

溶融分散冷却法による脂肪酸類を用いた ヘム鉄粒子のマイクロカプセル化

岩崎 瞳, 田口佳成*, 田中眞人*[§]

新潟大学大学院自然科学研究科

*新潟大学工学部化学システム工学科

Microencapsulation of Hem Iron Particles by Fatty Acids Using Dispersion Cooling Method

Hitomi Iwasaki, Yoshinari Taguchi* and Masato Tanaka*[§]

Department of Science and Technology, Graduate School Niigata University,
2-8050 Ikarashi, Niigata-shi, Niigata 950-2181

*Department of Chemical Engineering, Niigata University,
2-8050 Ikarashi, Niigata-shi, Niigata 950-2181

We attempted to microencapsulate hem iron particles by fatty acids to give functionality, such as masking black color and water resistance. In the experiment, lauric acid, myristic acid and palmitic acid were used as shell materials and methyl cellulose (MC) and casein sodium (CS) were used as dispersants. Multicore-type and monocore-type microcapsules were prepared by addition of MC and CS, respectively. Furthermore, by addition of CS, the microencapsulation efficiency, black color masking and water resistance were significantly improved. (Received Nov. 14, 2005 ; Accepted Feb. 13, 2006)

近年、鉄はヨウ素やビタミンAと並び世界の三大不足栄養素の一つと言われ、日々必要とされる鉄分を日常生活では摂取しきれず、鉄欠乏性貧血症は世界各国で共通の問題となっている¹⁾。我々日本人においても鉄の摂取不足状態が続いており、成人女性の約半数が顕在性および潜在性の鉄欠乏性貧血であるといわれている²⁾。こうした鉄欠乏性貧血を予防するためには、日常的に無理なく食品から鉄を摂取することが重要である。

このような背景から、貧血の治療や積極的な鉄分補給の手段として、主にサプリメント製品が数多く開発されてきたが、通常食品に鉄分を添加した加工食品の展開も産業界の課題となっている³⁾。また、これらの一般的に使用されている食品用鉄素材（硫酸第一鉄、クエン酸鉄やピロリン酸第二鉄などの無機鉄）は、鉄吸収性が低だけでなく（吸収率は約5~10%）、過剰に摂取した場合には、むかつきや食欲不振などの消化管障害、胃痛・胃あれ、嘔吐・下痢などの副作用が生じることもあり、食品への使用量を制限しなくてはならないという問題点がある¹⁾²⁾。

これらの課題解決のため、動物性食品に含まれる吸収率

の高いヘム鉄分（吸収率は約25%）を濃縮・粉末化したヘム鉄粒子が開発された。このヘム鉄粒子は、過剰摂取しても副作用の心配がなく、一日400mg程度の摂取で所要量を満たすことができるという、安全で機能的な鉄分補給用素材である。このようなヘム鉄粒子の開発によって、低い添加量で、食品へのヘム鉄の効能付与が可能となったが、構成成分本来の色調が黒色であること、不快味・臭を呈していること、耐水性などの問題から、食品素材としての応用が困難となっているのが現状である。

そこで本研究では、食品添加用マイクロカプセルを念頭に置き、黒色の遮蔽、不快味・臭のマスクング、耐水性の付与等を目的として、ヘム鉄粒子のマイクロカプセル化を試みた^{4)~7)}。そして、可食性疎水材料である脂肪酸類を用いたマイクロカプセル化において、カプセル化条件（シェル材種、分散安定剤種、分散系調製時の攪拌速度、芯物質とシェル材の質量比等）が、生成したマイクロカプセルの諸特性（マイクロカプセル平均径、幾何学的形状、マイクロカプセル化効率、黒色遮蔽性、耐水性等）に及ぼす影響について評価、検討した。

〒950-2181 新潟県新潟市五十嵐2の町8050

* 〒950-2181 新潟県新潟市五十嵐2の町8050

[§] 連絡先 (Corresponding author), tanaka@eng.niigata-u.ac.jp

実験方法

1. 実験材料

芯物質のヘム鉄粒子（鉄 1.0% 以上含有）（ヘムロン No. 140828；伊藤ハム（株）製）は、豚の血液から有効なヘム鉄分のみを濃縮し、スプレードライ法によって粉末化された、平均粒径 $50 \mu\text{m}$ の黒色球状微粒子粉末である⁴⁾⁵⁾⁸⁾。Fig. 1 に、ヘム鉄粒子の SEM 写真を示した。このヘム鉄粒子をカプセル化するためのシェル材として、疎水性、造膜性そして造粒性を呈し、かつ白色の可食性材料であることを条件に、脂肪酸類であるラウリン酸（LA）（和光純薬工業（株）製）、ミリスチン酸（MA）（関東化学（株）製）、パルミチン酸（PA）（関東化学（株）製）を選択した⁴⁾⁹⁾。これらは常温で固体の天然由来の脂肪酸であり、LA、MA、PA の順に、炭化水素基が長くなり、疎水性が増す。

また、連続相に溶解させた分散安定剤には、メチルセルロース（MC）（SM-4000；信越化学（株）製）とカゼインナトリウム（CS）（和光純薬工業（株）製）を用いた。これらは食品分野において一般的に用いられている分散安定剤であり、いずれも水溶性で、MC は非イオン性、CS はアニオン性を呈し、分散系の安定性に寄与するという性質を有している^{10)~12)}。本実験で用いた分散安定剤水溶液と熔融時の脂肪酸の物性（粘度および界面張力）の測定値をそれぞれ Table 1, Table 2 に示す。なお、粘度は、振動粘度計（山一電気工業製、VM-1A）により、界面張力は、表面張力計（協和界面科学製、CBVP-A3 型）によりそれぞれ測定した。

2. マイクロカプセル調製法

マイクロカプセルの調製フローシートを Fig. 2 に示し

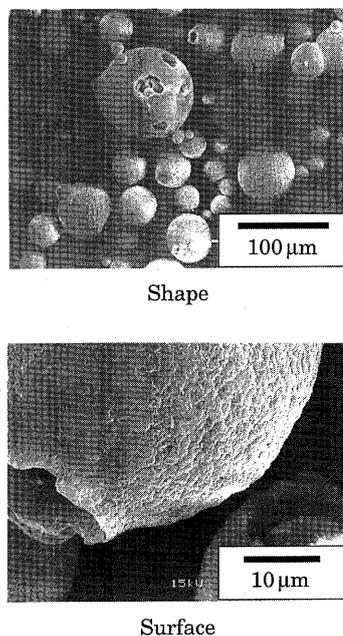


Fig. 1 SEM photographs of hem iron particles

た。

シェル材となる脂肪酸を液状に溶解し、ここに芯物質であるヘム鉄粒子を分散させ、(S/O)系を調製して分散相とした。また、分散安定剤である MC または CS の所定量を溶解させた水溶液を連続相とし、デジタルホットスターラーで攪拌しながらシェル材の融点以上に昇温した。この連続相 50 ml 中に分散相 10g を添加し、6 枚羽根ディスクタービン翼による攪拌下で (S/O)/W 系を調製することに

Table 1 Viscosity of aqueous solutions of dispersant and melted fatty acids

| | viscosity [mPa·s] |
|----------------------|-------------------|
| 0.01 wt%MC aq. soln. | 1.27 (53°C) |
| 0.3 wt%CS aq. soln. | 1.22 (53°C) |
| LA | 2.72 (44°C) |
| MA | 4.73 (54°C) |
| PA | 6.03 (62°C) |

Table 2 Measured values of liquid-liquid interfacial tension

| | interfacial tension [mN/m] |
|-------------------------|----------------------------|
| 0.01 wt%MC aq. soln.-LA | 9.6 (44°C) |
| 0.01 wt%MC aq. soln.-MA | 10.2 (54°C) |
| 0.01 wt%MC aq. soln.-PA | 10.4 (62°C) |
| 0.3 wt%CS aq. soln.-LA | 16.8 (44°C) |
| 0.3 wt%CS aq. soln.-MA | 17.4 (54°C) |
| 0.3 wt%CS aq. soln.-PA | 17.6 (62°C) |

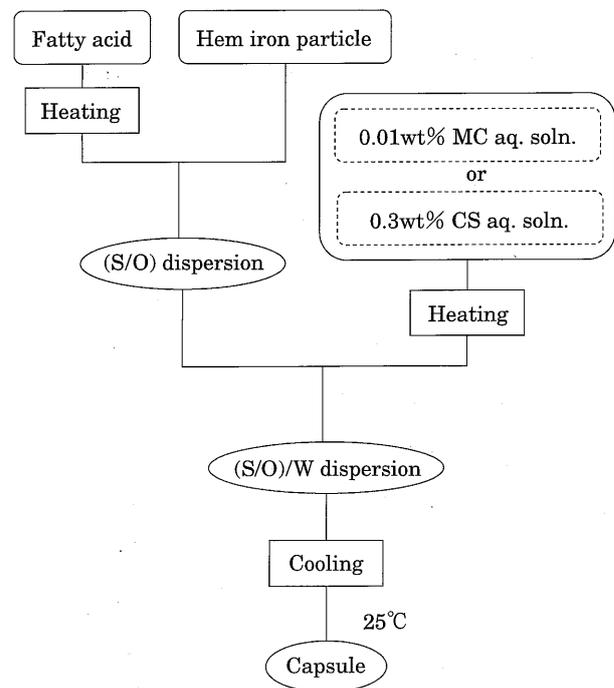


Fig. 2 Flow sheet of preparing microcapsules

より、(S/O) 滴の滴径を調整した。その後、この (S/O)/W 分散系を、5℃に保持した恒温槽に投入し、温度を低下させ、シェル材を固化させた。そして、(S/O)/W 分散系の温度が 25℃に至った時点でマイクロカプセル化を終了し、マイクロカプセルを調製した。

3. 諸特性の評価

(1) マイクロカプセル観察と平均径

マイクロカプセルの形状を実体顕微鏡により観察し、約 100 個の写真像より平均粒径を評価した。なお、平均粒径は式(1)で定義した個数平均径 D_p として算出した。

$$D_p = \frac{\sum dp}{\sum n} \tag{1}$$

ここで、 n , dp はそれぞれ、測定した粒子個数と粒径である。

(2) マイクロカプセル化効率及び含有率

芯物質（ヘム鉄粒子）のマイクロカプセル化効率 E と含有率 E' は、それぞれ式(2)、式(3)のように定義し、求めた。

$$E[\%] = \frac{\text{マイクロカプセル中の芯物質内包量}}{\text{芯物質の仕込み量}} \times 100 \tag{2}$$

$$E'[\%] = \frac{\text{マイクロカプセル中の芯物質内包量}}{\text{マイクロカプセル質量}} \times 100 \tag{3}$$

すなわち、マイクロカプセル化効率は芯物質の仕込み量に対するマイクロカプセル内包量として、また含有率はマイクロカプセル中に占める芯物質の質量分率として、以下のように求めた。50 ml ビーカーにマイクロカプセルを 2.0 g 量り採り、エタノール（和光純薬工業株式会社製、試薬一級）40.0 ml を加え、一定速度（14.7 s⁻¹）で 480 s 間攪拌し、シェル材を溶解させた。これを吸引濾過し、残存したヘム鉄粒子を採取し、自然乾燥後の質量を測定した。

(3) マイクロカプセルの黒色遮蔽性

芯物質であるヘム鉄粒子の黒色の遮蔽性を評価するために、色彩輝度計（BM-5A；トプコンエンジニアリング株式会社製）によりマイクロカプセルの白色度を測定した。ここで、マイクロカプセルの白色度は、ヘム鉄粒子の白色度を 0 cd/m² とし、この値との差を測定することにより、相対白色度として算出した。

(4) マイクロカプセルの耐水性

マイクロカプセルの耐水性は、以下のようにして求めた。50 ml ビーカーにマイクロカプセルを 2.0 g 量り採り、蒸留水 40.0 ml を加え、常温下で 5 s⁻¹ の速度で 1 h 攪拌を行った。これを吸引濾過した後にマイクロカプセルを採取し、自然乾燥後の質量を測定した。そして、マイクロカプセルの耐水性 R を式(4)のように定義し、求めた。

$$R[\%] = \frac{\text{処理後のマイクロカプセル質量}}{\text{処理前のマイクロカプセル質量}} \times 100 \tag{4}$$

実験結果および考察

1. マイクロカプセル平均径

Fig. 3 に、(S/O) 滴調製時攪拌速度がマイクロカプセルの平均径に及ぼす影響を示す。マイクロカプセルの平均径 D_p は、攪拌速度 Nr の増加に伴い減少した。これらの結果から、マイクロカプセル平均径の (S/O) 滴調製時攪拌速度への依存性は、本実験で採用した実験条件下では式(5)のように求まった。

$$D_p \sim Nr^{-1.1} \tag{5}$$

この依存性は、通常の液液分散系における平均滴径の攪拌速度依存性における分裂支配で決まる依存性 ($D_p \sim Nr^{-1.5}$) と、合一支配で決まる依存性 ($D_p \sim Nr^{-0.8}$) の中間にある。マイクロカプセル平均径の攪拌速度への依存性は次のように考えられる。CS 添加系の界面張力が MC 添加系より大きくなっているため、CS 添加系におけるマイクロカプセル径は大きくなるはずであるが、MC 添加系での平均径が大きくなっている。これは、分散安定化効果が CS より低い MC 添加系では合一が生じていることに起因していると考えられる。また、シェル材が LA, MA, PA の順にマイクロカプセル平均径が大きくなっているが、これはシェル材の粘度がこの順に従って大きくなっていることから、分裂に対する粘性抵抗の増加によるものと考えられる¹⁴⁾。

2. マイクロカプセル構造

Fig. 4 に、分散安定剤種がマイクロカプセル構造に及ぼす影響について、実体顕微鏡によって観察した結果を示す。

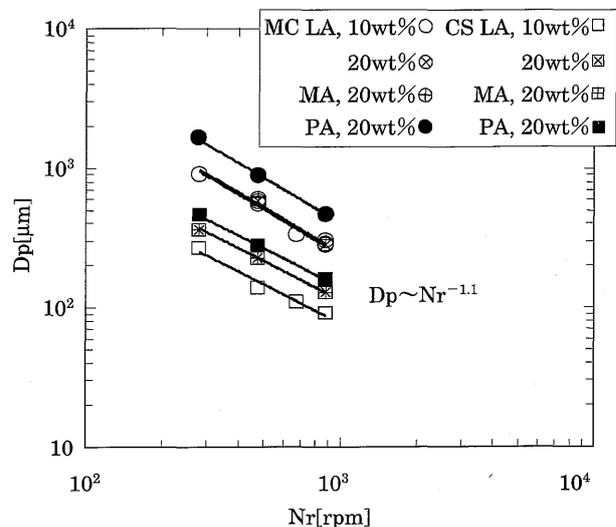


Fig. 3 Dependence of mean diameter on impeller speed

す。分散安定剤に MC を用いた場合には、粒径は 300~500 μm の多核型マイクロカプセルが、一方、CS を用いた場合には、粒径は 100~200 μm の単核型マイクロカプセルが調製された。これは、Fig. 3 に示したように、分散安定剤に CS を用いた場合には、高い分散安定化効果によりマイクロカプセル径が小さくなることに起因しているものと考えられる。

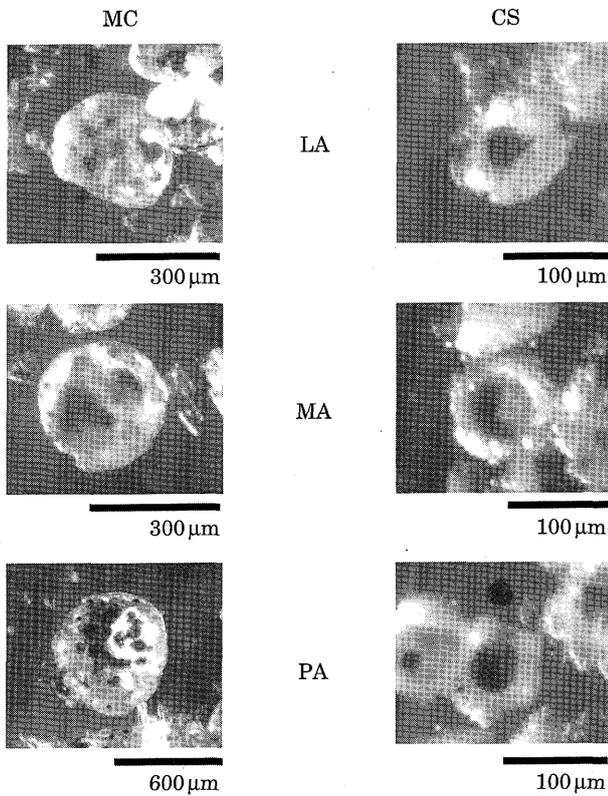


Fig. 4 Structure of microcapsules

Experimental condition ; Nr=880 rpm, amount of hem iron : 10 wt%

3. マイクロカプセル化効率及び含有率

Fig. 5 に、分散安定剤種とシェル材種がマイクロカプセル化効率 E 及び含有率 E' に及ぼす影響を示す。安定剤の添加によって、マイクロカプセル化効率 E 及び含有率 E' は向上した。また、安定剤無添加のマイクロカプセル化効率 E_0 及び含有率 E_0' と MC 添加のマイクロカプセル化効率 E_{mc} 及び含有率 E_{mc}' は、LA, MA, PA の順に減少している。これは、安定剤無添加系および MC 添加系では分散安定性が低いために、マイクロカプセル化プロセスにおいて起こる合一の頻度が高いことに起因していると考えられる。このことは、Fig. 3 に示したように、LA, MA, PA の順にマイクロカプセル径が大きくなっており、合一の頻度が大きくなっていることに対応している。また、CS 添加のマイクロカプセル化効率 E_{cs} 及び含有率 E_{cs}' は、どのシェル材の場合でも $E_{cs}=80\%$ ($E_{cs}'=16\%$) 以上の値となった。これは、分散安定剤としての CS が高い分散安定性を発現したことが、マイクロカプセル化効率及び含有率の向上にも大きく寄与したものと考えられる。

4. 黒色遮蔽性

Fig. 6 に、含有率と白色度の関係について示す。白色度は含有率の増加とともに減少しており、白色性を保つためには含有率には限界値があることが明らかとなった。また、同じ含有率であっても、MC を添加した場合より、CS を添加した場合のマイクロカプセルの白色度が高くなっている。これは、MC 添加のマイクロカプセル構造は多核型でカプセル表面にも芯物質であるヘム鉄粒子が存在したのに対し、CS 添加のマイクロカプセル構造は単核型でヘム鉄粒子がシェル材により良好に被覆されていることに起因していると考えられる。

また、同じ含有率では、LA, MA, PA の順に白色度は増加傾向を示した。すなわち、脂肪酸の分子量が大きくなるにつれて、白色性が増すことから黒色の遮蔽性が高まるも

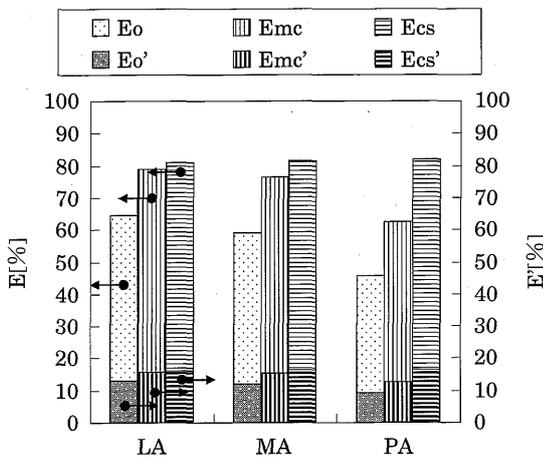


Fig. 5 Microencapsulation efficiency and content

Experimental condition ; Nr=880 rpm, amount of hem iron : 20 wt%

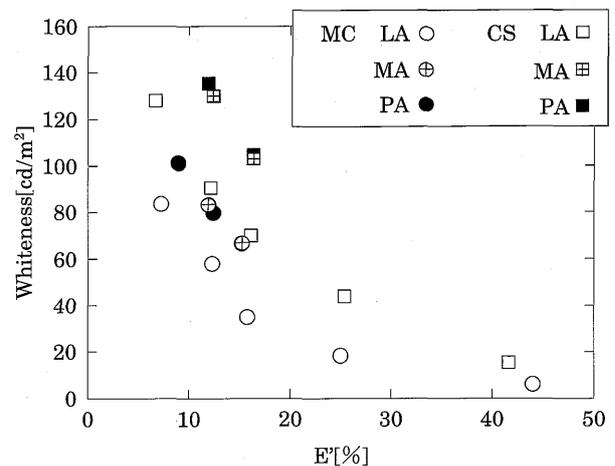


Fig. 6 Whiteness and content

Experimental condition ; Nr=880 rpm

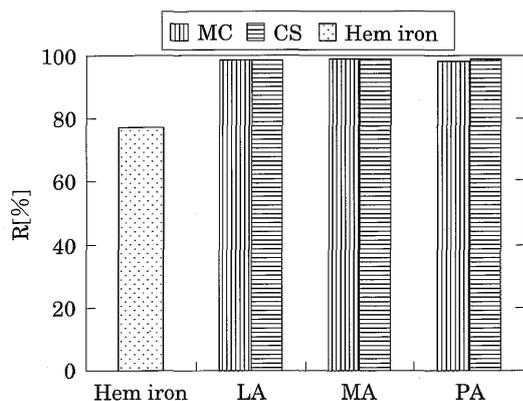


Fig. 7 Water resistance of microcapsules

Experimental condition ; Nr=880 rpm, amount of hem iron : 20 wt%

のと考えられる。

5. 耐水性

Fig. 7 に、調製されたマイクロカプセルの耐水性の結果を示す。マイクロカプセル化する前のヘム鉄粒子の耐水性が77%であるのに対し、マイクロカプセル化後の耐水性は、いずれの分散安定剤を添加した場合でも、またどのシェル材の場合でも98%以上の耐水性を示し、マイクロカプセル化によって耐水性は著しく向上した。

6. ヨーグルトへの添加

以上の結果から、マイクロカプセル化効率と黒色遮蔽性が良好であった、分散安定剤にCSを用いて調製したマイクロカプセルを、ヨーグルトに添加した。Fig. 8に、ヨーグルト100gに対し、一日に不足する鉄分量として200mgのヘム鉄粒子と、この量を含むマイクロカプセルを添加した結果を示す。無添加時のヨーグルトおよびヘム鉄粒子を添加した場合と比較すると、まだ改善の余地はあるもののマイクロカプセルを添加した場合には、黒色遮蔽性が向上していることが分かった。

要 約

可食性疎水材料である脂肪酸類を用いて、鉄分補給用機能性素材ヘム鉄粒子のマイクロカプセル化を溶融分散冷却法により試み、以下のような結果を得た。

- (1) マイクロカプセルの微粒化には、(S/O)滴調製時攪拌速度と分散安定剤としてのCSの添加が大きく寄与した。
- (2) 分散安定剤種はマイクロカプセル構造に影響を及ぼし、MC添加では多核型、CS添加では単核型のマイクロカプセル構造となった。
- (3) マイクロカプセル化効率及び含有率は、CS添加の場合で、どの脂肪酸種の場合も良好となった。
- (4) マイクロカプセル化によって黒色遮蔽性は向上したが、白色度を保つためには含有率に限界値があった。

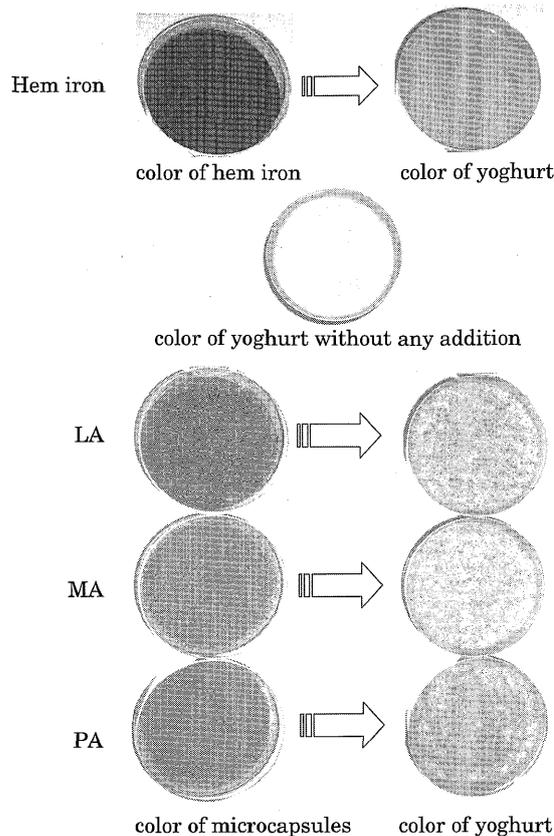


Fig. 8 Addition of microcapsules to yoghurt

- (5) マイクロカプセル化によって耐水性は著しく向上した。

文 献

- 1) 南部宏暢, 微粒子分散ピロリン酸第二鉄の吸収性と生体利用率, 化学工学会誌, 68, 481-483 (2004).
- 2) 川上 浩, 新しい鉄可溶化素材としてのラクトフェリンの有用性, 食科工, 51, 641-644 (2004).
- 3) 矢崎雅俊, 山本美穂子, 機能性食品の現状と課題, 化学工学会誌, 68, 464-468 (2004).
- 4) 古田 武, 村勢則郎, 安達修二, 辻本 進, 中村哲也, 「食品の高機能粉末・カプセル化技術」, 第1版(サイエンスフォーラム出版, 東京) (2003).
- 5) 近藤 保, 「最新マイクロカプセル化技術」, 第2版(総合技術センター出版, 東京) (1990).
- 6) 小石真純, 「マイクロ/ナノ系カプセル・微粒子の開発と応用」, 第1版(シーエムシー出版, 東京) (2003).
- 7) Benita, S., "Microencapsulation : methods and industrial applications.", Drugs and the pharmaceutical sciences ; vol. 73, (Marcel Dekker, Inc., New York) (1996).
- 8) 古田 武, 食品の高機能粉末化技術と機能特性評価, 食科工, 51, 441-448 (2004).
- 9) 目崎智子, 田口佳成, 田中真人, トリパルミチンと大豆レシチンによる親水性生理活性物質包含カプセルの調製, 食科工, 52, 80-87 (2005).
- 10) Holmberg, K., Jonsson, B., Kronberg, B. and Lindman, B., "Surfactants and polymer in aqueous solution.", 2nd ed., (John Wiley & Sons Ltd, England) (2003).
- 11) 森山 登, 「分散・凝集の化学」, 第4版(産業図書出版, 東

- 京) (1999).
- 12) 北原文雄, 古澤邦夫, 「分散・乳化系の化学」, 第 3 版 (工学図書出版, 東京) (1983).
- 13) Hosogai, K., Tanaka, M., "Effect of Impeller Diameter on Mean Droplet Diameter in circular Loop Reaction", *Can. J. Chem. Eng.*, **70**, 645-653 (1992).
- 14) 阿久津靖, 田口佳成, 田中真人, 発泡ポリスチレンのセミケミカルリサイクルによる複合体微粒子調製技術の開発, *化学工学論文集*, **28**, 569-574 (2002).
- (平成 17 年 11 月 14 日受付, 平成 18 年 2 月 13 日受理)
-