

学 位 論 文 の 要 旨

論文題目 急速冷却および等温結晶化過程における OPO/POP 2 成分混合系の
分子間化合物形成に関する物理化学的研究

広島大学大学院生物圏科学研究科
生物機能開発学 専攻
学生番号 D151974
氏 名 仲西 賢剛

序章

近年は健康ブームと呼ばれるように、油脂業界の動向に関して、オレイン酸を摂取することによる健康に対する期待の増加や、水素添加油脂などに多く含まれるトランス脂肪酸を忌避する傾向、心筋梗塞などのリスクを高める飽和脂肪酸の摂取量を低減する傾向などがみられる。その結果、加工油脂業界では使用する固体脂の種類が減少し、油脂製品の物性に大きく影響を与えている。マーガリンは一般的に、製品の結晶核となる高融点油脂と、骨格をなす中融点油脂と、伸展性や粘性を付与するための低融点油脂を組み合わせて配合している。しかし、上述の理由から、油脂製品に自由に使用可能な固体脂種が激減しており、それぞれの融点の油脂が分離しやすくなっているのが現状である。

そこで本研究では、1,3-dioleoyl-2-palmitoyl-*sn*-glycerol (OPO) と 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol (POP) の 2 成分混合系が形成する分子間化合物 (Molecular Compound, MC) に着目した。油脂結晶は、主成分であるトリアシルグリセロールのグリセリン分子に結合した 3 分子の脂肪酸基が、炭化水素鎖に平行方向に配列したラメラ構造を形成するが、MC 結晶は、それぞれのパルミチン酸基、オレイン酸基を同じラメラ面へと集めることで、それぞれの単成分では形成しない 2 鎖長 β 型と呼ばれる安定な結晶を形成することが報告されている。これは、組成としてオレイン酸を多く含むにもかかわらず、常温で固体として存在し、安定性にも優れていることから、忌避されている飽和脂肪酸や、トランス脂肪酸を多く含む水素添加油脂などの固体脂の代替としての使用が期待されている。MC の形成において重要な点は、OPO のような低融点の油脂を、常温で結晶化可能であるという点である。これにより、従来であれば伸展性や粘性を付与するために使用していた油脂が、製品の骨格の形成に使用可能となり、新しい固体脂としての利用が期待される。加えて、OPO と POP は食用油脂のなかでも比較的安価である豚脂やパーム油の主成分であるため汎用性に優れ、油脂加工により必要な油脂成分を濃縮することも可能である。

以上の理由から、OPO/POP 2 成分系が形成する MC を油脂製品に応用することが望まれるが、これまでに研究されている MC の物性は基礎的なものが多く、産業的に応用可能な研究はほとんど行われていないのが現状である。そこで、本研究では工業的な結晶化条件下での MC の結晶化挙動を明らかにすることを目的とした。まず、マーガリンの製造条件下で生じる急激な冷却による油脂の結晶化に着目し、急激な冷却における結晶化を模倣するために、試料直下にヒーターを持ち、急激な温度制御が可能である入力補償型示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)を使用して、最大冷却速度 150 °C/min での MC の結晶化挙動を観察した。また、急激な冷却により、数秒~十数秒で変化してしまう油脂結晶の多形変化を観察するために、放射光時間分割 X 線回折法(Synchrotron Radiation Time resolved X-ray Diffraction, SR-TXRD)を利用した。

第二章 冷却速度依存的な OPO/POP 2 成分系の分子間化合物形成について

本章では、OPO:POP = 5:5 混合物を用いて、これまでに報告されている徐冷条件下と、急激な冷却条件下における MC の結晶化挙動を比較し、冷却速度を変化させた場合の MC 結晶化挙動を明らかにするために検討を行った。DSC を利用した冷却測定から、冷却速度 5 °C/min 以下の徐冷条件下では発熱ピークを 1 つ観察し、これまでに報告されているように MC の結晶化を確認した。一方、冷却速度を増大させると、冷却速度 40 °C/min 以上の急冷条件下において、MC の結晶化に対応すると考えられる発熱ピークが消失し、MC が形成しなかったことが示唆された。このとき、150 °C/min まで同様に、新しい 2 つの発熱ピークを観察したため、OPO と POP が別々に結晶化し、共晶を形成したことが示唆された。

これらの相挙動は、兵庫県に所在する大規模放射光施設、SPring-8 の BL19B2 を利用した SR-TXRD 測定により明らかにした。その結果、冷却速度 5 °C/min における徐冷条件下において、主に MC 結晶由来の回折線を観察し、MC 結晶の形成を確認したが、OPO や POP 由来だと考えられる弱い回折線も同時に観察し、OPO や POP もわずかに結晶化していることが明らかになった。一方、冷却速度 40 °C/min における急冷条件下において、OPO と POP 由来だと考えられる回折線のみを観察したため、MC 結晶が形成せず OPO と POP が共晶を形成したことが明らかになった。加えて OPO:POP=5:5 混合物において、POP は急冷により Sub- α 型の結晶多形を形成することが示された。

次に、油脂結晶の加熱による安定多形への転移を利用した、MC 結晶の形成を試みた。先ほどのすべての冷却測定の後、加熱速度 10 °C/min での DSC 測定を行ったところ、すべての加熱測定において約 35 °C に MC 結晶の融解由来だと考えられる吸熱ピークを観察し、MC 結晶の形成が示唆された。そこで、先ほどと同様に SR-TXRD 測定により結晶多形解析を行った結果、OPO と POP が別々に結晶化したと考えられる冷却速度 40 °C/min においても、18 °C 以上に加熱することにより規則性の高い MC 結晶由来の回折線を観察した。

以上の結果より、徐冷条件下においては MC 結晶が形成するが、冷却速度 40 °C/min 以上の急冷条件下では MC 結晶は形成せず、OPO と POP が別々に結晶化することが明らかになった。しかし、冷却において OPO と POP が共晶を形成しても、加熱による油脂結晶の多形転移により MC 結晶が形成可能であることが明らかになった。

第三章 組成及び冷却速度依存的な OPO/POP 2 成分系の分子間化合物形成について

本章では OPO:POP = 5:5 混合物だけでなく、OPO:POP = 4:6 混合物や OPO:POP = 6:4 混合物を用いて急冷条件下での MC の結晶化挙動を観察した。測定は、第二章と同様に DSC 測定と SR-TXRD 測定を行った。まず、第二章において観察した OPO:POP = 5:5 混合物の、冷却速度変化における MC の結晶化挙動を詳細に解析するために、第二章では測定できなかった冷却速度 5 °C/min から 40 °C/min 間の結晶多形解析を行った。その結果、冷却速度 35 °C/min 以上において MC 結晶由来の回折線が消失し、MC 結晶が形成しないことが明らかになった。

次に、OPO:POP = 4:6 混合物を用いた DSC 冷却測定では、MC 結晶由来だと考えられる発熱ピークが 50 °C/min 以上において消失したことから、急冷条件下において OPO:POP = 5:5 混合物を用いた時よりも MC 結晶が安定化したことが示唆された。一方、OPO:POP = 6:4 混合物を用いた DSC 冷却測定では、MC 結晶由来だと考えられる発熱ピークが 20 °C/min 以上において消失し、急冷条件下において OPO:POP = 5:5 混合物を用いた場合よりも MC 結晶が不安定化したことが示唆された。

これらの相変化を SR-TXRD 測定によって結晶多形解析したところ、OPO:POP = 4:6 混合物を用いた冷却速度 40 °C/min の結果において MC 結晶由来の回折線を観察し、OPO:POP = 5:5 混合物を用いた場合よりも高い冷却速度で MC 結晶が形成することが示された。このとき、POP の α 型から Sub- α 型への結晶多形変化が観察できなかったため、POP 組成の増加によって POP の Sub- α 型への結晶多形変化が抑制されたことが示され、これにより MC 結晶が比較的安定に存在したと考察した。一方、OPO:POP = 6:4 混合物における SR-TXRD 測定では、冷却速度 25 °C/min 以上において MC 結晶由来の回折線が消失した。また、冷却速度 20 °C/min 以上で POP の α 型から

Sub- α 型への結晶多形変化を観察した。これは、OPO 組成の増加により POP の Sub- α 型への結晶多形変化が促進されたことが示され、これにより MC 結晶の安定性が低下したと考察した。

以上の結果より、POP 組成を増加させることで急冷条件下での MC 結晶の安定性が増大し、OPO 組成を増加させることで急冷条件下での MC 結晶の安定性が低下することが明らかになった。また、MC 結晶の形成には、POP の α 型から Sub- α 型への結晶多形変化が影響を与えており、その結晶多形変化は 2 成分系の組成比に影響を受けることが明らかになった。

第四章 等温結晶化における OPO/POP 2 成分系の分子間化合物形成について

本章では、OPO:POP = 5:5 混合物や、OPO:POP = 4:6 混合物、OPO:POP = 6:4 混合物を用いて、製造時の冷却工程における設定温度での冷却、結晶化を模倣した、等温条件下での MC の結晶化挙動を観察し、MC が優位に結晶化する温度を決定することを目標として検討を行った。DSC 測定は第二章と同様に、SR-TXRD 測定はつくば市に所在する高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー、BL6A を利用して行った。まず、OPO:POP = 5:5 混合物を用いて DSC 等温結晶化測定を行った結果、結晶化温度 12~8 °C において発熱ピークを 1 つ観察し、SR-TXRD 測定の結果、12~10 °C において MC 結晶由来の回折線のみを観察した。また、OPO:POP = 4:6 混合物や、OPO:POP = 6:4 混合物を用いて同様に測定を行った結果、OPO:POP = 4:6 混合物では、すべての温度において MC と POP 結晶由来の回折線を観察したが、OPO:POP = 6:4 混合物においては結晶化温度 14~6 °C において MC 結晶由来の回折線のみを観察した。

以上の結果より、OPO:POP = 5:5 混合物では結晶化温度 12~10 °C で MC 結晶のみを優位に形成することが明らかになり、OPO:POP = 6:4 混合物ではその温度領域が拡大すること、OPO:POP = 4:6 混合物においては MC 結晶のみを優位に結晶化させる温度が存在しないことが明らかになった。

第五章 総括

本研究では、これまでほとんど明らかにされていなかった工業的な冷却条件下における、MC の結晶化挙動に関する知見を得ることができた。MC 結晶の形成においては、冷却速度に大きな影響を受けており、熱力学的に安定な相図についての研究とともに、冷却速度を変化させた場合の状態図についての研究も必要であることが示された。また、OPO と POP の組成を変化させることによってもその結晶化挙動に影響を与えることが明らかになった。

工場では急激な冷却だけでなく、せん断や圧力、流れなどの影響も受けるため、更なる検討が必要となるが、今後も高品質、高付加価値製品を製造するために、実際の製造現場で生じている条件下における油脂の結晶化挙動を明らかにしていきたい。