田川町飯塚<略歴>昭和17年大阪大学工学部発酵工学科卒後終戦に至るまで陸軍燃料本部技術研究所に勤務，アセトンブタノール発酵の生産研究に従事，昭和20年小玉(名)に入社，34年工学博士の学位をうく，60年小玉醸造(株)常務取締役役に就任現在に至る<抱負>微生物遺伝子資源の一つとして広く自然界に棲息している野生酵母の分離検索をライフワークとしている<趣味>レスリング(第1回全日本社会人選手権大会実業団壮年組バンタム級優勝，国体出場3回)柔道4段，現在はチビッコレスラー(県スポーツ少年団に属する)たちに胸を借しコーチして楽しんでいる，

歌謡曲，民謡，ワルツ・フォークスソングなどのレコード鑑賞と歌唱。

若井 芳則 <Yoshinori WAKAI>

昭和27年12月23日生れ<勤務先とその所在地>黄桜酒造(株)，〒612 京都市伏見区横大路下三栖梶原町53<略歴>昭和51年京都大学農学部食品工学科卒，53年同大学院修士課程修了，同年黄桜酒造(株)入社，現在，同社取締役研究室長<抱負>清酒醸造に関与する微生物の機能の発揮に努めたい<趣味>読書，テニス，ジャズをきくこと。

柳内 敏靖 <Toshiyasu YANAGIUCHI>

昭和31年10月31日生れ<勤務先とその所在地>黄桜酒造(株)，〒612 京都市伏見区横大路下三栖梶原町53<略歴>昭和54年大阪大学工学部醸酵工学科卒，同年黄桜酒造(株)入社，現在に至る<抱負>清酒酵母の香気蓄積の機構に興味をもっている<趣味>読書。

光岡 知足 <Tomotari MITSUOKA>

昭和5年1月4日生れ<勤務先とその所在地>東京大学農学部獣医学科，〒113 東京都文京区弥生 1-1-1<略歴>昭和28年東京大学農学部獣医学科卒，33年同大学院博士課程修了，理化学研究所入所，45年理化学研究所主任研究員，57年東京大学農学部教授現在に至る<抱負>腸内フローラの意義について取組んでおり，腸内フローラの制御により健康長寿の方策が得られるよう願っている<趣味>音楽。