総 説

食品の高機能粉末化技術と機能特性評価

古 田 武[§]

鳥取大学工学部生物応用工学科

Product Development of Functional Powdery Food and the Evaluation

Takeshi Furuta[§]

Department of Biotechnology, Tottori University 4-101, Koyamacho-minami, Tottori 680-8552, Japan

1. 緒 言

動植物や微生物から得た生理活性物質（フレーバー、脂質、蛋白質、抗菌性物質）を、機能性食品や成人病の治療薬に応用し、健康な生活の維持管理に役立てる試みがなされている。しかしながらこれらの物質に含まれる有効成分は熱、光、酸素などに対して不安定であるものが多い。このため、これらの物質を糖質などを用いて粉末化し、保存安定性の向上、加工中の安定性の保持などを図ると同時に、徐放制御特性などの新しい機能を付与した、機能性粉末を作製する研究が行われている。本稿では、香気・抗菌物質、高度不飽和脂肪酸、および酵素等を種々の方法で粉末化する際の問題点と、粉末有用成分の機能特性評価の解説を行う。

2. 粉末化手法

液体状の食品または食品素材を粉末化する手法として、従来から用いられているものに、噴霧乾燥法、凍結乾燥法、流動層法、回転円盤法、分子包接法、相分離法などがある¹⁾。また最近では、超臨界炭酸ガスを用いた急速膨化法 (RESS 法)²⁾、結晶変換法³⁾、多孔性糖質を用いた吸着法などの方法が開発されている。本稿では、このうちの噴霧乾燥法、分子包接法および結晶変換法を中心に解説する。

噴霧乾燥は液体材料を 10~200 μm の微小液滴に噴霧し、これを高温の熱風で乾燥して粉末製品とする乾燥法である。乾燥時間は 5~30 秒であり、他の乾燥法に比較して極めて短い乾燥時間で製品を得ることができる。さらに、液状物質から直接粒粉体製品となるため、粉末化と粉体輸送を兼ねた製造装置として、インスタント食品や調味料、粉末油脂などの製造に多用されている。

分子包接法はシクロデキストリン (CD) のような包接化合物を用いて粉末化する手法である。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³⁾。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が疎水的性質を有し、疎水性物質を分子オーダーで包接することである。この特性を利用して、フレーバー・抗菌物質や脂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。

結晶変換を用いた粉末化は、ロックイン法（フレーバーを高温、低含水率の糖溶液中に乳化状態にし、これを低温のイソプロノール中にフィラメント状に押出す方法）と固化粉碎法の二つの方法がある。本稿で主として解説する固化粉碎法は、コア物質を糖質等の結晶変換する物質と混合吸着させた後、水または多価アルコールを添加し固化させたものを粉碎して粉末にする手法である。この方法は、添加した水が結晶水として取り込まれるために乾燥などの加熱操作が不要となるが、生理活性蛋白質（酵素等）のように変性しやすい物質を粉末化する場合は、結晶化に伴う変性防止法を検討する必要がある。

3. シクロデキストリンによる分子包接粉末

3.1 シクロデキストリンの分子包接に与える水と有機溶媒の影響

CD は多くの有機化合物とファンデルワールス力、疎水性相互作用などを駆動力として包接複合体（錯体）を形成するが、同時に、側鎖の有無などの分子形状もまた包接複合体を形成するときの重要な因子である³⁾。CD がゲスト物質と包接複合体を形成するためには、水の存在が不可欠であることは古くから知られているが、複合体の形成と水

〒680-8552 鳥取市湖山町南 4-101

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

分量の関係に関する研究は極めて少ない。吉井ら⁴⁾は、 α -、 β -、 γ -CD とリモネンの複合体形成量に与える水分量の影響を検討した。水分量 0 では複合体は全く形成されていないが、個々の CD に特有の水分量に達すると包接率（複合体粉末中のゲスト物質と CD とのモル比）は急激に増大し、高水分量域で一定値に漸近する、いわゆるシグモイド状の変化を呈することを明らかにした。さらに包接が自触媒的に起こると仮定して、最小包接水分量を計算した結果、この値が結晶状態の CD が包接している水が d -リモネンの包接により置き換わって放出されるとして計算した水分量に近い値であることを明らかにした。

水の存在しない有機溶媒下での包接複合体形成の可能性を検討するため、吉井ら⁵⁾は約 20 種類の有機溶媒を対象に d -リモネンの包接複合体の形成を調べたところ、メタノールやエタノール等の有機溶媒存在下で可能であった。また、 d -リモネンの包接量には極大値が存在し、逆にこの領域でエタノールの包接量が最小値となった。これは有機溶媒下での包接現象が、有機溶媒とゲスト物質との競争包接であることを示唆している。液体フレーバーの競争包接に関して、四日ら⁶⁾はフェニルエタノール/ d -リモネンおよびカブロン酸メチル/ d -リモネン系の 2 成分液体混合フレーバーの包接機構に関する研究を行い、包接機構が酵素の阻害反応機構に類似していることを明らかにした。

3.2 シクロデキストリンによる分子包接粉末の作製

CD を用いて、液体フレーバーや脂質を粉末化する方法には、飽和水溶液法、混練法、噴霧乾燥法などがあり、小規模の作製には飽和水溶液法が一般的である。しかしながらこの方法は CD の溶解度が低いため、大量の水を使用することになり、工業規模の生産には不適當である。著者らは、低含水率混練法（湿式混練法）および噴霧乾燥法により、各種フレーバー、液体脂質および酵素の粉末化法を検討した。

湿式混練法は、含水率 20～30% に調整した CD スラリーを、ゲスト物質と一緒に 2 軸混練機で混練後、乾燥して分子包接粉末とする方法である。吉井ら⁷⁾は d -リモネンの包接率に与える混練の影響を検討し、10% 以下の低含水率域において、混練剪断力による複合体形成の促進が起っていることを見いだした。剪断力と CD 包接の関係は噴霧乾燥包接粉末においても見られる。四日ら⁸⁾は、噴霧原液作成時の乳化機の種類がゲスト物質の乾燥前後の残留率に与える影響を、回転円筒型乳化機 Polytron[®] と高圧乳化機 Microfluidizer[®] の 2 種類の乳化機について検討し、高剪断乳化機である Microfluidizer[®] を用いた場合の方が、噴霧乾燥後のフレーバー残留率が高くなることを明らかにした。

CD を用いた液体脂質の粉末化に関して、吉井ら⁹⁾は、種々の不飽和脂肪酸エステルや特異な生理活性を示すエイコサペンタエン酸（EPA）、ドコサヘキサエン酸（DHA）

などの粉末を作製し、水産練り魚肉へ応用に関する研究を行った¹⁰⁾。

4. 噴霧乾燥による生理活性物質の粉末化

4.1 噴霧乾燥によるフレーバーの粉末化

疎水性フレーバーは、まず液体フレーバーを賦形剤や乳化剤などにより乳化した後、噴霧乾燥するのが一般的方法である。賦形剤や乳化剤の選定は噴霧乾燥に際してのフレーバーの残留率や乾燥粉末からのフレーバー徐放特性に極めて重要な影響を与える。賦形剤と乳化剤の種類、エマルション滴径がフレーバー残留率に与える影響、粉末化フレーバーの保蔵評価など、多くの研究が行われている。

4.1.1 エマルションの安定性とフレーバー残留率

Liu ら¹¹⁾は、リモネンと酪酸エチルをフレーバーとし、これを乳化剤 GA または大豆水溶性多糖（SSPS）とマルトデキストリン（MD）の混合水溶液で乳化した溶液の噴霧乾燥を行い、乾燥におけるフレーバー残留率を測定した。リモネン残留率は MD 濃度に依存せずほぼ 100% であるのに対して、酪酸エチルは乳化剤の種類と MD 濃度に著しく依存した。リモネンエマルションは酪酸エチルエマルションに比して極めて安定であるため、乾燥中のエマルションの破壊が起こらず、高い残留率を示したと考えられる。これに対して酪酸エチルは、噴霧中および乾燥中にエマルションが破壊し、溶け出たフレーバーが選択拡散的に滴表面から散失するため、MD 濃度の影響を強く受けたと推察される。また、酪酸エチルエマルションの平均滴径の時間変化を測定した結果、GA で乳化したものは大豆水溶性多糖（SSPS）で乳化したものに比べて約 2 倍の速度で平均滴径が増加した。エマルション滴径が増加すると、噴霧中の高剪断力破壊が起こりやすいと考えられる。GA 乳化溶液と SSPS 乳化溶液の酪酸エチル残留率の違いはこの結果を反映したものと考えられる。エマルションの安定性とフレーバーの残留率との関係に関して、Liu ら¹²⁾は単一液滴乾燥実験のよるフレーバー残留率と、濁度法によって得られたエマルションの安定性を関連付け、濁度変化の遅いエマルション（すなわち安定なエマルション）ほど残留率が高くなることを見出した。

4.1.2 乳化溶液中のエマルション径がフレーバー残留率に与える影響

液体フレーバーを乳化したときのエマルション径は、噴霧乾燥後のフレーバー残留率を決定する重要な因子である。Soottitantawat ら¹³⁾は、リモネン、酪酸エチル、プロピオン酸エチルをフレーバーとして、種々のエマルション径を持つ溶液を作成し、噴霧乾燥粉末中のフレーバー残留率を測定した。図 1 に示すようにリモネンの場合はエマルション径が増加するにつれてフレーバー残留率は 80% 程度まで減少している。これは、エマルション径が大きい場合、回転円盤上に生ずる高剪断流れによってエマルション

が破壊されるためである。これに対してエステルの場合には、残留率が最大となるエマルション径が存在している。すなわち、大きなエマルションは前述のように回転円盤表面近傍に生ずる高剪断流れで破壊され、フレーバー残留率が減少するが、エマルション径が小さい場合には、エマルション表面積が増大するため溶液中のエステル溶解量が増加し、同様に残留率が低下すると考えられる。このように、フレーバー残留率に与えるエマルション径の影響は、フレーバーの溶解度によって異なる。

4.2 噴霧乾燥による液体脂質の粉末化

多価不飽和脂肪酸などの極めて酸化されやすい脂質酸化抑制を目的として、噴霧乾燥による液体脂質の粉末化が行われている。一般的な噴霧乾燥法は、液体フレーバーの場合と同様であり、液体脂質を乳化剤や糖質、乳タンパク質などでO/Wエマルションとして噴霧乾燥する。安達ら²⁾は、種々の乳化剤や糖質賦形剤を用いた液体脂質エマルションを、単一液滴法、噴霧乾燥法などで乾燥し、乾燥粒子の表面形状、表面オイルなどの検討を行っている。また、アスコルビン酸に飽和脂肪酸を縮合したアスコルビン酸脂肪酸エステルを合成し、これを抗酸化性と乳化特性を兼ね備えた乳化剤として用いる方法を提案している¹⁴⁾。

4.3 結晶変換法による液体フレーバーおよび酵素の粉末化

無水結晶マルトースは、含水結晶への結晶変換時に親油性物質であるオイルやフレーバー成分を吸着しやすい。無水結晶 α -マルトース(α -Ma)と水を混練すると、 α -Maから β -Maへの変化(アノマー変化)を起こしながら含水結晶 β -マルトース(β -Ma $\cdot$ H₂O)へと変化する。吉井¹⁵⁾らはこの結晶変換の際に固化する特性を用いて、*d*-リモネンの混練包括粉末化を行い、含水結晶率と*d*-リモネンの包括量を測定し、この粉末化手法の有用性を検討した。図2にマ

図1 フレーバー残留率に与える乾燥原液中のエマルション平均径の影響

●, *d*-リモネン; ▲, 酢酸エチル; △, プロピオン酸エチル。

ルトース粉体中のリモネン残留量を、混練時間に対して示す。図より明らかなように、グルコースを含有している α -Maでは混練時間とともにリモネン残留量が増加していくのがわかる。グルコースを含まない純度99%の α -Maでは混練を行ってもリモネン残留量はほとんど変化しなかった。このことから、マルトースにリモネンが保持されるには、結晶欠陥剤としてのグルコースが必要であることが結論された。

無水結晶マルトース(99%), 無水結晶トレハロース(99%)に種々の酵素溶液を添加・攪拌後、25℃に設定した恒温槽内で密閉系にて静置し、結晶変換を利用して酵素粉末を作製した。攪拌開始時間を始点として、マルトースおよびトレハロースに包括された酵素の活性率と結晶変換率を経時的に測定した。図3から明らかなように、無水結晶マルトースの場合、リンゴ酸脱水素酵素を除き、含水結晶への結晶変換が進むにつれて各酵素が失活しており、結晶変換が終了したと考えられる15時間以降は、酵素の相対活性は一定となっている。これに対して図4に示す無水結晶トレハロースでは、リゾチーム、ジアフォラーゼ、リンゴ酸脱水素酵素は3時間まで失活するが、その後一定の酵素包括活性を示した。また、どちらの糖を用いても、リンゴ酸脱水素酵素以外は酵素の分子量の大きさに比例して、酵素の活性率が低下していることがわかる。これらの結果より、結晶変換を利用した酵素粉末の作製においては、結晶変換速度が速く、酵素の分子量が小さいほど活性の高い酵素粉末が得られることがわかる。

5. 機能性食品粉末の機能特性評価

前述したように液体フレーバーや脂質を粉末化する目的は、保存安定性の向上、加工中の安定性の保持などと共に、粉末化することによるフレーバーなどの放出制御機能を付与し、機能性を向上させることである。ここでは粉末フレーバー・抗菌物質の徐放特性、粉末脂質の酸化遅延特

図2 結晶変換法による*d*-リモネンのマルトースへの固化粉末化

性, 粉末酵素の安定性などに関する最近の研究を概説する。

5.1 粉末フレーバー・抗菌物質の徐放特性

5.1.1 CD 包接フレーバー・抗菌物質の徐放特性

抗菌物質であるイソチアン酸アリル (AITC), ヒノキチオール, およびリモネンを包接した各種 CD 粉末からのフレーバー徐放過程は著者らによって詳細に研究されており, CD やフレーバーの種類, 徐放温度と関係湿度によって著しく変化する¹⁶⁾。図 5 は温度 70°C における β -CD に包接された *d*-リモネンの徐放速度に与える関係湿度の影響を検討したものである。徐放速度は関係湿度 (RH) に顕著に依存し, 特に 60% 以下の低湿度域における変化が大きく, 包接されたゲスト分子の脱離 (徐放) に水の存在が深くかかわっていることがわかる。これに関する分子論的な検討は行われていないが, 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る。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を解析するため, 次式 (Avrami-Erofeev 式)

を用いて徐放速度定数を求めた。

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

R はフレーバー残留率, t は時間, k は徐放速度定数 n は徐放機構を表わすパラメータである。種々の温度および関係湿度条件下における k を空気中の水蒸気濃度に対して点綴した結果を図 6 に示す。同じ水蒸気濃度に対して k の値は γ -CD, β -CD, α -CD の順に小さくなっており, α -CD に包接されたフレーバーが徐放の持続性を有することがわかる。 k は CD の種類によらず水蒸気濃度 C_w によって良好に相関されており, C_w の依存性 (関数関係) もほとんど同じであった。

5.1.2 噴霧乾燥フレーバーの徐放特性

噴霧乾燥によって粉末化されたフレーバーの徐放特性は, 保存温度や湿度の影響を著しく受ける。これは, 保存中の粉末の吸湿によって, 賦形剤として用いられている各種糖質の構造変化 (アモルファス状態からラバー状態, 結晶状態への変化) が起こり, 徐放速度が増進されるためである¹⁷⁾。賦形剤構造の変化は糖質のガラス転移温度と関連

図 3 無水結晶マルトースを用いた結晶変換法による酵素の包括

図 4 無水結晶トレハロースを用いた結晶変換法による酵素の包括

図 5 CD 包接 *d*-リモネンの徐放特性に与える関係湿度の影響

図 6 CD 包接 *d*-リモネン徐放速度の水蒸気濃度による相関

付けて解析が行われている。Soottitantawat ら¹⁸⁾は、乳化剤 (GA, SSPS, 修飾澱粉 Hi-Cap 100) と賦形剤 (MD, Hi-Cap 100) の種々の組合せからなる混合溶液で乳化したリモネンの噴霧乾燥粉末を用い、温度 50℃、関係湿度 23–96% におけるリモネンの徐放過程を測定した。徐放特性は前述の(1)式で相関して徐放速度定数 k を算出し、図 7 に示す結果を得た。徐放速度 k は関係湿度 (水分活性) と共に増加し、約 51% 近辺で極大値となった後、減少して 75% で極小となり、再び水分活性と共に増加する。噴霧乾燥フレーバーは、保存中の吸湿による糖質マトリックスの構造変化により、エマルジョンから拡散移動すると考えられる。従って、常識的には、高湿度で保存した方が徐放速度は高くなると考えられるが、図 7 から明らかなように、い

ずれの固形分組成に関しても関係湿度が 75% の方が 51% の場合よりも徐放速度が低くなっている。このような複雑な徐放速度の変化は、糖質マトリックスの構造変化と深く関連していると考えられる。Soottitantawat ら¹⁸⁾は、種々の関係湿度における糖質マトリックスのガラス転移温度 T_g を推算し、保存温度 T と T_g の差に対して k を点綴した。図 8 に示すように、 k の極大値は $T - T_g$ が 0 の近辺、すなわち糖質がガラスからラバー状態に変化する領域で起きていることがわかる。

5.2 粉末脂質の抗酸化特性

5.2.1 CD 包接脂質粉末の酸化特性

湿式混練法によって作製した EPA エチルエステルと各種 CD との包接粉末を、一定温度・湿度の酸素と窒素の混合ガス (50 : 50 v/v) 中に静置して酸化実験を行った¹⁹⁾。図 9 は 50℃ における α -, β -, γ -CD と EPA の包接粉末の酸化過程を、未洗浄試料と洗浄済み試料について比較したものである。図中の白抜き記号は未洗浄粉末を、黒塗り記号は洗浄粉末の酸化過程を示している。また $\blacktriangledown$ は液体 EPA の酸化過程を示している。図から明らかな様に、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、その抗酸化特性が著しく向上している。特に、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、残存率がほぼ 100% を示しており、優れた抗酸化特性を示すことがわかる。しかしながら、包接粉末中の EPA エステルの含有量は 1.2~5.5 g/g-powder と極めて低く、実用上問題がある。吉井らは洗浄前の EPA 包接 CD スラリーに各種糖質を加えてさらに混練し、未包接の EPA を糖質で包括することによって EPA 含量が高く、酸化安定性の高い CD 包接粉末の作製をも試みている。吉井らはまた、 α -CD で包接粉末化した DHA オイル (DHA トリグリセリドを 45% 含有) をカマボコに添加してその酸化安定性を測定

図 7 噴霧乾燥 d -リモネンの徐放速度に与える水分活性 (関係湿度/100) の影響

温度：50℃。○，GA-MD 混合粉末；□，SSPS-MD 混合粉末；▽，HI-CAP 100-MD 混合粉末；△，HI-CAP 100。

図 8 ガラス転移温度による噴霧乾燥 d -リモネンの徐放速度定数 k の相関

(a), GA-MD 混合粉末；(b), SSPS-MD 混合粉末；(c), HI-CAP 100-MD 混合粉末；(d), HI-CAP 100。

し、10℃ で約 1 ヶ月保存後もその POV は 30 以下であったと報告している¹⁰⁾。

5.2.2 噴霧乾燥フレーバーの酸化

親油性フレーバー粉末は空気中の酸素によって自動酸化され、リモネンオキシドのようなオフフレーバーを生成する。Soottitawat¹⁸⁾ は、limonene-1, 2-oxide と carvon の生成を *d*-リモネンの酸化指標として、噴霧乾燥リモネンの酸化過程を測定した。保存初期における酸化物の生成速度を 0 次反応と仮定して計算した結果を図 10 に示す。フレーバー徐放速度と同様に、関係湿度 51% において酸化物の生成速度が極大となる。すなわち、糖質マトリックスがガラスからラバー状態に変化するにつれ、空気中の酸素の透過率が增大するためと考えられる。

図 9 種々の CD に包接された粉末 EPA の酸化特性

▼, 液体 EPA; ○, ●, α-CD 包接粉末; △, ▲, β-CD 包接粉末; □, ■, γ-CD 包接粉末. $N_2 : O_2 = 50 : 50$, 50℃.

図 10 limonene oxide と carvone の生成速度定数に与える水分活性 (関係湿度/100) の影響

温度: 50℃. GA-MD 混合粉末. ●, limonene oxide; □, carvone.

噴霧乾燥粒子は中空となることが多く、これがフレーバーの安定性に影響を与えることは容易に想像される。中村²⁾ はトレハロースを主成分とした糖質を用いることにより、粒子表面構造の滑らかな中実粒子が得られ、包括されたレモン精油の酸化安定性やビタミン A の安定性が格段に増加することを報告している。

5.2.3 噴霧乾燥脂質の酸化安定性

噴霧乾燥によって粉末化された脂質の酸化安定性に関しては安達らの広範な研究がある。単一液滴乾燥による粉末脂質の酸化安定性に関して安達らは浸透モデル、拡散・反応モデル、および活性化自由エネルギー分布モデルによる酸化過程のシミュレーションを行った。保存初期段階に急激に酸化が進行し、長期間保存した時に一定の未酸化率に漸近するという粉末脂質の酸化特性が、活性化自由エネルギー分布モデルによってシミュレーション可能であることを示した²⁾。また、噴霧乾燥法によって得られた粉末リノール酸の酸化過程に及ぼすエマルジョン径の影響を検討し、図 11 に示すようにエマルジョン径が小さな場合の方が酸化安定性が高いことを報告している。エマルジョン径が小さいほど比表面積が増加するにもかかわらず酸化が抑制される理由として、安達らはエマルジョン径が小さくなると粉末化物中で包括剤と相互作用する脂質の分率が高くなるためではないかと考えている²⁰⁾。安達らが開発したアスコルビン酸脂肪酸エステルを乳化剤として用いた噴霧乾燥リノール酸の酸化安定性を図 12 に示す¹⁴⁾。マルトデキストリンおよびアラビアガムのいずれを包括剤として用いた場合にもアスコルビン酸脂肪酸エステルの添加効果が高い。特にアラビアガムの場合は著しく酸化安定性が増加し

図 11 粉末化リノール酸の酸化抑制に与えるエマルジョン径の影響

賦形剤: マルトデキストリン, 温度: 37℃, 関係湿度 12%. エマルジョン平均径: ○, 2.13 μm; ▽, 1.44; △, 1.04; □, 0.604.

図 12 粉末化リノール酸の酸化抑制に与えるアスコルビン酸脂肪酸エステル効果

温度：37℃，関係湿度 12%。(a) 賦形剤：マルトデキストリン，(b) 賦形剤：アラビヤガム，アスコルビン酸脂肪酸エステルとリノール酸の混合モル比：○，0.1；▽，0.05；△，0.01；□，0。

ている。

5.3 粉末酵素の保存安定性

鈴木ら²¹⁾は粉末酵素を作製するのに用いた糖の種類が保存中の安定性に与える影響を検討した。図 13 はアルコール脱水素酵素 (ADH) を各種糖類で包括した酵素粉末の残存活性の経時変化である。使用した糖の種類によって保存安定性に著しい差がある。この原因は賦形剤として用いた糖の結晶構造にあると考えられている。トレハロースと蔗糖の粉末 X 線回折を測定すると、最も安定性の良いトレハロースが非晶質であるのに対して、安定性としては中間位に属する蔗糖は結晶構造であった。このことから糖に囲まれた酵素分子の界面は、糖が非晶質状態である場合にはより動きやすいため、活性が保持されるのではないかと推測されている。Sun ら²²⁾はグルコース/トレハロース溶液にグルコース 6 リン酸脱水素酵素を混合して凍結乾燥し、得られた酵素粉末の保存安定性を種々の温度で測定した。酵素活性は時間に対して二段階的に減少し、吸湿による構造変化が酵素の保存安定性に影響することを報告している。古田ら²³⁾はトレハロースとメチル-β-CD の混合物を賦形剤とした酵素 ADH の噴霧乾燥粉末化を行い、その安定性を種々の関係湿度条件で検討した。関係湿度 50% の高湿度条件では ADH の失活は著しく、10 日の保存で 94% の酵素が失活した。粉末 X 線回折の結果、添加したメチル-β-CD が保存中に結晶化し、酵素 ADH を失活させていることが示唆された。

6. 結 言

本稿では、主として著者等の研究を中心に、噴霧乾燥、

図 13 凍結乾燥酵素 ADH 粉末の保存中の活性変化

＋，グルコース；□，蔗糖；○，トレハロース；●，マルトース；■，ラクトース；△，ラフィノース；▲，マルトトリオース；×，糖質無し

分子包接および結晶変換法による機能性食品粉末の作製法とその機能特性に関する最近の研究を概観した。最近、食品分野にもナノテクノロジーの重要性が提案されており、これに関する講演会²⁴⁾，記事²⁵⁾²⁶⁾なども目にするようになった。医薬品分野ではナノテクノロジーを応用した新製品などが急速に生まれつつあるが、機能性を売り物にする食品粉末の分野では、この技術は避けて通ることはできない。ナノ構造をとることによって生まれる新しい機能特性を早急に見だし、粉末食品分野に応用することが急務である。

引 用 文 献

- 1) Rish, S.J. and Reineccius, G.A., "Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients", ACS Symposium Series No. 590, Washington, DC (1995).
- 2) 古田 武, 村勢則郎, 安達修二, 辻本 進, 中村哲也編, 「食品の高機能粉末・カプセル化技術」, ((株)サイエンスフォーラム) (2003).
- 3) 戸田不二緒, 上野昭彦, 「シクロデキストリン」, 産業図書) (1995).
- 4) Yoshii, H., Furuta, T., Yasunishi, A. and Hirano, H., Minimum number of water molecules for inclusion of *d*-limonene in the cyclodextrin cavity, *J. Biochemistry*, **115**, 1035-1037 (1994).
- 5) Yoshii, H., Kometani, T., Furuta, T., Watanabe, Y., Linko, Yu-Y. and Linko, P., Formation of inclusion complex of cyclodextrin with ethanol under anhydrous condition, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **62**, 2166-2170 (1998).
- 6) 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).
- 7) Yoshii, H., Furuta, T., Okita, E., Toyomi, A., Linko, Yu-Y. and Linko, P., The increase effect of kneading on the formation of inclusion complexes between *d*-limonene

- and β -cyclodextrin at low water content, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **62**, 464-468 (1998).
- 8) Shiga, H., Yoshii, H., Nishiyama, T., Furuta, T., Forssell, P., Poutanen, K. and Linko, P., Flavor encapsulation and release characteristics of spray-dried powder by the blended encapsulant of cyclodextrin and gum arabic, *Drying Technology*, **19**, 1385-1395 (2001).
 - 9) Yoshii, H., Furuta, T., Kawasaki, K., Hirano, H., Morita, Y., Shiina, C. and Nakayama, S., Quantitative analysis of α -cyclodextrin inclusion complexes with fatty acid methyl/ethyl ester by x-ray diffractogram, *Oyo Toshitsu Kagaku*, **42**, 243-249 (1995).
 - 10) 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).
 - 11) Liu, X-D., Atarashi, T., Furuta, T., Yoshii, H., Aishima, S., Ohkawara, M. and Linko, P., Microencapsulation of emulsified hydrophobic flavors by spray drying, *Drying Technology*, **19**, 1361-1374 (2001).
 - 12) Liu, X-D., Furuta, T., Yoshii, H. and Linko, P., Retention of emulsified flavor in a single droplet during drying, *Food Sci. Technol. Res.*, **6**, 335-339 (2000).
 - 13) Soottitantawat, A., Yoshii, H., Furuta, T., Ohgawara, M. and Linko, P., Microencapsulation by spray drying : influence of emulsion size on the retention of volatile compounds, *J. Food Sci.*, **68**, 2256-2262 (2003).
 - 14) Watanabe, Y., Fang, X., Minemoto, Y., Adachi, S. and Matsuno, R., Suppressive effect of saturated acyl L-ascorbate on the oxidation of linoleic acid encapsulated with maltodextrin or gum arabic by spray-drying, *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 3984-3987 (2002).
 - 15) 吉井英文, 糖質の結晶変化と食品化工, 「食品とガラス化・結晶化技術」村勢則郎, 佐藤清隆編, ((株)サイエンスフォーラム), pp. 133-141 (2000).
 - 16) Shiga, H., Furuta, T., Yoshii, H., Hayashida, K. and Linko P., Release characteristics of allyl isothiocyanate encapsulated in cyclodextrins, Proc. 10th International Cyclodextrin Symposium, 553-558 (2000).
 - 17) Yoshii, H., Soottitantawat, A., Liu, X-D., Atarashi, T., Furuta, T., Aishima, S., Ohgawara, M. and Linko, P., Flavor release from spray-dried maltodextrin/gum arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **2**, 55-61 (2001).
 - 18) Soottitantawat, A., Yoshii, H., Furuta, T., Ohgawara, M., Forssell, P., Partanen, R., Poutanen, K. and Linko, P., Flavor Encapsulation by spray drying and release characteristics from the powder, Proceedings of IDS2002, Beijing, C1532-1541 (2002).
 - 19) 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**, 1, 25-30 (2003).
 - 20) Ishido, E., Hakamata, K., Minemoto, Y., Adachi, S. and Matsuno, R., Oxidation process of linoleic acid encapsulated with a polysaccharide by spray-drying, *Food Sci. Technol. Res.*, **8**, 85-88 (2002).
 - 21) Suzuki, T., Imamura, K., Yamamoto, K., Satoh, T., and Okazaki, M., Thermal stabilization of freeze-dried enzymes by sugars, *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 609-613 (1997).
 - 22) Sun, W.S. and Davidson, P., Protein inactivation in amorphous sucrose and trehalose matrices : Effect of phase separation and crystallization, B.B.A., 1425, 235-244 (1998).
 - 23) Furuta, T., Yoshii, H., Kugimoto, Y. and Linko, P., Stability of alcohol dehydrogenase (ADH) during spray drying and storage, Proceedings of IDS2002, Beijing, C 1526-1531 (2002).
 - 24) 「ナノ粒子の創製と食品へのニューアプリ」, (コーディネーター) 古田 武, ((株)サイエンスフォーラム) (2003).
 - 25) Shefer, A. and Shefer, S., Novel encapsulation system provides controlled release of ingredients, *Food Technology*, **57** (11), 40-42 (2003).
 - 26) Moraru, C.I., Panchapakesa, C.P., Huang, Q., Takhistov, P., Liu, S., and Kokini, J.L., Nanotechnology : A new frontier in food science, *Food Technology*, **57** (12), 24-29 (2003).

(平成 16 年 1 月 16 日受理)