

## 食品用途向け低解繊ナノファイバー素材の特性評価及び食品への活用

Characterization of low-fibrillated nanofiber materials as food materials and the utilization for food products.

高重至成\*・内川拓也\*\*・有福一郎\*\*\*

Shisei Takashige, Takuya Uchikawa and Ichiro Arifuku

\* 食品開発研究所 農産食品・菓子グループ 現 大阪公立大農、\*\* 食品開発研究所 食品加工グループ、\*\*\* 食品開発研究所

食品業界でも SDGs の一環として、食品残渣や副産物の再利用が求められており、ディスクミルを用いたナノファイバー化の要望が挙げられている。しかし、高解繊度のナノファイバー化は生産性が悪く、食品素材由来のナノファイバーを加工食品に活用した際の特性・優位性はほとんど明らかになっていない。そこで、通常のナノファイバーよりも低解繊度の食品素材由来ナノペースト溶液の調製及び食品に添加した際の物性変化について検討を行った。その結果、原料により粘度が異なること、シュードプラスチック流体であることが確認された。また、各原料の特徴を活かした食品への活用の可能性を見出した。

## 1. はじめに

近年、様々な分野で SDGs による取り組みが行われている。食品業界でも SDGs の一環として、食品残渣や副産物の再利用が求められており、ディスクミルを用いたナノファイバー (NF) 化の要望が挙げられている。NF は通常、ディスクミルによる物理的な解繊によって調製される。しかしながら、ディスクミルによる高解繊度の NF 化は生産性が悪いいため、加圧加熱処理、化学修飾、高圧力処理等により解繊度を高めることが多く、高コストになる。また、食品素材由来の NF を加工食品に活用した際の特性・優位性はほとんど明らかになっていない。

そこで本研究では、通常の NF よりも低解繊度の食品素材由来ナノペースト (NP) 溶液の活用を目的とし、種々の原料を用いた NP の調製及び食品に添加した際の物性変化について検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材料

本研究では市販の糖漬けナタデココ、紅ズワイガニ殻粗粉碎物、乾シイタケを食品由来ナノファイバー素材として試験材料に使用した。

### 2.2 ナタデココ試料の調製および粗砕

市販の糖漬けナタデココを一晩流水で脱糖処理を行った。次いで、脱水機 ((株) 大道産業製、OMD-10R) を用いて脱水を行った。脱水したナタデココをサイレントカッター (MADO MTK661) により粗粉碎し、ナタデココ試料とした。

### 2.3 カニ殻試料の調製および粉砕

カニ殻粗粉碎試料の脱灰、色素のエタノール抽出処理は有福の方法を参考に行ったり。すなわち、脱灰処理のため、市販の紅ズワイガニ殻粗粉碎物に対して 2 規定の塩酸を 3 倍量添加し、6 時間静置した。再度紅ズワイガニ殻粗粉碎物に対して 2 規定の塩酸を 3 倍量添加し、一晩静置し、脱灰処理を行った。一晩静置後、ネットに入れ、十分に水晒しを行った。次いで、脱水機 ((株) 大道産業製、OMD-10R) を用いて脱水を行った。これら脱灰紅ズワイガニ殻粗粉碎物に対して 2 倍量となる 70 vol% のエタノール溶液を添加、攪拌し、エタノール濃度が 50-60wt% となるように加水調整を行った。これらを 60°C の水槽で 1 時間加温した後、一晩静置した。一晩静置後、再度ネットに入れ、脱水機を用いて脱エタノールを行った。これら処理後紅ズワイガニ殻粗粉碎物を 40°C で一晩乾燥し、ウイングミル (三庄インダ

ストリー（株）製、WM-10）を用いて0.4mmメッシュパスまで処理し、カニ殻粉末試料とした。

## 2.4 シイタケ試料の調製および粉砕

市販の乾シイタケをウイングミルを用いて0.4mmメッシュパスまで処理し、これらを乾シイタケ粉末試料とした。

## 2.5 ナノペースト溶液の調製

各種試料に加水し、原料溶液を調製した。原料溶液のNP加工にはディスミル装置（増幸産業（株）製、マスコロイダー MKZA6-2）を用いた。NP加工に用いたグラインダーは、MKGC-80を使用した。ディスクミルによる解繊工程は、産総研中国センターセルロース材料グループで用いられている手段に準拠して、NPの解繊処理を行った<sup>2)</sup>。解繊処理に際して、回転速度を一定とし、ディスクミルの石臼の締め付けを段階的に強くすることで解繊度合いを高めた。事前に設定した締め付け度合いをそれぞれ解繊レベル1（締め付け低）、解繊レベル2（締め付け中）、解繊レベル3（締め付け高）の3種類に設定し、解繊後サンプリングを行い、ナタデココNPは2wt%、カニ殻NPは3wt%、シイタケNPは9wt%となるように加水し、濃度調整を行った。尚、カニ殻NP（解繊レベル3）は解繊途中の急激な発熱により調製することができなかった。

## 2.6 ナノペースト溶液の粒度分布測定

各種NP溶液を1wt%に希釈し、10,000g×5分間遠心分離を行った。上清を40μm径のストレーナーでろ過し、得られた溶液の粒度分布をレーザー回折式粒度分布測定装置（Malvern製LMS-3000）の湿式分散ユニットを用いて測定した。得られた結果からナノファイバーとしての定義である1μm未満の体積分率を抽出し、最頻値及び最小値を求めた。

## 2.7 ナノペースト溶液の粘度測定

各種NP溶液の粘度はB型粘度計（TOKIMEC製、DVL-BII）を用いて測定した。溶液は25℃とし、ロー

ターはナタデココNP及びカニ殻NPはNo.4を、シイタケNPはNo.3をそれぞれ使用した。

## 2.8 ナタデココNPをうどん麺に添加した際の特性

うどん生地は表1の配合で調製した。その際、ナタデココNP（解繊レベル3）または、比較としてセルロースナノファイバー（（株）スギノマシン製、Binfiis標準）を使用した。もちつき機（象印マホービン（株）製、BS-ED10）を用いて2分毎に生地を中央に寄せながら計12分混練した。手動で軽く成形後、25℃×2時間熟成した。これら生地を4等分して、圧延し、幅、厚さ4mmに切断した後、15分間茹で、氷水冷却した。これら茹で麺をクリープメーター（（株）山電製、RE2-33005S）、楔形のプランジャー（30mm×1mm）を用いて経時的に破断強度を測定した。

表1 うどん生地配合表

材料 [wt%]	コントロール	ナタデココNP	セルロースNF
中力粉	65.0	64.5	64.5
食塩	3.5	3.5	3.5
ナタデココNP（解繊レベル3） （固形換算）		**0.5	
セルロースNF* （固形換算）			**0.5
水	31.5	31.5	31.5
合計	100	100	100

\*（株）スギノマシン製；Binfiis標準

\*\* 生地中固形分濃度0.5%となるよう添加

## 2.9 カニ殻NPの殺菌による色調変化

3wt%カニ殻NPをオートクレーブ（ヤマト科学（株）製、SQ500）を用いて121℃×20分殺菌処理を行った。

## 2.10 カニ殻NPのうどん生地への分散性の検証

うどん生地は、表2の配合で調製した。比較として、紅ズワイガニ殻粉末試料を使用した。カニ殻NPおよびカニ殻粉を添加した生地は、手動で混練し、25℃×2h熟成した。これら生地を厚さ4mmまで圧延したのち、7cm角に切断し、15分間茹で、氷水冷却した。これら茹で生地表面の水を軽くふき取り、分散性の検証を行った。

表2 カニ殻 NP うどん生地配合表

材料 [%]	コントロール	カニ殻粉末	カニ殻NP
中力粉	65.0	64.0	64.0
食塩	3.5	3.5	3.5
カニ殻粉末 (固形換算)		1.0	
カニ殻NP (解繊レベル1) (固形換算)			1.0
水	31.5	31.5	31.5
合計	100	100	100

\* 生地中固形分濃度1%となるよう添加

## 2.11 シイタケ NP の乳化、分散性の検討

種々の固形分濃度に調整したシイタケ NP (解繊レベル1) とごま油を、水系 70、油系 30 の割合で、バイアル瓶 (40×120mm) に入れ、手で 30 秒間攪拌し、分散・乳化させた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 粒度分布測定による解繊度合いの評価

各原料及び濃度で NP 加工した検体の粒度分布測定結果を表 3～5 に示す。すべての原料において、解繊レベル1で 1μm 未満の粒度をもつ繊維を確認することができ、NP を調製できていることが確認された。また、解繊レベルを上げることで、最頻値及び最小値が減少しており、解繊度合いが高まっていることが確認された。

原料によっても解繊の容易さが異なり、特にシイタケ NP は他の原料と比較して高濃度でかつ締め付け度合いが低くとも十分に解繊されることが分かった。

表3 固形分2%ナタデココNPの粒度分布測定結果

	解繊レベル1	解繊レベル2	解繊レベル3
最頻値 [μm]	0.558	0.432	0.432
最小値 [μm]	0.137	0.093	0.082

表4 固形分3%カニ殻NPの粒度分布測定結果

	解繊レベル1	解繊レベル2	解繊レベル3
最頻値 [μm]	0.720	0.558	調製不能
最小値 [μm]	0.380	0.228	

表5 固形分9%シイタケNPの粒度分布測定結果

	解繊レベル1	解繊レベル2	解繊レベル3
最頻値 [μm]	0.380	0.335	0.295
最小値 [μm]	0.049	0.043	0.034

## 3.2 ナノペースト溶液の粘度測定結果

各 NP 溶液の粘度を、B 型粘度計を用いて測定した結果を図 1 に示す。原料により粘度が異なること、および 3 種類の原料及び解繊レベルにおいて、回転速度に応じて粘度が下がるシュードプラスチック流体であることが確認された。また、回転速度 60 rpm、180 秒経過後の粘度において、締め付け度が及ぼす粘度の影響を測定した結果を図 2～4 に示す。ナタデココ及びカニ殻 NP では、解繊レベル 1 から 2 において、粘度の上昇が確認された。対して、シイタケ NP では解繊レベルの増加に伴い粘度の低下がみられた。

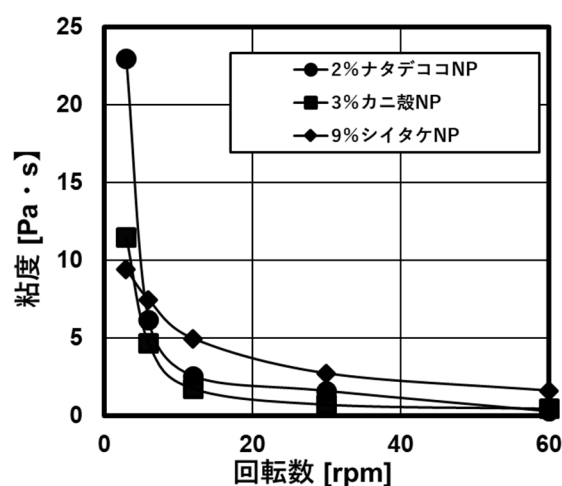


図1 回転数による粘度変化測定結果 (180秒後)

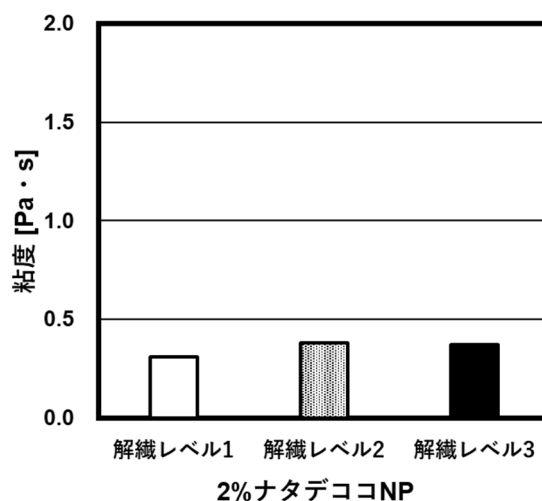


図2 解繊レベルによる粘度変化 (ナタデココ NP)

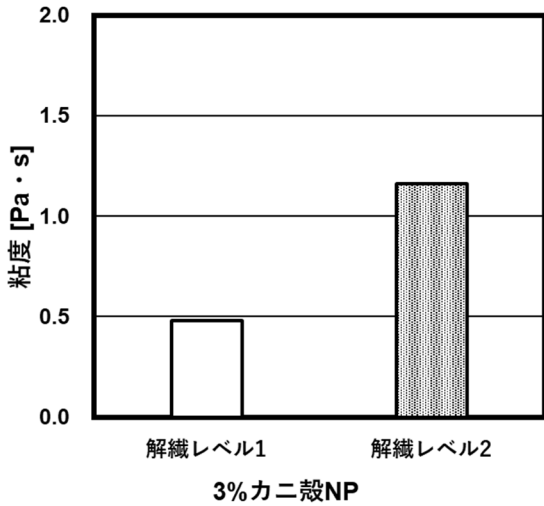


図3 解繊レベルによる粘度変化 (カニ殻 NP)

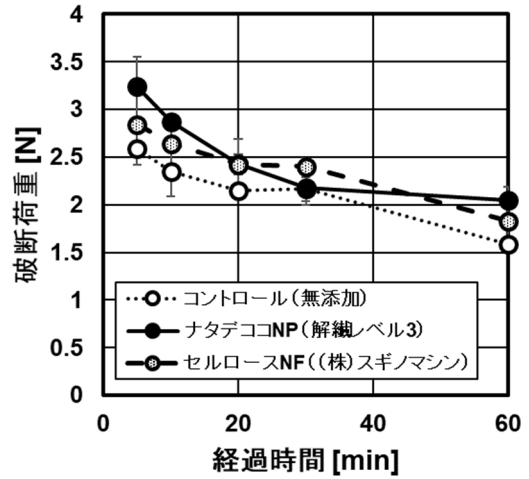


図5 うどん破断強度測定結果

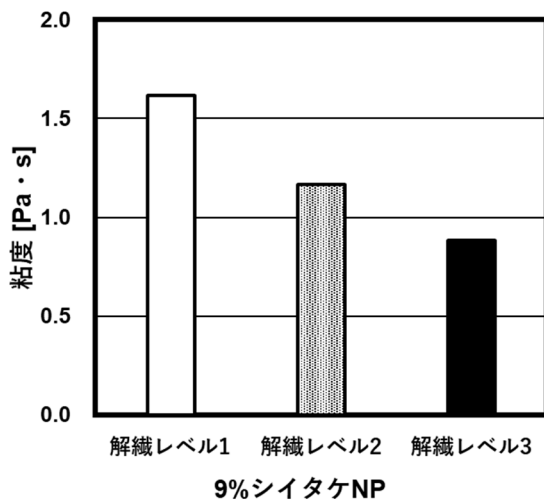


図4 解繊レベルによる粘度変化 (シイタケ NP)

### 3.3 ナタデココ NP をうどん麺に添加した際の特性

新居佳孝らの先行研究により、セルロースナノファイバーをそば麺に添加することで破断荷重が大きくなることが明らかとなっていることから、セルロースナノファイバーよりも解繊度の低いナタデココ NP でも同様の効果が表れるか検討した<sup>3)</sup>。

茹で後、経時的に測定した結果を図5に示す。ナタデココ NP またはセルロース NF を添加することで、破断荷重が大きくなり、20分経過後でコントロール茹で後5分と同等の硬さであった。以上のことから、解繊度の低いナタデココ NP も、セルロース NF と同様に破断強度及び保存性の向上に寄与すること示唆された。

### 3.4 カニ殻 NP の殺菌による色調変化

カニ殻 NP の 121℃×20 分の加熱殺菌を行った結果を図6に示す。カニ殻 NP は特徴的な薄桃色をしており、殺菌後も特徴的な色調を保持することを確認した。



図6 カニ殻 NP の殺菌による色調変化

### 3.5 カニ殻 NP のうどん生地への分散性の検証

茹で後の生地サンプルを図7に示す。粉末、NP 共にコントロールと比較して、特徴的な桃色をしているが、NP を練りこんだ方がより鮮やかであった。また、粉末を練りこんだ場合、目視で粉末を確認することができたことから、NP を練りこんだ方がより均一に分散する

ことが確認できた。

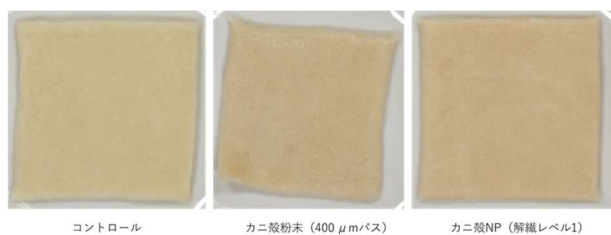


図7 カニ殻粉末、カニ殻 NP 添加によるうどん生地の色調変化

### 3.6 シイタケ NP の乳化、分散性の検討

種々の固形分濃度に調整したいいたけ NP (解繊レベル 1) を用いて、水系 70、油系 30 の割合でごま油を分散・乳化させ、8 時間静置した結果を図 8 に示す。

固形分濃度が上がるに従い、分散・乳化能が高くなることが確認された。また、比較として使用したナタデココ NP (解繊レベル 3 ; 固形分濃度 1% 添加) では繊維が凝集しており、分散にムラが生じているように見受けられた。対して、しいたけ NP では繊維が均一に分散しており、原料によって濃度や解繊度が乳化・分散能に寄与することが示唆された。



図8 しいたけ NP の固形分濃度が及ぼす分散・乳化の影響

## 4. おわりに

食品素材由来のナノペーストは、原料によって添加可能濃度及び解繊のしやすさが異なり、特にシイタケ NP は他の原料と比較して高濃度でかつ締め付け度合いが低くとも十分に解繊されることが分かった。また、原料により粘度が異なること、および 3 種類の原料及び解繊レベルにおいて、回転速度の増加に応じて粘度が下がるシュードプラスチック流体であることが確認

された。

食品素材由来の NP を食品に添加した際の物性変化を測定した結果、うどん麺にナタデココ NP を添加することで、セルロースナノファイバーと同様に破断強度及び保存性の向上に寄与することが示唆された。

カニ殻 NP は特徴的な薄桃色をしており、加熱殺菌を行っても、特徴的な色調を保持することが確認でき、カニ殻 NP をうどん生地中に練りこむことで、カニ殻粉末を練りこんだものと比較して、均一に分散することが明らかとなった。

シイタケ NP に分散・乳化能が確認でき、原料によって濃度や解繊度が乳化・分散能に寄与することが示唆された。

## 文献

- 1) 有福一郎; 油脂等の機能性素材の高品質化と応用技術の開発 (第 1 報) カニ殻からのアスタキサンチンの抽出, 鳥取県産業技術センター研究報告, 16, p.28-31(2013).
- 2) 産総研中国センターセルロース材料グループ公開情報; ディスクミル装置を用いたナノセルロース製造の概要, [https://unit.aist.go.jp/ischem/ischem-clm/technical\\_point/technical\\_point13.html](https://unit.aist.go.jp/ischem/ischem-clm/technical_point/technical_point13.html)
- 3) 新居佳孝ら; セルロースナノファイバーを添加したソバ麺の品質改善効果, 徳島県立工業技術センター研究報告, 26, p.37-40 (2017).