シクロデキストリンの食品加工への応用

吉 井 英 文[§]

鳥取大学工学部生物応用工学科

Application to Food Processing of Cyclodextrin

Hidefumi Yoshii[§]

Department of Biotechnology, Tottori University, 4-101, Koyama Minami, Tottori 680-8552

1. 緒 言

シクロデキストリン (CD) は、デンプンを原料として酵素 (CGTase) により合成されたマルトオリゴ糖であり、ブドウ糖分子が α -1,4 結合した環状構造を形成している¹⁾²⁾。現在市販されている代表的な製品は、ブドウ糖分子が 6, 7, 8 個結合した α -CD, β -CD および γ -CD である。CD の最大の特徴は、環状構造をした分子空洞内壁が水素やグリコシド酸素から構成されているため疎水の性質を有していることである。この分子空洞に種々のゲスト物質を取り込み、包接複合体を形成する。この包接特性を利用して、芳香物質、脂質や抗菌物質などの疎水性物質を包接させて粉末とし、熱、光、酸素等による分解、変性を抑制する試みがなされている。シクロデキストリンによる疎水性食品成分の分子の包接は、フレーバー、ビタミン、色素と不飽和脂肪酸含有オイル等の食品成分を物理的、化学的に保蔵安定性を著しく改善する。近年、CD の分子包接剤としての食品フレーバー制御、機能性食品の可溶化や難消化性デンプンとしての応用と幅広く食品産業で利用されるようになってきた。

親油性液体香気物質の粉末化は、保蔵性の向上のみならず、製品の応用面からも重要である。CD の食品への応用に関して Szente と Szejtli³⁾ が、生物工学分野への CD の応用に関しては Singh ら⁴⁾、Valle⁵⁾ が、CD を用いた分析への応答について Schneiderman と Stalcup⁶⁾ がまとめている。本稿では、CD を用いた食品加工への応用について概観すると共に、フレーバーおよび不飽和脂肪酸包接 CD に関してまとめた。

2. シクロデキストリン (CD) の一般的特質

一般的 CD である α -CD, β -CD および γ -CD の物性値を

〒680-8552 鳥取市湖山町南 4-101

[§] 連絡先 (Corresponding author), yoshii@bio.tottori-u.ac.jp

表 1 に示す⁵⁾。表 1 に示すように CD の溶解度の中で β -CD が水にほとんど溶けない特異性を示している。これは、CD の隣接する水酸基相互の水素結合が、 α -CD, γ -CD の水素結合より高く、 β -CD 水酸基の水分子との水素結合度が低いためと推察されている。CD の空洞内への各種ゲスト物質の包接は、van der Waals 力と疎水の相互作用によると考えられている。糖質の疎水の相互作用について、グルコースの β -1,4 結合したセルロースが水に溶けない構造体を形成し結晶体構造のある面が、非常に疎水性を示すこと⁷⁾、グルコースが α -1,4 結合した環状オリゴ糖の空洞内部が疎水の性質を示す点は注目すべき現象である。ゲスト物質を包接した包接複合体の水への溶解度は、一般的に CD の溶解度より小さくゲスト物質の溶解度よりも大きい。CD は、熱安定性は高く、DSC 測定すると 100°C で吸着水の蒸発ピークが見られ、ついで、300°C 付近で熱分解に伴う吸熱ピークが見られる。フレーバー包接複合体は、100°C 以上の温度ではずれるが、水がない場合は 100°C まではフレーバー包接複合体は非常に安定である。CD の吸湿性は、24 時間で飽和吸着し 10-14% の吸湿性を示す。

この特異な包接能により、我国では 1983 年に α -, β -CD が局方外医薬品添加物として認可されてから、すでに数種類の CD 包接化合物が医薬品として認可されている。CD の安全性評価については、寺尾⁸⁾ がまとめている。食品としては、CD が天然物であるということで、 α - と γ -CD については、世界食品添加物合同専門家会議 (JECFA) において、許容摂取量の設定のない添加物として認可されている。 β -CD については、JECFA では一日許容摂取量 5 mg/kg-body/day としている。我国では、 α -, β -, および γ -CD が無条件で食品用への利用が認可されている。CD は、デンプンから作られる天然物であるため、高い安全性を有すると言われているが、CD の微量定量が困難であることから、¹⁴C 標識した CD とデンプンまたはグルコースを用い、呼気中、または臓器中の放射活性を測定し、腸管吸収性の

表 1 CD の特性値

	α -CD	β -CD	γ -CD
グルコース数	6	7	8
分子量 (Da)	972	1135	1297
空洞内径 (nm)	0.57	0.78	0.95
空洞外径 (nm)	13.7	15.3	16.9
空洞深さ (nm)	0.78	0.78	0.78
空洞容積 (nm ³)	0.174	0.262	0.427
水への溶解度 (25℃)	14.5	1.85	23.2
安全性 (JECFA)	ADI: 特定せず	5 mg/(kg·body·day)	ADI: 特定せず

JECFA: 世界食品添加物合同専門家会議, ADI: 1 日許容摂取量

比較といった間接的分析のものが多く, CD 及び CD 包接体の動態に関してはいまなお不明な点が多い. α -CD と β -CD は難消化性で, γ -CD は消化性で容易に分解される. 各種物質を包接した CD 存在下での代謝への影響について, 体内動態の面から影響はないものとされ, 研究実施例は CD 自身の分離分析法が難しいため, 実施例がほとんどないのが実状である. 石川ら⁹⁾は, HP- β -CD (ヒドロキシプロピル- β -CD) と薬物代謝酵素 (チトクローム P450 系酵素) との相互作用について検討し, チトクローム P450 系酵素 CYP2C9 と HP- β -CD との相互作用 (低濃度側で酵素活性促進, 高濃度で酵素阻害) がみられることを示した. この体内酵素と修飾 CD との相互作用が見られたことから, 今後, 天然 CD の食品としての利用においても, 包接複合体の動態代謝の研究が望まれる.

3. フレーバー包接 CD 複合体の作成

CD と各種フレーバーとの包接複合体を作成する方法は, 1) 飽和溶液法, 2) 混練法, 3) 噴霧乾燥法, 4) 昇華法, 5) 加圧法の 5 種類がある.

1) 飽和溶液法は, a) 直接法 CD の飽和溶液を作成し, ゲスト物質を添加混合 (30 分~数時間) 後, 包接複合体を沈殿として得る. これを, 水を除くか冷却後結晶として取り出し乾燥して包接複合体粉末を得る. b) 溶剤法適当な溶媒 (アセトン, エタノール, エーテル等) にゲスト物質を溶解させておき, a) の方法で CD 飽和溶液に加え, 同様な方法で包接複合体を単離する.

2) 混練法¹⁰⁾ a) スラリー法 CD に水を加えて含水率 20~60% に調整したスラリーにした後, ゲスト物質を包接当量 (CD 1 mole あたり包接されるゲストの mole 数) 添加, 混練を行って包接複合体粉末を得る. このスラリー状 CD を, 乾燥機によって乾燥し包接複合体粉末を得る. b) 混合粉体法 CD を含む粉飴, または多糖と CD の混合物にゲスト物質を包接, または吸着させた粉体を得る方法である. CD 粉飴にエタノール等の溶媒をあらかじめ加えて混練したスラリー状 CD に, ゲスト物質を添加混練して包接複合体およびゲスト物質吸着体の混合物を得る. この混練

スラリーを乾燥して粉体を得る.

3) 噴霧乾燥法¹¹⁾ CD 粉体または CD を含む粉飴と水, ゲスト物質を高速ホモジナイザーにより攪拌し, これを噴霧乾燥して包接複合体を含む粉体を得る.

4) 昇華法 修飾 CD とヨウ素のような昇華するゲスト物質を, 混合後加温することにより包接複合粉体を作製できる. この場合, CD 及びゲスト物質の構造が重要であると考えられる.

5) 加圧法²⁾ ゲスト物質が炭酸ガスのような気体の場合は, CD 粉体にガス圧をかけることにより包接複合粉体を作製できる.

4. フレーバー包接 CD

表 2 に, 各種フレーバーと β -CD との包接体中のフレーバー含量を示す³⁾. β -CD の分子量 1134 に対してフレーバーの分子量が 112~174 の範囲であるのでほとんどのフレーバー含量は約 10 wt% である. 各種フレーバー粉末作成法で得られる粉末の特質を表 3 に示す. この表から明らかのように, 最大フレーバー含有率が一般的粉末賦形剤であるマルトデキストリン, 修飾デンプン, アラビアガム等を用いた場合の 20~30 wt% に比較して小さいことが欠点である. しかし, フレーバー成分を空洞内に取り込み酸化, 分解, 揮発性の阻止のため, フレーバーの安定化・徐放化のために CD が用いられている. Qi 及び Xu¹²⁾ は, 各種オレノイル包括賦形剤中のオイル回収率とシェルフライフをまとめている. β -CD は, フレーバー負荷量は少ないが, 45℃ でのシェルフライフが 180 日と他の賦形剤の 5~13 日に比較して非常に長い.

Sanemasa ら¹³⁾ は, 蒸気循環法と呼ぶ一種の飽和溶液法で, 22 種のフレーバー包接粉末を作製し, 得られた粉体を 25℃ でデシケーター中の五酸化リン上, フレーバー溶液上で保存安定性について検討した. 作製した粉末中, α -CD ヨウ素複合体が最も安定な粉末を形成した. 各種フレーバーと CD の包接体の安定性は, ゲスト物質の分子径 (van der Waals 径) と相関できることが示された. Connors¹⁴⁾ は, α -CD と各種ゲスト物質の水溶液中での安

定度定数推算手法について提案している。Kollengode ら¹⁵⁾ は、CD とコーンスターチの混合スラリーとフレーバー溶液を二軸混練機により混練することによりフレーバー包接粉体を作製した。Bhandari ら¹⁶⁾ は、混練法によりレモンオイルの α -CD 包接粉体を作製した。Bhandari ら¹⁷⁾ は、飽和溶液法を用いてレモンオイルを α -CD 包接粉体を作製し、レモンオイルに含まれるフレーバープロフィールと β -CD 包接粉体中のフレーバープロフィールが異なることを指摘した。この CD のフレーバー包接能の違い、すなわち各種フレーバーの CD への競争包接に関して、Goubet ら¹⁸⁾、Shiga ら¹⁹⁾ が検討している。Hedges と McBridge²⁰⁾ は、食品における β -CD の利用に関してまとめ、フレーバー包接の有用性を指摘している。Kant ら²¹⁾ は、ヘッドスペース法を用いて CD 包接溶液からのフレーバー徐放挙動について検討した。このように、多くのフレーバー包接 CD についての研究報告があるが、フレーバー徐放に関する速度論的研究はほとんどないのが現状である。著者らのフレーバー包接 CD のフレーバー徐放速度を検討した結果を次に示す。

表 2 ガスクロマトグラフィーによって決定されたフレーバー・ β -CD 複合体のフレーバー負荷量 (Szente and Szejtli, 1987)

Name of flavors	Flavor load of complex (%)
Citral-CD	9.5
Citronellal-CD	9.0
β -Ionone-CD	13.3
Linalool-CD	10.1
Linalyl-acetate-CD	9.8
<i>l</i> -Menthol-CD	10.6
Sage oil-CD	10.5
Cinnamon oil-CD	10.4
Jasmin oil-CD	11.0
Bergamott oil-CD	9.8
Orange oil-CD	8.9
Lemon oil-CD	10.2
Lime oil-CD	9.6
Onion oil-CD	10.0
Garlic oil-CD	9.4
Mustard oil-CD	10.2
Marjoram oil-CD	9.9

5. フレーバー包接 CD からのフレーバー徐放挙動

抗菌物質であるイソチアン酸アリル (AITC)、ヒノキチオール、および食品フレーバーの *d*-リモネンを包接した各種 CD カプセル粉末からのフレーバー徐放過程を種々の温度、湿度のもとで測定した²²⁾。図 1 は β -CD に包接された各種フレーバーの関係湿度 75% の徐放結果の一例を示す。徐放速度はヒノキチオール、*d*-リモネン、AITC の順に高くなっている。このように、分子包接されたフレーバーの徐放特性は、CD とゲストとしてのフレーバーの種類によって著しく異なることがわかる。次に、包接フレーバーの徐放速度に与える CD の種類、関係湿度と温度の影響を詳細に検討した。図 2 は、AITC の徐放過程に与える CD の種類の影響を、温度 50°C、関係湿度 75% の条件下で測定した結果である⁵⁾。徐放速度は $\gamma \approx \beta > \alpha$ -CD の順に高くなる。特に α -CD の徐放速度は極めて低い。これは α -CD の分子空洞直径が AITC の包接にフィットしているためと考えられる。他のフレーバーに関しても包接複合体を形成できるフレーバーに関しては、ほぼ同様な徐放特性を示す。図 3 は、温度 50°C における β -CD に包接されたりモネンの徐放速度に与える関係湿度、温度の影響を検討した結果である。徐放速度は、温度、関係湿度に依存して変化している。一般に CD とゲスト物質が包接複合体を形成するには、水の存在が不可欠である。そのため、包接複合体作成は一般的に水溶液系で行われる。エタノール中で *d*-リモネン包接 CD を作成する場合 20 分子程度の水が必要であることが明らかになっている。包接されたゲスト分子の脱離 (徐放) にもまた水の存在が深くかかわっていることを、この結果は示唆している。これに関する分子論的な検討は現在行われているが²³⁾、包接されたゲスト分子と水分子との交換が起こるのではないかと考えられている。

フレーバー徐放速度は CD とゲスト物質の組み合わせ、温度、関係湿度によって複雑に変化する。徐放速度定数を得るため、下記の Avrami-Erofeev 式を用いた。この式の詳細は、次節で記述する。

$$R = \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

(1) 式中の R はカプセル粉末中のフレーバーの残存率、 t

表 3 ガラス質包接賦形剤系の特質

特性	噴霧乾燥粉末	噴霧乾燥後凝集操作	エクストルーダー	真空乾燥	流動層乾燥
サイズ	2-150 μm	100-250 μm	0.4-2 mm	50-400 μm	0.3-2 mm
密度	low	medium	high	variable	medium
フレーバー負荷	< 25%	< 25%	10-15%	< 10%	10%
粉末流動性	poor	good	good	variable	good
表面オイル	medium	medium	high	high	low
プロセス	simple	standard	standard	simple	complex
シェルフライフ	1 year	1-2 years	~4 years	1-2 years	1-2 years

は時間, k は徐放速度定数, n は徐放機構を表すパラメータである。(1)式において $n=1$ は 1 次徐放を, $n=0.54$ は拡散律速の徐放を表す。すなわち n は徐放機構を表すパラメータである。(1)式の両辺の対数を取ると次式が得られる。

$$\ln(-\ln R) = n \ln k + n \ln t \quad (2)$$

(2)式より, フレーバーの徐放過程における残存率の測定値を用いて, $\ln(-\ln R)$ を $\ln t$ に対して点綴すると直線の傾きと切片から n と徐放速度定数 k が得られる。種々の温度および関係湿度条件下における AITC, d -リモネンの徐放速度定数 k , 徐放機構パラメーター n を, 空気中の水蒸気濃度に対して点綴した結果を図 4 に示す。 k は水蒸気濃度によって良好に相関されている。また β および γ -CD の k は α -CD の k に比べて極めて低い値であるが, 水蒸気濃度依存性はほとんど同じである。すなわち徐放機構を示すパラメーターは CD に固有な一定値であった。一方, 徐放速度定数は水蒸気濃度のべき乗に比例して増加した。べき乗の値は CD の種類で変化せず, フレーバーの種類によって変化した。

図 1 β -CD に包接されたフレーバーの徐放特性

6. フレーバーの徐放挙動解析

フレーバーの徐放挙動解析は, 多段階の現象が重なり会った複雑な現象であり解析が非常に難しい。ガラス質賦形剤中に包括された乳化フレーバー物質と比較して分子カプセルとしての CD 粉体の場合は, ゲスト物質は CD の空洞内に保護されるために非常に安定であるが, そのゲスト物質包接複合体作製および徐放特質は異なる。フレーバー包接 CD からフレーバー徐放では, 固相反応速度, 結晶成長を相関する際に使われている Avrami-Erofeev の式をフレーバー徐放挙動の解析に用いた²⁴⁾。時間 t におけるフレーバー残留率を R , 徐放速度定数を k とすると, Avrami-Erofeev 式は, (1)式であらわされる。 n は, 徐放機構を表すパラメータである。この(1)式の対数をとることで, (2)式に変形することができる。ここで n は反応機構を表すパラメータであり, パラメータの n の値を変えることで様々な反応機構を表現することができる。図 5 は, n が 0.54, 1, 2, 3 と変わることでフレーバー残留率がどのように経時変化するかを示したものである。 n が 0.4-0.6 の場

図 2 種々の CD に包接された AITC の徐放特性

図 3 リモネンの徐放特性に与える関係湿度 (RH), 温度の影響

図 4 水蒸気濃度によるリモネンの徐放速度定数 (K), 機構係数 (n) の相関

合, フレーバーの徐放は拡散律速機構を, n が 1 の場合は, 一次徐放機構を表す. $n > 1$ にある場合, 徐放過程は初期に徐放誘導期間を持ち, その後時間と共に急速に徐放が進行する. (1) 式は, 経験式 Weibull の式と同じである. この Avrami-Erofeev の式は, 高分子の緩和現象を相関によく用いられている Kohlraush-Williams-Watts の式 (KWW 式) と本質的には同じ式である²⁵⁾.

$$G(t) = G_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\lambda} \right)^\beta \right] \quad (3)$$

ここで, $G(t)$ は特性定数, G_0 初期特性定数, γ 特性緩和時間, β は緩和パラメーターである. この β は, 高分子緩和においてエネルギー分布のおおさ ($\beta = 1$ が単一緩和を表す) を意味し, この値が小さくなることはエネルギー分布が広くなることを表していると考えられる. この KWW 式は, いくつかの 1 次緩和過程が同時に進行している式を集めた次式が緩和過程を表している.

$$G(t) = \sum_i G_i \exp \left(- \frac{t}{\lambda_i} \right) \quad (4)$$

フレーバー徐放挙動は, 初期に非常に早いフレーバー徐放速度を示し, その後ゆるやかに徐放する 2 段階から 3 段階の挙動を示す. 2 段階の緩和定数で徐放挙動を表す場合, 2 相モデルとして報告されている.

Avrami-Erofeev の式, 及び KWW 式のパラメータ n を用いるかわりに, 活性化エネルギー

$$\phi = \frac{C}{C_0} = \frac{RT}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-R^2 T^2 (\ln k_1 - \ln k_{10} + \sigma^2 / 2R^2 T^2)^2 / 2\sigma^2 \right] \times \exp(-k_1 t) d(\ln k_1) \quad (5)$$

$$\phi = \exp(-k_1 t) \quad (6)$$

図 5 フレーバー残留率 R の Avrami の式による相関

$$k_1 = \frac{\kappa T}{h} \exp(-\Delta G / RT) \quad (7)$$

$$f(\Delta G) = \exp \left[-R^2 - T^2 (\ln k_1 - \ln \bar{k}_1)^2 / 2\sigma^2 \right] / \sqrt{2\pi}\sigma \quad (8)$$

の分散度 σ を考慮した次式も提案されている.

ここで, ΔG は, 徐放速度定数の活性化エネルギー, k_1 , 徐放速度定数, k_{10} は初期徐放速度定数, σ は活性化エネルギーの分散度を表し, これをパラメーターとして徐放速度挙動を相関できる. この式は活性化エネルギーのガウス分布を考えた式で, Kawamura ら²⁶⁾ が固定化酵素の失活速度推算に用いた式である. 活性化エネルギー分布を考慮した式と, Avrami-Erofeev 式, KWW 式は等価であり, Avrami-Erofeev 式の徐放機構を表すパラメータ n , KWW 式の β は, 緩和速度定数の活性化エネルギーの分布を意味しており, $n(\beta) = 1$ の場合が単一の活性化エネルギーであり, n が小さい場合エネルギー分布が大きく, エネルギー分散パラメータ σ が大きいことを意味していると

表 4 薬品徐放挙動の表すための数学モデル

モデル	式
Zero order	$Q_t = Q_0 + K_0 t$
First order	$\ln Q_t = \ln Q_0 + K_1 t$
Hixson-Crowell	$Q^{1/3}_0 - Q^{1/3}_t = K_s t$
Weibull	$\log[-\ln(1 - Q_t/Q_\infty)] = b \cdot \log t - \log a$
Higuchi	$Q_t = K_H \sqrt{t}$
Baker-Lonsdall	$(3/2)[1 - (-Q_t/Q_\infty)^{2/3}] - (Q_t/Q_\infty) = K t$
Krosmeyer-Peppas	$Q_t/Q_\infty = K_k t^n$
Quadratic	$Q_t = 100(K_1 t^2 + K_2 t)$
Logostic	$Q_t = A / [1 + e^{-K(t-y)}]$
Gompertz	$Q_t = A e^{-e^{-K(t-y)}}$
Hopfenberg	$Q_t/Q_\infty = 1 - [1 - k_0 t / C_0 a_0]^n$

Q_t : 溶出量, Q_∞ : 溶出総量, t : 時間

考えている。

(1)式から(5)式までは、フレーバー包接 CD の徐放挙動を最も相関できる式であるが、フレーバー包接粉体の徐放挙動を表す式は、表 4 に示すような薬物徐放モデル式²⁷⁾が提案されており、これらを応用できる。このフレーバー徐放モデルに関しては、フレーバー包接 CD への水の吸着、水とフレーバーの置換が非平衡的に起こっている現象であり、今後非平衡下での緩和現象についての詳細な検討が必要である。

7. 不飽和脂肪酸または、魚油包接 CD

エイコサペンタエン酸 (EPA) やドコサヘキサエン酸 (DHA) 等の ω -3 系高度不飽和脂肪酸 (PUFA) は、循環器系疾患の予防や、記憶学習機能の向上などの特異な生理活性を示すことが、近年の栄養科学的研究で明らかになっている。これらの高度不飽和脂肪酸は、空気中の酸素によって容易に自動酸化されるため、糖質や蛋白質などを包接剤として粉末化し、耐酸化性を具備させることが重要である。液状の EPA や DHA およびそのエステル類の酸化速度に関しては反応工学的側面から種々の解析が行われている。包接機能を持つ環状オリゴ糖であるシクロデキストリン (CD) および各種糖質を包接剤とした、粉末 EPA の作成とその酸化遅延特性を測定すると同時に、酸化速度定数の活性化エネルギーがガウス分布すると仮定した相関式を用いて、酸化過程を相関した例を以下に示す²⁸⁾。

EPA エチルエステル (EPA) 包接粉末を温度 50℃ の空気恒温槽に静置し、酸素と窒素の混合ガスを流して包接粉末の酸化実験を行った。図 6 に、各種 CD に包接された EPA の酸化挙動を示す。CD により包接された EPA はいずれの CD を用いた場合にも、また洗浄粉末、未洗浄粉末を問わず、その耐酸化特性が著しく向上した。エーテル洗浄した α -、および β -CD 包接粉末中の EPA は 670 時間後もまったく酸化されず、残存率が 100% を示した。未洗浄 α -CD 包接粉末の場合、酸化初期に残存率が 75% まで減少

図 6 CD によって分子カプセル化された EPA の酸化遅延特性

(▼: 液体 EPA, ●○: α -CD 包接カプセル, ▲△: β -CD 包接カプセル, ■□: γ -CD 包接カプセル. 黒抜印は洗浄カプセルを, 白抜印は未洗浄を表す. 50℃, RH=0)

するが、20 時間以後はほとんど酸化が進行しなかった。これに対して未洗浄の β - および γ -CD 包接粉末中の EPA は、初期 200 時間に著しく酸化され、その後も時間経過につれ徐々に酸化された。また、 γ -CD 包接粉末の場合は、洗浄粉末も時間と共に著しく酸化され、最終的に未洗浄の場合とほぼ同程度にまで酸化された。

粉末 EPA の酸化過程を、酸化速度の活性化エネルギーがガウス分布すると仮定した数学モデル式(5)で解析した。図 7 に示すように酸化過程はこのモデルでよく相関できた。吉井ら²⁹⁾ は DHA トリグリセリドを 45% 含有する DHA オイルを α -CD で分子カプセル化し、これをカマボコに添加して DHA の酸化過程を測定した。図 8 から明らかのように、包接しない DHA オイルを添加した場合、および DHA オイルと α -CD の物理混合物を添加の場合には、4 日後の POV は 40 を超えているのに対し、 α -CD に分子カプセルした DHA は、約 1 ヶ月間保存後も POV は 30 を超えないことがわかる。また乳化 DHA オイルの初期 POV は、 α -CD 分子カプセルの場合とほぼ同じであるが、時間経過と共に酸化が顕著に進行している。以上の結果より、DHA オイルと α -CD 分子カプセル粉末は、食品添加物としてカマボコなどの水産練り製品への利用が十分可能であると考えられる。

8. 色素包接 CD (ナスニンを例として)

CD は、クルクミン、ルチン等各種色素の包接剤としても利用されている。住吉は、テルペノイド、フラボノイド等植物成分の包接能について報告している³⁰⁾。大石らは、 α -CD のナス浅漬けへの利用について検討している³¹⁾。カットナス浅漬けを製造する際、下漬け液や調味液が青紫色に染まり、その結果、ナス果肉までその色に移る現象が観測される。これは、ナス果肉の色素 Nasunine

(delphinidin- 3-(p-coumaroyl-L-rhamnosyl-glucoside)-5-glucoside) と漬液中のミョウバンが結合し、ナス果肉外で青紫色々素を形成するためと考えられている。この問題を解決するために、下漬け液や調味液に β -CD等の多糖類を添加して、漬液中での青紫色発色を抑制している。これは、ナスの浅漬け調味液に β -CDを添加すると、浅漬け液中での色素発色を抑制できることを示した。古田ら³²⁾は、 β -CDの青紫色発色抑制機構について検討している。Nasunine抽出液に、各種糖質を添加混合し、580 nmにおける吸光度差(ΔA)のを測定した結果を図9に示す。図9は抽出液にNaClを含んでいるものと含んでいない場合の結果である。いずれの糖質においても、添加量の増加にほぼ正比例して ΔA が増加し、糖質の添加により青色が退色していることがわかる。また、 β -CDや β -CD重合体のような分子量の大きい物質ほど、添加量に対する青色退色効果が高いこ

とがわかる。吸光度(ΔA)のデーターを糖濃度(mM)の1次関数として得られた傾きを、糖質の分子量に対して点綴した結果を図10に示す。ナス果皮の紫紺色には約4種類のアントシアニンが含まれている。そのうちNasunineは約90%の割合を占め主要なモノアシル化アントシアニンである。芳香族有機酸を複数持つものを特にポリアシル化アントシアニン類と呼び、疎水性が高く、色調が青色側にシフトするなどの特徴がある。これは、芳香族有機酸の芳香族環同士が分子平面を合わせる形で積み重なった(スタッキング)状態で安定化するためと考えられている。さらに、アントシアニンは非共有結合性の相互作用により、複合体を形成していることが多くの植物で知られている。特に、疎水性相互作用によってコピグメンテーションが起こり、アントシアニンの色調が濃くなる(濃色化)とともに青色化(深色効果)が起こる。コピグメンテーションとは、アントシアニンとフラボン等の物質(コピグメント)との相互作用によりアントシアニンの発色が安定化すると

図7 活性化エネルギーの統計的分布を考慮したモデルによるEPAの酸化挙動相関

(○: α -CD ($\sigma=1.20$, $k_{10}=1.795$), $\triangle$: β -CD ($\sigma=0.56$, $k_{10}=0.000713$), $\square$: γ -CD ($\sigma=1.15$, $k_{10}=0.0058$). データは、図6に示したものである.)

図8 カマボコの保存中におけるDHAオイルのPOV変化

(●: DHAオイル, ○: α -CDに包接した洗浄DHAオイルカプセル, $\triangle$: α -CDとDHAオイルを混合したもの, $\square$: DHAオイルエマルジョン. 保存温度: 10°C)

図9 糖質添加によるNasunine抽出液の差吸光度

(○ β -CD, ∇ マルトデキストリン (DE=20), $\triangle$ Glucose, $\square$ β -CD_{5-10d} 重合体, $\triangleleft$ マルトデキストリン (DE=11), $\triangleright$ マルトデキストリン (DE=25))

ともに青みがかかる現象のことである。

Nasunine 抽出液に多糖類を添加すると、コピグメンテーションした分子平面間に糖分子が入り込み、スタッキングが阻害されるため青色の発色が抑制されるものと考えられる。特に包接化合物である CD は、図 11 に模式的に示すように、芳香族環を部分的に包接するためこの発色抑制効果が高いのではないかと推察される。

9. 結 言

CD により分子包接されたフレーバー、不飽和脂肪酸、及び色素の特質について、特にフレーバー包接 CD のフレーバー徐放について概観した。CD は、1980 年代前半に CD 生産が開始されて以来、近年では様々な用途に利用され

ている。特に、食品産業において、フレーバー包接 CD の利用が多くなってきた。また、フレーバーの消臭も含めれば、CD の用途のなかで大きな比重を占める。しかし、効率的な CD 包接体作成、包接体からのフレーバー徐放機構、多成分系フレーバーの CD 包接機構、調理中のフレーバー包接 CD からのフレーバー徐放挙動等検討しなければならない課題は非常に多い。

文 献

- 1) 戸田不二緒, 上野昭彦, 「シクロデキストリン」, 産業図書, (1995).
- 2) Szejtli, J., "Cyclodextrin Technology", Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, The Netherlands, (1988).
- 3) Szenté, L. and Szejtli, J., Cyclodextrins as food ingredients. *Trends in Food Sci. and Technol.*, 137-142 (2004).
- 4) Singh, M. and Sharma, R., Bnerjee U.C., Biotechnological applications of cyclodextrins. *Biotechnology Advances*, 20, 341-359 (2002).
- 5) Valle, E.M., Cyclodextrins M.D. and their uses: a review. *Process Biochemistry*, 39, 1033-1046 (2004).
- 6) Schneiderman, E., Stalcup, A.M., Cyclodextrins: a versatile tool in separation science. *J. Chromatography B*, 745, 83-102 (2000).
- 7) Levy, I. and Shoseyov O., Cellulose-binding domains. Biotechnological applications: *Biotechnology Advances*, 20, 191-213 (2002).
- 8) 寺尾啓二, シクロデキストリンの安全性評価と解明されつつある機能性, 食品と開発, 38, 70-79 (2003).
- 9) 石川 稔, 吉井英文, 古田 武, 薬物/シクロデキストリン誘導体の包接錯体形成による薬物代謝に対する影響 第 21 回シクロデキストリンシンポジウム要旨集, p. 60 (2003).
- 10) Furuta, T., Yoshii, H., Kobayashi, T., Nishitarumi, T. and Yasunishi A., Powdery encapsulation of *d*-limonene by kneading with mixed powders of β -cyclodextrin and

図 10 Nasunine 抽出液の 580 nm における吸光度差の傾きと糖質の分子量

図 11 Nasunine による青色発色機構と多糖類添加による発色抑制機構模式図

- maltodextrin at low water content. *Biosci. Biotech. Biochem.*, **58**, 847-850 (1994).
- 11) Shiga, H., Yoshii, H., Ohe, H., Yasuda, M., Furuta, T., Kuwahara, H., Ohkawara M. and Linko, P., Encapsulation of shiitake (*Lentinus edodes*) flavors by spray drying. *Biosci Biotechnol Biochem.* **68**, 66-71 (2004).
 - 12) Qi, Z.H. and Xu, A., Effect of sucrose, guar gum and catboxymethylcellulose on relative of volatile flavor compounds under dynamic conditions. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 1321-1326 (1996).
 - 13) Sanemasa, I., Wu, Y., Koide, Y., Fujii, T., Takahashi, H. and Deguchi, T., Stability on drying of cyclodextrin precipitates of volatile nonelectrolytes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 2744-2750 (1994).
 - 14) Connors, K.A., Prediction of binding constants of α -cyclodextrin complexes. *J. Pharm. Chem.* **85**, 796-802 (1996).
 - 15) Kollengode, A.N.R. and Hanna, M.A., Cyclodextrin complexed flavors retention in extruded starches. *J. Food Sci.*, **62**, 1057-1060 (1997).
 - 16) Bhandari, B., D'Arey, B.R. and Bich, L.L.T., Lemon oil to β -cyclodextrin ratio effect on the inclusion efficiency of β -cyclodextrin and the retention of oil volatiles in the complex. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 1494-1499 (1998).
 - 17) Bhandari, B., D'Arey, B.R. and Padukka, I., Encapsulation of lemon oil by paste method using β -cyclodextrin : encapsulation efficiency and profile of oil volatiles. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 5194-5197 (1999).
 - 18) Goubet, I., Dahout, C., Sémon, E., Guichard, E., Quéré, J.-L. L. and Voilley, A., Competitive binding of aroma compounds by β -cyclodextrin. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 5916-5922 (2001).
 - 19) Shiga, H., Nishimura, H., Yoshii, H., Furuta, T. and Linko, P., Competitive inclusion of binary flavor mixtures in α -, β - and γ -cyclodextrin. *J. Chem. Eng. Japan*, **35**, 468-473 (2002).
 - 20) Hedges, A. and McBride, C., Utilization of β -cyclodextrin in Food. *Cereal Foods World*, **44**, 700-704 (1999).
 - 21) Kant, A., Linforth, R.S.T., Hort, J. and Taylor, A.J., Effect of β -cyclodextrin on aroma release and flavor perception. *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 2028-2035 (2004).
 - 22) Shiga, H., Furuta, T., Yoshii, H., Hayashida, K. and Linko, P., Release characteristics of allyl isothiocyanate encapsulated in cyclodextrins. Proc. 10th International Cyclodextrin Symposium, pp. 553-558 (2000).
 - 23) 鈴木哲夫, 松田博明, 田門 肇, 古田 武, 吉井英文, シクロデキストリンの徐放特性の分子論的検討, 化学工学会姫路大会講演要旨集, F205 (2000).
 - 24) Avrami, M., Kinetics of phase change. I. General theory, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103-1112 (1939).
 - 25) 松岡皎朗, 高分子の緩和現象, 講談社サイエンティフィク (1992).
 - 26) Kawamura, Y., Nakanishi, K., Matsuno, R. and Kamikubo, T., Stability of immobilized α -chymotrypsin. *Biotechnol. Bioeng.* **23**, 1219-1236 (1981).
 - 27) Costa, P. and Lobo, J.M.S., Modeling and comparison dissolution profiles. *European J. Pharma. Sci.*, **13**, 123-133 (2001).
 - 28) Yoshii, H., Furuta, T., Fujiwara, M. and Linko, P., Oxidation stability of powdery ethyl eicosapentaenoate included in cyclodextrins and polysaccharide/cyclodextrin mixtures. 日本食品工学会誌, **4**, 25-30 (2003).
 - 29) Yoshii, H., Furuta, T., Kawasaki, K., Hirano, H., Funatsu, Y., Toyomi, A. and Nakayama S., Oxidation stability of powdery tridocosahexanoenoin included in cyclodextrin and its application to fish meal paste, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **61**, 1376-1378 (1997).
 - 30) Sumiyoshi, H., Utilization of inclusion complexes with plant components for foods. Nippon Shokuhin Shokuzai Kenkyuukaishi, **2**, 109-114 (1999).
 - 31) 大石真奈美・住吉秀幸, β -シクロデキストリンのナス浅漬けへの利用とその効果 第19回シクロデキストリンシンポジウム要旨集, p. 49 (2001).
 - 32) Furuta, T., Miyawaki, E., Yoshii, H., Ohishi, M. and Ogawa, K., Minimizing the purple coloring of eggplant pickles by the addition of high molecular sugars, 2004 IFT Annual Meeting, July 12-16, 17D-7 (2004).

(平成16年7月5日受理)