報 文

W/O 型乳化物を構成するモノグリセリドの結合脂肪酸が 香気成分の遊離に与える影響

塚越詩織, 松浦弘明, 塩田 誠*

雪印メグミルク株式会社 ミルクサイエンス研究所

Effects of Fatty Acids Bound to Monoglycerides in Water-in-Oil Type Emulsions on the Release of Aroma Compounds

Shiori Tsukagoshi, Hiroaki Matsuura and Makoto Shiota*

MEGMILK SNOW BRAND Co., Ltd. Milk Science Research Institute,
1-1-2 Minamidai, Kawagoe, Saitama 350-1165

To elucidate the mechanism of flavor release from water-in-oil (W/O) emulsions containing a semi-solid fat, we analyzed the release of aroma components using a model emulsion with 57 volatiles. This methodology utilized headspace solid-phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry and evaluation of water droplet distribution, solid fat contents, and interface elastic modulus. The ratio of release of unsaturated aldehydes and esters from an unsaturated monoglyceride emulsion to that from a saturated monoglyceride emulsion increased with the increasing value of $\log P_{ow}$. For volatile fatty acids, the rate was relatively lower and did not depend on the value of $\log P_{ow}$. Furthermore, the release of lactones from the unsaturated monoglyceride emulsion was greater than that from the saturated monoglyceride emulsion. We conclude that lactone release was influenced by the interaction of carbon chains between lactones and the monoglyceride emulsions. Additionally, the carbon chain of saturated fatty acids on the interface inhibited volatile fatty acid access to the interface as a result of steric hindrance. Finally, the release of alcohols and esters was assumed to be affected by a combination of these effects.

(Received Mar. 20, 2018; Accepted Jul. 12, 2018)

Keywords : W/O emulsion, aroma, flavor release, fatty acid, lactone, monoglyceride

キーワード : W/O 型乳化物, 香気, フレーバーリリース, 脂肪酸, ラクトン, モノグリセリド

おいしさに関与する食品からの香気成分の遊離は、食品の組織や成分の影響を受ける。香気物質の多くは脂溶性である。また、各種官能基を有することから、これまでに、タンパク質や多糖類などの食品成分との相互作用の存在が報告されている^{1)~3)}。食品中の油脂は香気成分の媒体となり、香気成分の遊離挙動に影響を与えることで、風味の強さや質、持続性に関与する^{4)~6)}。その中でも、油相と水相が共存する乳化物では、油水界面の影響も受ける⁷⁾⁸⁾。香気物質はそれぞれの有する親水性度や蒸気圧の特性に応じて、水相、油相、気相へ分配され、口中での咀嚼時にマトリクスから遊離することで、ヒトが風味として認識する。咀嚼時を想定したモデル評価系を用いたジアセチルや酪酸、 δ -デカラクトンなど特定の香気成分の分配挙動に関する研究など、香気成分の遊離に関する報告は多数存在するが^{9)~16)}、官能基や鎖長が香気の遊離挙動に与える体系的な整理は十分ではない。

モノグリセリド、レシチン、シヨ糖脂肪酸エステルを代表とする食品用乳化剤は、製品毎に求められる機能性や工程適性などを考慮して選定される。一方で、乳化剤の特性は香気成分の遊離挙動にも影響することが知られている。例えば、Calligaris らは、乳化剤であるモノグリセリドが、O/W 型乳化物中の油滴の周りに自己集合し、界面に層構造を形成すると報告している¹⁷⁾。また、Mao らは、界面に存在するモノグリセリドは結晶化することで、油-水間における香気成分の分配速度を遅延させ、乳化物からの香気成分の遊離量を減少させると報告しており、さらに、親油性の高い香気成分ほど、結晶化モノグリセリドと強く相互作用すると述べている¹⁸⁾¹⁹⁾。しかしながら、W/O 型エマルションにおける香気成分の遊離に関する研究例は少なく、特定の香気物質の遊離と風味の知覚との関連性の報告など、限られている²⁰⁾。

また、乳化剤に結合する脂肪酸の不飽和度は、乳化物の

性質に様々な影響を与える。例えば、結合脂肪酸の不飽和度の低いシヨ糖脂肪酸エステル添加により、乳化物の結晶化温度が上昇し、結晶が微細化することが知られている²¹⁾。また、Ishizuka らは、シヨ糖脂肪酸エステルが含有する脂肪酸の不飽和度が高くなることにより、O/W 乳化が不安定化すると報告している^{22/23)}。しかしながら、乳化剤の不飽和度が、香氣成分の遊離に与える影響についての報告は無い。

本研究は、W/O 乳化物を構成するモノグリセリドの構造が、香氣物質の遊離する度合いに与える影響を評価し、発現に関わる因子を解析することを目的とする。不飽和度が異なるモノグリセリドを用いた W/O 型エマルジョンを調製し、ヘッドスペース-SPME-GC/MS による香氣成分分析により、各マトリクスからの香氣成分の遊離量を比較した。そして、香氣物質の疎水性度の指標である $\text{Log}P$ (水-オクタノール分配係数) 依存性、水滴分散分布、固体脂含量、界面粘弾性の結果を合わせて、香氣物質の官能基や鎖長が乳化物からの遊離に与える機構について推定を行った。

実 験 方 法

1. 試料および調製方法

(1) 試料

油脂として、大豆硬化油 (融点 30℃, 以下, 硬化油) (日清オイロ製), 精製パーム油 (以下, パーム油) (不二製油製), 水はイオン交換水を用いた。各油脂の脂肪酸組成を Table 1 に示した。乳化剤は、飽和系蒸留モノグリセリド (S-MAG), 不飽和系蒸留モノグリセリド (U-MAG) (共に理研ビタミン製) を用いた。S-MAG, U-MAG の脂肪酸組成を Table 2 に示した。香氣成分を混合して調製したフレーバーミックスには、高純度試薬を用いた。フレーバーミックスの濃度は、油脂由来の香氣成分濃度に対して過剰量に設定した。1-Butanol, 1-Decanol, 2-Pentanol, 2-Hexanol, 2-Heptanol, 2-Octanol, Acetaldehyde, 2-Propenal, 2-Butenal, 2-Decenal, 2-Octanone, γ -Nonalactone, δ -Decalactone, δ -Undecalactone, は東京化成工業社製, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol, 2-Butanol, Propanal, Butanal, Pentanal, Hexanal, Heptanal, Octanal, Nonanal, Decanal, (*E*)-2-Pentenal, (*Z*)-4-Heptenal, (*Z*)-2-Octenal, (*E*)-2-Nonenal, 2-Butanone, 2-Hexanone, 2-Nonanone, Ethyl acetate, Ethyl butyrate, 2-Undecanone, δ -Octalactone, δ -Nonalactone, γ -Decalactone, γ -Undecalactone, δ -Dodecalactone, Propanoic acid, Butanoic acid, Hexanoic acid は和光純薬工業社製, 2-Nonanol, 2-Decanol, 2-Pentanone, 2-Heptanone, 2-Decanone, Ethyl hexanoate, Methyl hexanoate, Methyl octanoate はシグマ・アルドリッチ社製, δ -Hexalactone, γ -Hexalactone, γ -Octalactone はアルファ・エイサー社製を用いた。Decanal は純度 85% 以

Table 1 Fatty acid composition of oil used in this study

Fatty acid	Palm oil	Hydrogenated oil
	%	
C8 : 0	0.0	0.1
C10 : 0	0.0	0.0
C12 : 0	0.2	0.5
C14 : 0	1.0	0.3
C16 : 0	43.3	11.9
C16 : 1t	0.0	0.0
C16 : 1c	0.2	0.1
C18 : 0	4.5	7.0
C18 : 1t	0.1	39.9
C18 : 1c	39.6	33.7
C18 : 2t	0.6	3.3
C18 : 2c	9.5	1.9
C18 : 3	0.4	0.4
C20 : 0	0.2	0.1
C20 : 1	0.1	0.1
C22 : 0	0.1	0.4
others	0.2	0.3
Total	100.0	100.0

Table 2 Fatty acid composition of monoglycerides used in this study

Fatty acid	S-MAG	U-MAG
	%	
C10 : 0	0.0	0.0
C12 : 0	0.3	0.0
C14 : 0	1.1	0.0
C16 : 0	43.6	5.8
C18 : 0	53.8	3.5
C18 : 1	0.0	69.5
C18 : 2	0.0	16.5
C18 : 3	0.0	4.6
C20 : 0	0.5	0.0
C20 : 1	0.0	0.0
C22 : 0	0.1	0.0
others	0.1	0.0
Total	100.0	100.0

上、それ以外の試薬は純度 95% 以上のものを使用した。各成分の水-オクタノール分配係数 ($\text{Log}P$) を Table 3 に示した。無印の $\text{Log}P$ 値は印藤ら²⁴⁾ より、※の $\text{Log}P$ 値は molinspiration²⁵⁾ より引用した。

(2) 試料調製方法

全ての香氣成分高純度試薬を 100 μl ずつ 10 ml メスフラスコに秤量し、エタノールで希釈して、各香氣成分濃度が 1% (v/v) のフレーバーミックスを調製した。非乳化試料については、80℃に加温して完全に溶解させた油脂 40 g と乳化剤 0.2 g を混合し、75℃のオーブンで 30 分間加熱して、乳化剤を油脂に溶解させた後 40℃まで冷却した。油

Table 3 Log P of aroma component used in this study

Compounds	Log P	Compounds	Log P
Saturated aldehydes		1st Alcohols	
Acetaldehyde	-0.34	1-Butanol	0.88
Propanal	0.59	1-Pentanol	1.51
Butanal	0.88	1-Hexanol	2.03
Pentanal	1.31	1-Heptanol	2.62
Hexanal	1.78	1-Octanol	3.00
Heptanal	2.29	1-Nonanol	3.77
Octanal	2.78	1-Decanol	4.57
Nonanal [*]	3.27	2nd Alcohols	
Decanal	3.76	2-Butanol	0.61
Unsaturated aldehydes		2-Pentanol	1.19
2-Propenal [*]	0.78	2-Hexanol	1.76
2-Butenal [*]	1.03	2-Heptanol	2.31
(<i>E</i>)-2-Pentenal [*]	1.53	2-Octanol	2.90
(<i>Z</i>)-4-Heptenal [*]	2.33	2-Nonanol	3.22
(<i>Z</i>)-2-Octenal [*]	3.34	2-Decanol [*]	3.74
(<i>E</i>)-2-Nonenal [*]	3.84	γ -Lactones	
2-Decenal [*]	4.35	γ -Hexalactone [*]	0.04
Ketones		γ -Octalacetone [*]	1.11
2-Butanone	0.29	γ -Nonalactone [*]	1.61
2-Pentanone	0.91	γ -Decalactone [*]	2.12
2-Hexanone	1.38	γ -Undecalactone [*]	2.62
2-Heptanone	1.98	δ -Lactones	
2-Octanone	2.37	δ -Hexalactone [*]	1.14
2-Nonanone	3.14	δ -Octalactone [*]	2.20
2-Decanone	3.73	δ -Nonalactone [*]	2.70
2-Undecanone	4.09	δ -Decalactone [*]	3.21
Esters		δ -Undecalactone [*]	3.71
Ethyl acetate	0.73	δ -Dodecalactone [*]	4.22
Ethyl butyrate	1.85	Fatty acids	
Methyl hexanoate	2.34	Propanoic acid	0.33
Ethyl hexanoate	2.83	Butanoic acid	0.79
Methyl octanoate	3.32	Hexanoic acid	1.92

無印の Log P 値は印藤ら²⁴⁾より、※の Log P 値は molinspiration²⁵⁾より引用した。

脂にフレーバーミックスを 40 μ l 添加し、S25 N-8G のシャフトを設置したウルトラディスペルサー（イカ社製）を用いて、8000 rpm で 30 秒間攪拌した後、4 ml ずつ 20 ml スクリュールバイアル瓶（アジレントテクノロジー社製）に分注した。分注後、試料を氷水で 10 分間冷却し、その後、GC 分析を行うまで 10℃で保持した。W/O 型乳化試料に

ついては、80℃に加温して完全に溶解させた油脂 30 g と乳化剤 0.2 g を混合し、75℃のオープンで 30 分間加熱して、乳化剤を油脂に溶解させた後、40℃まで冷却した。油脂混合物にフレーバーミックスを 40 μ l 添加し、S25 N-8G のシャフトを設置したウルトラディスペルサーを用いて、8000 rpm で 30 秒間攪拌した後、イオン交換水 10 g を添加し、再度 8000 rpm のウルトラディスペルサーで 2 分間攪拌することで、W/O 乳化物を調製した。乳化物を 4 ml ずつ 20 ml のバイアル瓶に分注した後、氷水で 10 分間冷却し、その後、GC 分析を行うまで 10℃で静置した。水滴径測定試料、および SFC 測定試料については、フレーバーミックスを添加しない以外は、上述の方法により調製した。界面粘弾性測定試料については、80℃に加温して完全に溶解させた油脂 60 g と乳化剤 0.4 g を混合したものを油相部とした。75℃のオープンで 30 分間加熱して、乳化剤を油脂に溶解させた後、油脂を 37℃に調温して測定セルに導入した。水相部には、37℃のイオン交換水を用いた。

2. GC/MS 分析

香気成分分析にはガスクロマトグラフ GC 7890 A（アジレントテクノロジー社製）、検出器は質量検出器（MS）、カラムは InertCap Pure-WAX（30 m $\times$ 0.25 mm i.d. $\times$ 0.25 μ m, ジェールサイエンス社製）を用いた。オープン温度は初期温度 37℃にて 5 分間保持後、3℃/分で昇温し、230℃にて 10 分間保持した。キャリアガスにはヘリウムを用い、測定モードはコンスタントプレッシャー、圧力 285 kPa、流量 0.9 ml/min、線速度 30 cm/sec とした。注入口温度 250℃、注入口圧力 250 kPa、トータルフロー 53.1 ml/min、スプリットレスにて成分の導入を行った。MS 検出器の温度は 250℃、SPME ファイバーは、C3 の短鎖から C20 の長鎖までの揮発性化合物の捕集に適している DVB/CAR/PDMS（10 mm, スペルコ社製）を選択した。オートサンプラー Combi PAL（AMR 社製）の分析条件は、サンプルの事前加熱時間 15 分、サンプル加熱温度 37℃、サンプル吸着時間 30 分、加熱脱着時間 10 分とした。測定は、 $n=6$ で実施した。トータルイオンピークの分離が完全でなかった以下の化合物については、特定のイオンを選択して、定量を行った。（*E*）-2-Pentenal $m/z=83$ 、（*Z*）-4-Heptenal $m/z=68$ 、（*E*）-2-Nonenal $m/z=70$ 、Ethyl acetate $m/z=61$ 、Ethyl butyrate $m/z=71$ 、Methyl hexanoate $m/z=74$ 、Butanoic acid $m/z=60$ 。その他の化合物については、トータルイオンにより定量を行った。

3. 水滴径測定

水滴径測定装置には、共焦点レーザー走査型顕微鏡 FLUOVIEW FV1000-D（オリンパス社製）を用いた。測定に用いた試料は、GC/MS 分析用試料と同様に調製し、氷水で固化させた後、5℃で十分に固化させて、カミソリを用いた切削時に変形がないことを確認したのを用いた。ガラスボトムディッシュ（D110300、松浪ガラス社製）

上にBODIPY-D3825 (1 mM, 脂肪酸染色用) を10 μ l 滴下後, 5℃で冷却した剃刀を用いて, 約3×3×1 mmに切り出した試料を, ピンセットを用いて試薬の上に載せ, 共焦点レーザー走査型顕微鏡を用いて水滴径の観察を行った. 1試料につき, 代表的な水滴分布を示す画像を9箇所撮影し, 解析ソフト (A像くん, 旭化成エンジニアリング社製) を用いて平均直径を算出した.

4. SFC 測定

SFC 測定装置として, minispec mq20 (ブルカー・バイオスピン社製) を用いた. SFC 測定温度は37℃とした. 調製した測定試料を37℃の恒温槽に入れ, 加温を開始した時間から5分ごとに30分までSFC 測定を行った. 測定は $n=6$ で実施した.

5. 界面粘弾性測定

界面粘弾性測定装置として, tracker DSA-100R (三洋テクノス社製) を用いた. 測定温度は37℃とした. 油脂試料中に, 500 μ l シリンジを用いてイオン交換水の水滴を作成し, 界面粘弾性を測定した.

6. 統計解析

GC/MSにて測定したピーク面積値を遊離量とした. また, それぞれの香気成分の遊離量について両側検定を行った. 得られた平均の差の検定は, Microsoft Excel を用いて Student t-test により行った. SFC, および水滴径における平均の差の検定は, Microsoft Excel を用いて Tukey-Kramer method により行った.

実験結果

1. 乳化剤の飽和度が香気成分の遊離に与える影響

(1) GC/MS 分析結果

乳化剤として, 飽和モノグリセリドである S-MAG, または不飽和モノグリセリドである U-MAG を用い, 乳化物からの香気成分の遊離量の違いを評価した. 油脂にはパーム油を用い, S-MAG, もしくは U-MAG を添加した W/O 型乳化試料をそれぞれ調製し, ヘッドスペース SPME-GC/MS にて分析した. GC クロマトグラムの面積値を香気成分の遊離量とし, Table 4 に示した. ※の成分については, トータルイオンでのピークの分離が完全でなかったため, 各成分が有する特定のイオンを選択して, 定量を行った. その他の成分は, トータルイオンにより定量を行った. 続いて, 香気成分結果から算出した, U-MAG 使用乳化物からの遊離量/S-MAG 使用乳化物からの遊離量, の値を Fig. 1 に示す. 縦軸の値が1より大きいものは, U-MAG からの遊離量が多い香気成分であり, 1より小さいものは, S-MAG からの遊離量が多い香気成分であることを表す. 不飽和アルデヒドの 2-Propenal, 脂肪酸の Hexanoic acid は, S-MAG 使用乳化物からの遊離量が U-MAG 使用乳化物からの遊離量よりも多かった. また脂肪酸の Propanoic acid, Butanoic acid は, S-MAG 使用乳化物からの遊離量が

Table 4 Amount of flavor component expressed from W/O emulsion of palm oil composed of different monoglycerides

	Compounds	S-MAG Area ($\times 10^6$)	U-MAG Area ($\times 10^6$)
Unsaturated Aldehydes	2-Propenal	3.2 $\pm$ 0.32	2.3 $\pm$ 0.42
	2-Butenal	52 $\pm$ 5.2	49 $\pm$ 6.0
	(E)-2-Pentenal [※]	4.9 $\pm$ 0.37	5.4 $\pm$ 0.51
	(Z)-4-Heptenal [※]	2.2 $\pm$ 0.21	2.4 $\pm$ 0.22
	(Z)-2-Octenal	18 $\pm$ 1.1	19 $\pm$ 2.8
	(E)-2-Nonenal [※]	2.8 $\pm$ 0.21	3.1 $\pm$ 0.40
	2-Decenal	3.0 $\pm$ 0.40	3.6 $\pm$ 0.72
Esters	Ethyl acetate [※]	7.4 $\pm$ 0.38	6.7 $\pm$ 1.0
	Ethyl butyrate [※]	20 $\pm$ 1.1	22 $\pm$ 4.1
	Methyl hexanoate [※]	40 $\pm$ 2.6	43 $\pm$ 3.6
	Ethyl hexanoate	7.2 $\pm$ 0.73	8.5 $\pm$ 0.75
	Methyl octanoate	4.5 $\pm$ 1.3	7.0 $\pm$ 0.76
γ -Lactones	γ -Hexalactone	12 $\pm$ 1.1	17 $\pm$ 2.7
	γ -Octalactone	4.2 $\pm$ 0.54	5.6 $\pm$ 0.80
	γ -Nonalactone	1.5 $\pm$ 0.24	1.9 $\pm$ 0.24
	γ -Decalactone	0.42 $\pm$ 0.083	0.46 $\pm$ 0.076
	γ -Undecalactone	0.15 $\pm$ 0.034	0.16 $\pm$ 0.026
Fatty acids	Propanoic acid	1.6 $\pm$ 0.15	0.96 $\pm$ 0.062
	Butanoic acid [※]	2.6 $\pm$ 1.1	2.2 $\pm$ 1.6
	Hexanoic acid	1.6 $\pm$ 0.67	0.67 $\pm$ 0.15

※の成分は, トータルイオンピークの分離が完全でなかったため, 以下に示す特定のイオンを選択して, 定量を行った. (E)-2-Pentenal $m/z=83$, (Z)-4-Heptenal $m/z=68$, (E)-2-Nonenal $m/z=70$, Ethyl acetate $m/z=61$, Ethyl butyrate $m/z=71$, Methyl hexanoate $m/z=74$, Butanoic acid $m/z=60$. その他の化合物については, トータルイオンにより定量を行った.

U-MAG 使用乳化物からの遊離量よりも多い傾向にあった. 一方, 不飽和アルデヒドの (Z)-4-Heptenal, (Z)-2-Octenal, (E)-2-Nonenal, エステルの Methyl hexanoate, Methyl octanoate, ラクトンの γ -Hexalactone, γ -Octalactone, γ -Nonalactone は U-MAG 使用乳化物からの遊離量が S-MAG 使用乳化物からの遊離量よりも多かった. また, 不飽和アルデヒドの 2-Decenal, エステルの Ethyl hexanoate は, U-MAG 使用乳化物からの遊離量が S-MAG 使用乳化物からの遊離量よりも多い傾向にあった.

(2) 香気成分遊離量と LogP の関係

GC/MS の分析結果を用いて, 縦軸を各香気成分の疎水性度を示す指標である, 水-オクタノール分配係数 (LogP)²⁴⁾²⁵⁾ の値とし, 横軸を, U-MAG 使用乳化物からの遊離量/S-MAG 使用乳化物からの遊離量, としたグラフを Fig. 2 に示す. この図は, 横軸の数値が1より大きい場合, S-MAG よりも U-MAG 使用乳化物からの遊離量が多いことを表す. 不飽和アルデヒド (Fig. 2-A) やエステル (Fig. 2-B) は, LogP の値が大きいほど, U-MAG 使用乳化物からの遊離量が S-MAG 使用乳化物からの遊離量よりも多い

Fig. 1 Effect of saturation of fatty acids bind to monoglycerides on the release from palm based W/O type emulsion

*, Significant at $p < 0.05$.

A, Unsaturated aldehydes; B, Esters; C, γ -Lactones; D, Fatty acids.

傾向を示した。ラクトン (Fig. 2-C) の遊離量は全て、U-MAG/S-MAG の値が 1 以上であり、U-MAG 使用乳化物からの遊離量が S-MAG 使用乳化物からの遊離量よりも多かった。また、LogP の値が大きいほど、U-MAG 使用乳化物からの遊離量/S-MAG 使用乳化物からの遊離量、の値が小さくなる傾向を示した。一方、脂肪酸 (Fig. 2-D) の遊離量は全て、U-MAG/S-MAG の値が 1 以下であり、U-MAG 使用乳化物からの遊離量が S-MAG 使用乳化物からの遊離量よりも少なかった。また、脂肪酸の遊離挙動については、LogP 依存性は認められなかった。

2. 油脂の種類が香気成分の遊離に与える影響

固体脂の種類の違いが、香気成分の遊離量に与える影響を調べることを目的に、油脂にパーム油と硬化油を用いたときの香気成分の遊離量の比較を行った。乳化剤には S-MAG を用いて W/O 型乳化試料をそれぞれ調製し、SPME-GC/MS を用いて分析した。GC クロマトグラムの面積値を香気成分の遊離量とし、Table 5 に示した。※の

成分については、成分毎に選択した特定のイオンで定量を行った。その他の成分は、トータルイオンの値で定量を行った。続いて、各香気成分の面積値を用いた、硬化油使用時の遊離量/パーム油使用時の遊離量、の値を Fig. 3 に示す。縦軸の値が 1 より大きいものは、硬化油からの遊離量が多い香気成分であり、1 より小さいものは、パーム油からの遊離量が多い香気成分であることを表す。エステル Methyl hexanoate はパーム油からの遊離量が硬化油からの遊離量よりも多かった。また、不飽和アルデヒドの (Z)-4-Heptenal、エステルの Ethyl hexanoate、脂肪酸の Propanoic acid、Butanoic acid、Hexanoic acid は、パーム油からの遊離量が硬化油からの遊離量よりも多い傾向にあった。一方、不飽和アルデヒドの 2-Propenal、(Z)-2-Octenal、(E)-2-Nonenal、エステルの Ethyl acetate、Methyl octanoate は、硬化油からの遊離量がパーム油からの遊離量よりも多かった。また、不飽和アルデヒドの 2-Butenal、2-Decenal、ラクトンの γ -Undecalactone は、硬化油からの

Fig. 2 LogP dependence on the release of aroma compounds

A, Unsaturated aldehydes; B, Esters; C, γ -Lactones; D, Fatty acids.

遊離量がパーム油からの遊離量よりも多い傾向にあった。以上の結果を基に、硬化油使用時の遊離量/パーム油使用時の遊離量、の LogP 依存性を調べたが、不飽和アルデヒド、エステル、ラクトンについては、遊離量の LogP 依存性に差は無かった。また、脂肪酸の Propanoic acid, Butanoic acid, Hexanoic acid の遊離量は全て、LogP の値に関わらず、硬化油使用時の遊離量/パーム油使用時の遊離量、が 1 以下であり、硬化油からの遊離量よりも、パーム油からの遊離量が多かった。また、遊離量に LogP 依存性は無かった (結果略)。

3. 水滴径測定結果

パーム油に S-MAG を添加した試料 ① (以下、パーム油-S-MAG)、パーム油に U-MAG を添加した試料 ② (以下、パーム油-U-MAG)、硬化油に S-MAG を添加した試料 ③ (以下、硬化油-S-MAG) について、各試料の水滴径のヒストグラムを Fig. 4 に示す。直径が小さい 1.5~3.0 μm の水滴については、パーム油-S-MAG とパーム油-U-MAG より

も硬化油-S-MAG の方が多かった。一方、直径が 3.5 μm 以上の水滴については、硬化油-S-MAG よりもパーム油を使用した 2 試料の方が多かった。パーム油-S-MAG とパーム油-U-MAG 水滴径の分布は類似しており、硬化油-S-MAG と比較して直径 3.0 μm 未満の水滴径が少なく、直径 3.5 μm 以上の水滴が多い傾向があった。以上の結果より、硬化油-S-MAG の水滴は、パーム油を使用した 2 試料よりも小さく、本研究で使用した乳化物の水滴の大きさは、乳化剤の不飽和度よりも油脂の種類の影響を受けたことが分かった。この理由については、以下のように考えている。パーム油と硬化油の DSC を測定した結果、40 $^{\circ}\text{C}$ から 0 $^{\circ}\text{C}$ までの冷却においては、硬化油の結晶化が早い段階で生じ、結晶量が多いことを確認している (結果略)。冷却過程において、結晶量が多いミックスには、強いせん断がかかりやすくなり、油中の分散水滴が小さくなることが経験的に知られている²⁶⁾。これにより、硬化油を用いた乳化ミックスは、水滴が細かい乳化物になったものと考えられ

Table 5 Amount of flavor component expressed from W/O emulsion composed of different oils

	Compounds	Hydrogenated oil Area ($\times 10^6$)	Palm oil Area ($\times 10^6$)
Unsaturated Aldehydes	2-Propenal	4.7 $\pm$ 0.38	3.2 $\pm$ 0.32
	2-Butenal	61 $\pm$ 9.6	52 $\pm$ 5.2
	(E)-2-Pentenal [※]	5.2 $\pm$ 0.17	4.9 $\pm$ 0.37
	(Z)-4-Heptenal [※]	2.0 $\pm$ 0.056	2.2 $\pm$ 0.021
	(Z)-2-Octenal	21 $\pm$ 7.5	18 $\pm$ 1.1
	(E)-2-Nonenal [※]	3.4 $\pm$ 0.16	2.8 $\pm$ 0.21
	2-Decenal	3.5 $\pm$ 0.62	3.0 $\pm$ 0.40
Esters	Ethyl acetate [※]	8.7 $\pm$ 0.65	7.4 $\pm$ 0.38
	Ethyl butyrate [※]	21 $\pm$ 0.84	20 $\pm$ 1.1
	Methyl hexanoate [※]	37 $\pm$ 1.1	40 $\pm$ 2.6
	Ethyl hexanoate	6.4 $\pm$ 2.5	7.2 $\pm$ 7.3
	Methyl octanoate	6.8 $\pm$ 0.41	4.5 $\pm$ 1.9
γ -Lactones	γ -Hexalactone	12 $\pm$ 0.064	12 $\pm$ 1.1
	γ -Octalactone	4.3 $\pm$ 0.48	4.2 $\pm$ 0.54
	γ -Nonalactone	1.5 $\pm$ 0.22	1.5 $\pm$ 0.24
	γ -Decalactone	0.41 $\pm$ 0.086	0.42 $\pm$ 0.083
	γ -Undecalactone	0.19 $\pm$ 0.048	0.15 $\pm$ 0.034
Fatty acids	Propanoic acid	1.4 $\pm$ 0.28	1.6 $\pm$ 0.15
	Butanoic acid [※]	1.6 $\pm$ 0.59	2.6 $\pm$ 1.1
	Hexanoic acid	1.2 $\pm$ 0.16	1.6 $\pm$ 0.67

※の成分は、トータルイオンピークの分離が完全でなかったため、以下に示す特定のイオンを選択して、定量を行った。(E)-2-Pentenal $m/z=83$, (Z)-4-Heptenal $m/z=68$, (E)-2-Nonenal $m/z=70$, Ethyl acetate $m/z=61$, Ethyl butyrate $m/z=71$, Methyl hexanoate $m/z=74$, Butanoic acid $m/z=60$. その他の化合物については、トータルイオンにより定量を行った。

た。

4. SFC 測定結果

37℃における SFC の測定結果を Fig. 5 に示す。測定開始直後における SFC は、パーム油-S-MAG では 36.0%, パーム油-U-MAG では 36.8%, 硬化油-S-MAG では 39.0% であった。いずれのサンプルも、測定開始 5 分後までに SFC が低下し、その後 30 分後まで一定であった。30 分後の SFC は、パーム油-S-MAG が 3.4%, パーム油-U-MAG が 3.0%, 硬化油-S-MAG が 0.1% であった。また、パーム油-S-MAG とパーム油-U-MAG の SFC に差はなく、硬化油-S-MAG の SFC は、パーム油-S-MAG とパーム油-U-MAG と比較して有意に低かった。以上の結果より、SFC は乳化剤の不飽和度の違いよりも、油脂の種類に影響を受けたことが分かった。

5. 界面粘弾性測定結果

界面粘弾性の測定結果を Fig. 6 に示す。37℃において、パーム油-S-MAG の弾性率が最も高く、硬化油-S-MAG, パーム油-U-MAG の順に低い値を示した。パーム油-S-MAG と硬化油-S-MAG は、時間経過とともに、弾性率の値が低下した。一方、パーム油-U-MAG の弾性率は、S-MAG を使用した 2 水準より低かった。すなわち、不飽和

モノグリセリドを使用する水準は、弾性率が他の 2 水準より小さいことがわかった。

6. 水滴の存在状態の違いが香気成分の遊離に与える影響

(1) GC/MS 分析結果

乳化物における水滴の存在が香気成分の遊離に与える影響を調べるために、油脂にパーム油、乳化剤として S-MAG を用いて、非乳化試料と W/O 型乳化試料からの香気成分の遊離量の違いについて比較を行った。GC クロマトグラムの面積値を香気成分の遊離量とし、Table 6 に示した。続いて、各香気成分の面積値を用いた、W/O 型乳化試料からの遊離量/非乳化試料からの遊離量、の値を Fig. 7 に示す。縦軸の値が 1 より大きいものは、乳化試料からの遊離量が多い香気成分であり、1 より小さいものは、非乳化試料からの遊離量が多い香気成分であることを表す。不飽和アルデヒドの 2-Propenal, 脂肪酸の Propanoic acid, Butanoic acid は、非乳化試料からの遊離量が、乳化試料からの遊離量よりも多かった。また、不飽和アルデヒドの 2-Butenal, (Z)-4-Heptenal, ラクトンの γ -Undecalactone は非乳化試料からの遊離量が乳化試料からの遊離量よりも多い傾向にあった。一方、不飽和アルデヒドの (E)-2-Pentenal, (Z)-2-Octenal, (E)-2-Nonenal, 2-Decenal, エステルの Methyl

Fig. 3 Effect of differ in oils on the release of aroma compounds from W/O type emulsion

*, Significant at $p < 0.05$.

A, Unsaturated aldehydes; B, Esters; C, γ -Lactones; D, Fatty acids.

Fig. 4 Dispersibility of water droplets in W/O type emulsions used in this study

Fig. 5 Solid fat content of W/O type emulsions used in this study

*, significant at $p < 0.05$.

Fig. 6 Elastic behavior of interfacial surface using monoglycerides in this study

Table 6 Amount of flavor component expressed from W/O emulsion and bulk

Compounds		Emulsion Area ($\times 10^6$)	Oil Area ($\times 10^6$)
Unsaturated Aldehydes	2-Propenal	3.2 ± 0.32	5.0 ± 0.51
	2-Butenal	52 ± 5.2	55 ± 4.6
	(E)-2-Pentenal [※]	4.9 ± 0.37	4.2 ± 0.46
	(Z)-4-Heptenal [※]	2.2 ± 0.21	3.0 ± 1.8
	(Z)-2-Octenal	18 ± 1.1	14 ± 0.89
	(E)-2-Nonenal [※]	2.8 ± 0.21	2.2 ± 0.24
	2-Decenal	3.0 ± 0.40	2.3 ± 0.33
Esters	Ethyl acetate [※]	7.4 ± 0.38	7.7 ± 0.97
	Ethyl butyrate [※]	20 ± 1.1	18 ± 2.2
	Methyl hexanoate [※]	40 ± 2.6	34 ± 3.9
	Ethyl hexanoate	7.2 ± 0.73	5.8 ± 0.63
	Methyl octanoate	4.5 ± 1.9	4.1 ± 1.3
γ -Lactones	γ -Hexalactone	12 ± 1.1	12 ± 1.4
	γ -Octalactone	4.2 ± 0.54	3.5 ± 0.32
	γ -Nonalactone	1.5 ± 0.24	1.3 ± 0.18
	γ -Decalactone	0.42 ± 0.083	0.40 ± 0.067
	γ -Undecalactone	0.15 ± 0.034	0.17 ± 0.049
Fatty acids	Propanoic acid	1.6 ± 0.15	4.3 ± 0.11
	Butanoic acid [※]	2.6 ± 1.1	5.3 ± 0.79
	Hexanoic acid	1.6 ± 0.67	1.6 ± 0.28

※の成分は、トータルイオンピークの分離が完全でなかったため、以下に示す特定のイオンを選択して、定量を行った。(E)-2-Pentenal $m/z=83$, (Z)-4-Heptenal $m/z=68$, (E)-2-Nonenal $m/z=70$, Ethyl acetate $m/z=61$, Ethyl butyrate $m/z=71$, Methyl hexanoate $m/z=74$, Butanoic acid $m/z=60$. その他の化合物については、トータルイオンにより定量を行った。

hexanoate, Ethyl hexanoate, ラクトンの γ -Octalactone は、乳化試料からの遊離量が非乳化試料からの遊離量よりも多かった。また、エステル Ethyl butyrate, Methyl octanoate,

ラクトンの γ -Nonalactone は、乳化試料からの遊離量が非乳化試料からの遊離量よりも多い傾向にあった。

Fig. 7 Effect of the presence of water droplets on the release from palm base fats

*, Significant at $p < 0.05$.

A, Unsaturated aldehydes; B, Esters; C, γ -Lactones; D, Fatty acids.

(2) 香気成分遊離量と LogP の関係

各香気成分の、W/O 型乳化試料からの遊離量/非乳化試料からの遊離量、と LogP との関連をグラフ Fig. 8 に示した。不飽和アルデヒド、エステル、ケトン、は、LogP の値が大きい程、W/O 型乳化試料からの遊離量/非乳化試料からの遊離量、の値が大きかった。すなわち、LogP の値が大きく、香気成分の親油性の性質が強い程、乳化試料からの遊離度が高くなる傾向があった。また、本検討で用いた 3 種類の脂肪酸については、W/O 型乳化試料からの遊離量/非乳化試料からの遊離量、が 1 以下であり、乳化試料からの遊離性が低い傾向があり、また、LogP の値が大きいほど、W/O からの遊離量が多くなった。一方、 γ -ラクトンについては、LogP の値と香気成分遊離量の間に関連性は認められなかった。

考 察

香気成分分析と LogP 依存性、および界面粘弾性、SFC、

水滴径測定結果から、W/O 型乳化物における、香気成分の遊離機構について、ラクトン、脂肪酸、その他の香気成分に分けて推定した。

1. ラクトン

ラクトンは、飽和モノグリセリドを用いた W/O 型乳化試料よりも不飽和モノグリセリドを用いた乳化試料からの遊離量が多かった。これは、モノグリセリドの炭素鎖とラクトンの炭素鎖の相互作用の違いが影響したものと推定した (Fig. 9-A, C)。S-MAG は飽和モノグリセリドであり、結合脂肪酸は直鎖の炭素鎖を有する。一方で、不飽和モノグリセリドである U-MAG の結合脂肪酸は炭素鎖の途中で屈曲している。ラクトン分子は直鎖の炭素鎖を有しており、飽和脂肪酸とは直鎖同士が相互作用するため、飽和モノグリセリドを使用した乳化物からの遊離量は減少したものと考えられた。Mao らは、乳化物において、界面に存在するモノグリセリドが、Hexanal, Diacetyl, Limonene などの香気成分の遊離量を減少させる作用を有し、親油性香

Fig. 8 LogP dependence of the release of aroma from W/O type emulsion

A, Unsaturated aldehydes; B, Esters; C, Ketones; D, Fatty acids; E, γ-Lactones.

気成分ほどモノグリセリドと強く相互作用をすることを報告しているが¹⁹⁾、今回の結果は、この既報と同じ傾向を示す。また、油脂組成の異なる油脂を用いた乳化試料に、ラクトンを添加したが遊離量に差が無かった。比較した2つの乳化試料ではSFCが3%程度異なっていたが、微量の油脂結晶の存在は、ラクトンの遊離への影響がないものと考え

られた。また、Sagalowiczら²⁷⁾による無次元パッキングパラメーターより、本実験条件でのモノグリセリドは、単層で構造を形成しており、bilayerを形成している可能性は低いと想定される。さらに、油中に存在するモノグリセリドが自己集合し、逆ミセルを形成した場合でも、W/O乳化水滴と同じ傾向を示し、疎水部を外側にして集合するも

Fig. 9 Images of the mechanism of aroma release from W/O type emulsions with saturated or unsaturated monoglycerides

○—, S-MAG; ○—, U-MAG

のと考えられる。従って、ラクトンとモノグリセリドの脂肪酸鎖との相互作用は、水滴の有無に関わらず、同様に生じると考えられた。

2. 脂肪酸

鎖長が3, 4, 6の揮発性脂肪酸を、飽和度の異なる乳化剤を用いた W/O 型乳化試料に添加した結果、不飽和モノグリセリドよりも飽和モノグリセリドの乳化物からの遊離量が増加した。界面粘弾性の測定結果では、不飽和モノグリセリドは飽和モノグリセリドに比べ、油水間の弾性率を低下させる作用が認められた。Kako ら²⁸⁾ は、二重結合を有する不飽和モノグリセリドは、乳化界面上において1分子当たりの占める有効断面積が飽和モノグリセリドよりも大きく、モノグリセリド炭素鎖間の距離が遠くなることから、炭素鎖間の分子間力が小さくなる。そのため、油水界面膜の力学的強度が小さくなることを報告している。今回の実験でも、界面上において、飽和モノグリセリドは C18:1, C18:2, C18:3 を含む不飽和脂肪酸を有するモノグリセリドである U-MAG よりも炭素鎖間の分子間力が大きく、不飽和モノグリセリドよりも規則的かつ密に配列していると推定した (Fig.9-B, D)。また、乳化試料と非乳化試料を用いた比較より、脂肪酸は他の香気成分と比べて水滴との相互作用が強いことが示され、これは、カルボキシル基を有する脂肪酸特有の化学構造のためと考えられた。これらの結果より、飽和モノグリセリドを使用した乳化物では、界面上のモノグリセリドによる立体障害により、脂肪酸がモ

ノグリセリドの親水部、または水滴界面に接近しづらく、結果的に気相へ移行することで遊離量が増加したと推定した。一方、不飽和モノグリセリドを用いた乳化物では、飽和モノグリセリドよりも流動的な状態で界面上に存在することから、脂肪酸分子がモノグリセリドの親水部、または水滴界面に接近することが容易になり、その結果、気相への遊離量が低下したと考えられた。また、モノグリセリドが逆ミセルを形成したと想定した場合でも、疎水部を外側にして自己集合する。そのため、脂肪酸とモノグリセリドの親水部との相互作用は、水滴の有無に関わらず、同様に生じると考えられた。続いて、油脂組成の異なる油脂を用いた乳化試料に脂肪酸を添加した試験では、硬化油を使用した乳化物からの遊離量の方が少なくなる結果が得られた。この結果について考察するため、パーム油と硬化油を使用した乳化物の総界面面積を計算した結果、硬化油を使用した乳化物の総界面面積の方が大きいことが分かった。さらに、パーム油と硬化油を使用した乳化物の総界面面積と脂肪酸の遊離量の関係を Fig. 10 に示した。これより、総界面面積が減少すると脂肪酸の遊離量が増加することが示された。従って、微細な水滴を有する硬化油を使用した乳化物は、油水界面の表面積がより大きくなることから、界面と相互作用する脂肪酸の量が増加したことが関連し、遊離量が減少したと推定した。

3. その他の香気成分

アルデヒドとエステルを、不飽和度の異なる乳化剤を用

Fig. 10 Relation between total interfacial area and fatty acid release

いた W/O 型乳化試料に添加した結果, $\text{Log}P$ の値が大きい香気物質, すなわち疎水性が高い成分ほど, 不飽和モノグリセリドの乳化物からの遊離量が増加した。また, 乳化/非乳化試料では, 疎水性が高い香気成分ほど, 非乳化試料よりも乳化試料からの遊離量が増加した。これらの結果は, 香気成分の疎水性度とモノグリセリドとの相互作用による複合的な影響によるものと推測した。二重結合を有する不飽和モノグリセリドは, 乳化界面上において 1 分子当たりの占める有効断面積が飽和モノグリセリドよりも大きい。そのため, モノグリセリド炭素鎖間の距離が遠くなることから, 炭素鎖間の分子間力が小さくなり, 界面上において, 不飽和モノグリセリドは飽和モノグリセリドよりも流動的な状態で存在している²⁸⁾。これにより, 親水性の性質を有する短鎖のアルデヒドやエステルは, 脂肪酸と同様に界面との相互作用が増大し, 不飽和モノグリセリド使用乳化物からの遊離量が減少した。一方, 長鎖の香気成分はより疎水性が強く, 界面との相互作用よりも界面上のモノグリセリドの脂肪酸の炭素鎖との相互作用の関与が重要となる。ラクトンと同様に, 不飽和度が高いモノグリセリドでは, 香気成分の炭素鎖との相互作用が弱くなるため, 不飽和モノグリセリドを使用した乳化物からの長鎖の香気成分の遊離量が増加する結果となった。また, モノグリセリドが逆ミセルを形成したと想定した場合でも, 疎水部を外側にして自己集合することから, これらの香気成分とモノグリセリドの相互作用は, 同様な傾向を示すものと考えられた。

要 約

本研究は, W/O 型乳化物における香気成分の遊離の機構解明を目的とする。57 種類のモデル香気成分を添加し,

モノグリセリドを用いて調製した W/O 型乳化物について, ヘッドスペース-SPME-GC/MS による香気成分分析を行った。モノグリセリドの飽和度が香気成分の遊離に与える影響について, 香気成分遊離量の水-オクタノール分配係数 ($\text{Log}P$) 依存性を評価した。その結果, 不飽和アルデヒド, エステルは, $\text{Log}P$ の値の増加とともに, 不飽和モノグリセリド乳化物からの遊離量が増加した。また, ラクトンは, 不飽和モノグリセリド乳化物からの遊離量が多く, 脂肪酸は $\text{Log}P$ の値に関わらず不飽和モノグリセリド乳化物からの遊離量が少なかった。これらの挙動について, 水滴分散, SFC, 界面粘弾性測定結果を合わせて考察した。ラクトンについては, 香気成分が有する炭素鎖と, モノグリセリドが有する炭素鎖間の相互作用が遊離量に影響するものと推定した。また, 揮発性の脂肪酸については, 飽和度の高いモノグリセリドを使用した乳化物では脂肪酸鎖が界面上に整列し, 揮発性の脂肪酸が界面に接近しにくいことが, 遊離量の増加に関連していると推定した。アルコールやエステルについては, 香気成分の疎水性度とモノグリセリドとの相互作用の複合的な影響が遊離量に関連しているものと推定した。

文 献

- 1) Lee, W.E. (1986). A suggested instrumental technique for studying dynamic flavor release from food products. *J. Food Sci.*, **51**, 249-250.
- 2) Charles, M., Rosselin, V., Beck, L., Sauvageot, F., and Guichard, E. (2000). Flavor release from salad dressings: sensory and physicochemical approaches in relation with the structure. *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 1810-1816.
- 3) Seuvre, A.M., Espinosa, M.A., and Voilley, A. (2000). Influence of food matrix structure on the retention of aroma compounds. *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 4296-4300.

- 4) Hatchwell, L.C. (1994). Overcoming flavor challenges in low-fat frozen desserts. *Food Technol.*, **48**, 98–100,102.
- 5) Brauss, M.S., Linforth, R.S. T., Cayeux, I., Harvey, B., and Taylor, A.J. (1999). Altering the fat content affects flavor release in a model yogurt system. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 2055–2059.
- 6) de Roos, K.B. (1997). How lipids influence food flavor. *Food Technol.*, **51**, 60–62.
- 7) Land, D.G. (1978). Some factors influencing the perception of flavor contributing substance in food. In *Progress in Flavor Research*; Land, D.G., Nursten, H., Eds., Applied Sciences Publishers, London, U.K., 53–56.
- 8) Landry, P., Courthaudon, J.-L., Dubois, C., and Voilley, A. (1996). Effect of interface in model food emulsions on the volatility of aroma compounds. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 526–530.
- 9) Barylko-Pikien, N., Martin, A., and Mela, D.J. (1994). Taste and viscosity on O/W and W/O emulsions. *J. Food Sci.*, **59**, 1318–1321.
- 10) Odake, S., Van Ruth, S.M., and Akuzawa, R. (2006). Flavor release of diacetyl and 2-heptanone from skimmed and full fat milk under mouth conditions. *Food Science and Technology*, **12**, 256–260.
- 11) Lethuaut, L., Weel, K.G.C., Boelrijk, A.E.M., and Brossard, C. D. (2004). Flavor perception and aroma release from model dairy desserts. *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 3478–3485.
- 12) Gyt, G., Bonnafont, C., Lesschaev, I., and Issanchou, S. (1996). Effect of fat content on order intensity of three aroma compounds in model emulsions: δ -Decalactone, diacetyl and butyric acid. *J. Food Sci.*, **44**, 2341–2348.
- 13) Johansson, D. and Bergenstahl, B. (1992). The influence of food emulsifiers on fat and sugar dispersions in oils. II. Rheology, colloidal forces. *J. Am. Oil Chem Soc.*, **69**, 718–727.
- 14) Van Ruth, S.M. and Cozijnsen, J.L. (1995). Volatile compounds of rehydrated French beans, bell peppers, and leeks. I. Flavor release in the mouth and in three mouth model systems. *Food Chem. Soc.*, **53**, 15–22.
- 15) Roberts, D.D., Pollien, P., and Watzke, B. (2003). Experimental and modeling studies showing the effect of lipid type and level on flavor release from milk-based liquid emulsions. *J. Agric. Food Chem.*, **51**, 189–195.
- 16) Fischer, N. and van Eijk, T. (1996). Gas chromatography-olfactometry as a tool for measuring flavor-food ingredient interactions in model systems. In *Flavor-Food Interactions*; McGorin, R. J., Leland, J. V., Eds.; American Chemical Society: Washington D.C., 164–175.
- 17) Calligaris, S., Pieve, S.D., Arrighetti, G., and Barba, L. (2010). Effect of the structure of monoglyceride-oil-water gels on aroma partition. *Food Research International*, **43**, 671–677.
- 18) Mao, L., O’Kennedy, B., Roos, Y.H., Hannon, J.A., and Miao, S. (2012). Effect of monoglyceride self-assembled structure on emulsion properties and subsequent flavor release. *Food Research International*, **48**, 233–240.
- 19) Mao, L., Roos, Y.H., and Miao, S. (2013). Volatile release from Self-assembled structured emulsions: Effect of monoglyceride content, oil content, and oil type. *J. Agric. Food Chem.*, **61**, 1427–1434.
- 20) Shiota, M., Isogai, T., Iwasawa, A., and Kotera, M. (2011). Model studies on volatile release from different semisolid fat correlated with changes in sensory perception. *J. Agric. Food Chem.*, **59**, 4904–4912.
- 21) Arima, S., Ueno, S., Ogawa, A., and Sato, A. (2009). Scanning microbeam Small-angle X-ray diffraction study of interfacial heterogeneous crystallization of fat crystals in Oil-in-Water emulsion droplets. *Langmuir*, **25**, 9777–9784.
- 22) Ishizuka, T., Matsushita, S., Takahashi, T., and Nakamura, S. (1974). Effect of fatty acid constituent and degree of substitution in sucrose ester of fatty acid on stability of aqueous emulsion. *栄養と食料*, **27**, 455–459.
- 23) Takahashi, Y. (2015). Control of emulsification and demulsification in food emulsions. *Japan journal of food engineering*, **16**, 171–175 (高橋康明, 食品における乳化と解乳化の制御について, 日本食品工学会誌).
- 24) 印藤元一. (2005). 「合成香料」, 化学工業日報社, 東京.
- 25) <http://www.molinspiration.com/cgi-bin/properties> (2016. 03. 20)
- 26) 日本油化学会編. (2005). 「油脂・脂質の基礎と応用」, 日本油化学会, 東京. p. 242
- 27) Sagalowicz, L., Leser, M.E., Watzke, H.J., and Michel, M. (2006). Monoglyceride self-assembly structures as delivery vehicles. *Trends in food Science & Technology*, **17**, 204–214.
- 28) Kako, M. and Kondo, S. (1981). The stability of milk Fat-water emulsions containing monoglycerides and sorbitan esters. III. Effects of viscoelastic properties of Oil-water interfacial films on the stability of O/W emulsions. *Journal of japan oil chemists’ society*, **30**, 166–172 (加正敏, 近藤敏. モノグリセリドとソルビタンエステルを含む乳脂肪-水エマルションの安定性 (第3報), 油化学).

(平成30年3月20日受付, 平成30年7月12日受理)