

脂質の構造と物性—食品物理学の立場から

佐藤清隆

1. はじめに

脂質は、タンパク質や炭水化物と並ぶ主要な栄養素であるだけでなく、水に不溶な脂溶性機能物質を溶解させ、界面活性剤によってエマルションとして水に分散するなどの機能性を有する有機物質である。ほとんどの脂質の融点は100℃以下で、固体状態では多様な構造を発現し、それぞれの構造が小さな外的エネルギーで他の構造に転移する。このような性質は、物質群としてのソフトマター（あるいはソフトマテリアル）に共通である。

食品における脂質の有用性はきわめて多岐にわたっており、固体状の脂質もチョコレート、マーガリン、ショートニング、ホイップクリームやアイスクリームなどのコロイド分散系の食品で、融解挙動やテクスチャー形成などの物理的性質の決定に重要な役割を果たしている。食品以外にも、化粧品や医薬品などにおいて、ソフトマターとしての脂質に固有な物理的性質が利用されている。

本稿では、さまざまなコロイド分散状態における食品を構成する脂質の構造と物性の制御に関する最近の研究を、食品物理学という視点からレビューしたい。前半で脂質の構造と物性の基本的な知識を整理し、後半で代表的なコロイド分散系における脂質の存在状態と脂質の構造的な特徴を理解した後に、今後の研究課題を提起する。なお、本文は読みきり型の解説であるので、文中での参考文献の指定は割愛して、末尾にまとめて紹介する。

2. 食品の製造と食品物理学

図1に示すように、多くの食品は多成分からなる原材料が高温で融解ないしは溶解状態で混合され、その後の冷却過程を経て製造される。もちろん実際の食品にはさまざまなバリエーションがあるが、ほとんどの食品では溶融・混合された状態から単純に冷却されるのではなく、冷却過程で攪拌やせん断力を加えたり、冷却-昇温-再冷却を繰り返したり、水や乳化剤を添加して攪拌操作などを行う（プロセッシング操作）。脂質を含む食品も例外ではない。

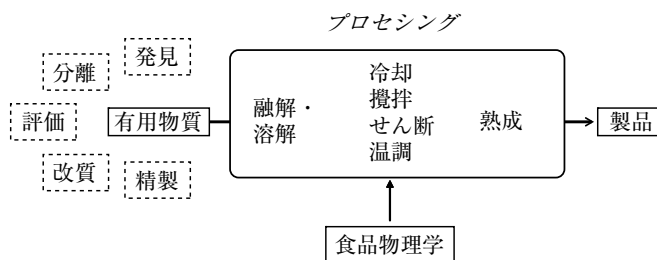


図1 食品の製造プロセス

このプロセッシングの段階において食品物理学は食品工学と並んで重要な役割を果たすが、食品物理学の果たす役割は以下に集約されよう。

- (1) 有用物質の生体機能性の保持：製造から流通・消費・摂取、さらには小腸上皮細胞から吸収されるまで、生体機能性を保持させること。

- (2) 最適な準安定状態の維持：ほとんどが熱力学的に準安定な状態にある食品を、製造・流通・消費・摂取の段階で、準安定な状態のままで維持すること。
- (3) 機能性の向上：使用する場合の機能性と摂食時における機能性（おいしさ）を、物性面で発現すること。

図2には、脂質を含む食品がおかれている代表的な物理的状态として、固体、ゲル、エマルジョン、ホイップをとりあげてその特性を示す。いずれの物理状態も熱力学的に最安定な状態ではない。この中で固体が最も安定な状態で、チョコレートはその代表である。しかしチョコレートにおいても、脂質結晶の作る固体マトリックスの中に砂糖やカカオマスなどの微細な粒子が分散した準安定な状態となっている。

準安定な状態となるように生産された製品は、すぐに消費者の元へ届けられるのではなく、熟成のための保存期間を必要とする場合が多い。熟成には発酵などの生物学的熟成、フレーバー変化などの化学的熟成、およびテクスチャー変化などの物理学的熟成がある。熱力学的な安定性という観点からみると、製造直後だけでなく、熟成した後の段階でも依然として準安定状態である。最安定状態とは、多成分の素材が個々の成分に分離し、それぞれの成分が与えられた温度・圧力のもとで最も安定な構造になる場合であるが、ほとんどの食品で、実際に食している状態は最安定状態ではない（図3）。したがって物理的熟成とは、製造直後の準安定状態（あるいは不安定状態）から次の準安定状態への転移を促進することに他ならない。これに対して最安定状態への移行は物理的変性となり、おいしさの減退につながり、製品の価値を著しく損なう。

以上をまとめると、コロイド分散系としての食品の構造と物性の制御は、図3に示す微妙な準安定状態の間の転移の制御に等しいといえよう。しかも、この性質は食品のおいしさと密接な関係がある。次節で詳しく述べるが、チョコレートについてこの関係を簡単に説明する。

結晶性食品であるチョコレートは、固体脂に水溶性と脂溶性の微粒子が分散したサスペンション状態であるだけでなく、固体脂は準安定な結晶構造でなければ、チョコレートの美味しさを決める分散性や融解特性が発揮されない。チョコレートには、水溶性成分として砂糖、粉乳、カカオマスの水溶性成分、水溶性香料がふくまれ、脂溶性成分としてココアバター、脂溶性香料、カカオマスの脂溶性成分が含まれる。液体としての水分はほとんど含まれないので、水溶性成分は固体状の粉末としてココアバターの結晶中に分散し、サスペンション状態となっている。

チョコレートの材料を融解して攪拌し、微粒子化した後に冷却してココアバターを最適な結晶多形に固めればチョコレート製品が出来るが、そのあとに熟成が必要である。標準的なチョコレートの熟成期間は20℃前後で1ヶ月といわれる。熟成においては、最初の1週間で味が変わり、1ヶ月で落ち着くが、その一方で熟成が長すぎると「味が腑抜ける」。熟成中に生じる化学的熟成は「味のなじみ」といわれ、苦味成分が目立たなくなり、低分子量成分が消失するのでフレーバーが落ち着き、甘味と苦味や酸味がなじんでくる。物理的熟成はスナップ性の向上にあり、ココアバター結晶の多形変化（次節で詳しく説明する）や低融点油脂の完全な結晶化が生じる。その結果、熟成が始まって1週間後には、ココアバターの融点は約0.5℃上昇する。

チョコレートの物理的な変性はファットブルームで、ほとんどの製品でファットブルームに起因する賞味

状態	特性
固体	融解 テクスチャー
ゲル	保形性 テクスチャー
エマルジョン	
O/W	分散性 包含性
W/O	分散性 テクスチャー
ホイップ	分散性 保形性

図2 脂質物性における状態-特性の相関

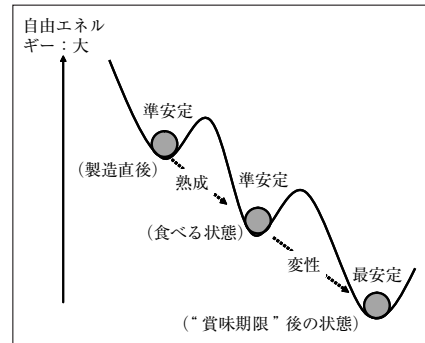


図3 物理的熟成の考え方

期限は「28℃以下で1年」とされている。ファットブルームは、不適切な温度管理によりココアバター結晶が成長して粗大化する現象で、ココアバターの結晶多形の転移や結晶成長、それを促す低融点油脂成分の組成変化など複雑な要素が絡んで発生する。ファットブルームがおきたチョコレートは、表面が白濁して外観が悪くなるだけでなく、ココアバターの融点が2-3℃上昇するので口どけが悪くなり、内部でも均一なテクスチャーが壊れ、1ミクロン以下であったココアバターの結晶も数ミクロンから数10ミクロンまで増加してざらついた食感となる。

チョコレートを食べて口中で溶かして味わう場合に、チョコレートの状態変化が味の変化に影響を及ぼす。図4に、ミルクチョコレートの味覚の時間変化を示す。口中ではココアバターの結晶が融解するのでサスペンション状態からエマルション状態に変わるが、それはW/Oタイプのエマルションである。W/Oエマルション状態では融解した油脂が水溶性成分を閉じ込めているので、最初の味と香りは脂溶性成分が関与する。しかし、唾液が咀嚼により油相と混合することによりW/OエマルションからO/Wエマルションに急速に転相し、それに伴って水溶性成分の味覚が強く現れる。このようなダイナミックな味の変化は、舌の表面近傍や鼻腔にフレーバーを送る口腔表面で局所的に相違があり、それぞれの部位におけるW/OエマルションからO/Wエマルションへの転相機構に依存すると思われるが、今後の詳細な研究が必要である。

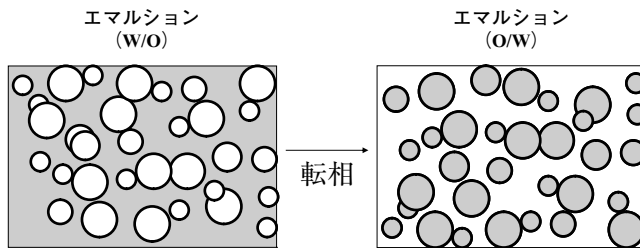


図4 ミルクチョコレートの味覚の時間変化

3. 脂質の物性・構造と結晶多形

コロイド分散状態の食品において脂質物性が重要な役割を果たすのは、固体状脂質の融解挙動やテクスチャー形成である。たとえば、可塑性脂質であるマーガリンやファットスプレッドはW/O型エマルションであり、連続相の油相は液油と固体脂の混合状態にある。その固体脂のネットワークが、可塑性脂質の機能性、すなわち温度の変動に対する硬度や粘度の変化を左右している。可塑性脂質の用途によってその機能性は変動し、例えばパン生地への練りこみ用マーガリンの場合は、温度変化に際して硬度や粘度が変わらないことが望まれる。一方、家庭用マーガリンでは冷蔵庫から出した直後でも展延性が高いと同時に、口中では速やかに溶けることが望まれる。このような固体脂の可塑性に影響を与える要因は、固体脂含量、脂質の融点、結晶多形、および結晶ネットワークである。この中で最も重要なものは結晶のネットワークで、それは固体脂を構成する高融点結晶のサイズと集合組織に大きく左右される。図5に、脂質結晶ネットワークの形成過程を模式的に示す。

まず、固体脂の融点以上の液体で油相だけでなくフレーバーや他の成分を混合した後に、それを冷却して過冷却（溶液を含む場合は過飽和）状態にする。通常、過冷却は短時間で達成されるが、その中から結晶の核形成が起り、続いて結晶核が成長する（結晶成長）。後述するように、最初に現れる結晶には不安定な結晶多形が多いので、より安定な結晶多形になるように再結晶化が行われる。この状態が製品として望

時間	物理現象	サイズ
～秒	過冷却・過飽和液体	
	↓	
～分	核形成	～ 50 nm
	↓	
～時間	結晶成長	200 nm ～ 1 mm
	↓	
～日	再結晶化	1 mm ～ 20 mm
	↓	
～月	相分離・粗大化	20 mm ～ 100 mm

図5 脂質結晶ネットワークの形成過程

まれる準安定状態である。流通過程や保存の段階でしばしば変性が起こるが、そこでは異なる固体脂成分の相分離や結晶の粗大化が生じる。固体脂の核形成、結晶成長、再結晶化、ならびに相分離や結晶の粗大化に決定的な影響を与えるのが、脂質結晶の多形現象である。

多形現象は、「同一の化学組成を持ちながら、異なる結晶構造を持ち、異なる結晶形を示す現象」と定義される。

図6に示すように、脂質（triacylglycerol；TAG）結晶は多形現象によってその性質が大きく変わるが、図2に示したさまざまな製品の物理状態に依存して最適な脂質結晶多形の発現状態が異なり、またそれによって脂質の物性と構造が異なる。例えば、マーガリン、ファットスプレッド、ショートニングの中に含まれる脂質結晶は β' 型であり、ココアバターからなるチョコレート中のココアバター結晶は β 型、さらにアイスクリーム中の乳脂肪の結晶は β' 型である。水溶性物質（例えばビタミンC）を脂質結晶膜でコーティングして錠剤化するときの脂質結晶多形は、 α 型である。

これらの結晶多形は可塑性固体脂の機能性と関係している。たとえば、 β' 型は微細な結晶ネットワークを作るので展延性にすぐれたマーガリンやスプレッドの作成に必要である。さらに微細な気泡を取り込みやすいので、きめ細かい気泡を必要とするソフトケーキに用いられるショートニング中の固体脂は β' 型である。一方、 β 型は固くて針状の大きな結晶となりやすいので、気泡や水滴を取り込む性質は著しく低下するので、ショートニングやマーガリンには不適である。しかしチョコレートの場合、脂質結晶が β 型であれば密度が高いため型離れがしやすく、表面がつややかでスナップ性（パリッと折れやすくなる）も上がるので、後述するようにココアバターの結晶は β 型となっている。さらに、ビタミンC結晶粉末を保護するために高融点脂質をコーティングするが、その多形は α 型となっている。その理由は、密度が高く結晶性のよい β' 型や β 型よりも、密度の低い α 型の無定形的な結晶形態がコーティング性を向上させるからである。不安定多形である α 型は経時的により安定な β' や β に転移するが、融点が高い脂質の場合は $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ の転移が遅くなるので、コーティング用の脂質は植物油を完全水素添加した硬化油を用いる。

次節でコロイド分散系の脂質食品における固体脂の役割を考察するが、そのための基礎的な知識として、以下にTAGの結晶多形現象を整理する。

3.1 結晶多形の特徴

TAGの結晶多形構造は、主に鎖長構造と副格子構造によって理解される。

(a) 鎖長構造

鎖長構造とは、1ラメラを形成するのに要する脂肪酸鎖の数により定義される。図7 (a) でトリラウリン

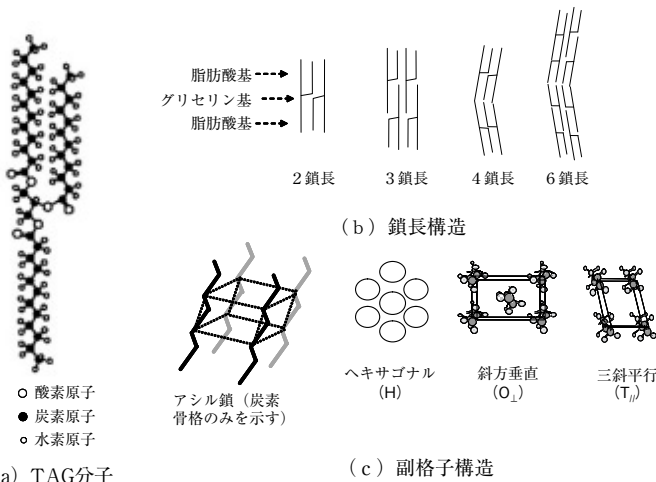


図7 脂質結晶構造の特徴。(a) 脂質分子〔トリラウリン〕、(b)の4鎖長構造や6鎖長構造の屈曲はメチル末端基における分子の傾きを表す。(c)において、ラメラ面は紙面内にある。

多形	密度	融点
α	最小	最低
β'	中間	中間
β	最大	最高

図6 脂質結晶の多形現象

を用いて脂質の分子構造を示すが、中央部分はグリセリン基で、3本の脂肪酸基のうち2本はグリセリン基をはさんで同じ側に位置し、残り1本は反対側に位置している。脂肪酸基を直線、グリセリン基を「三叉路」で表すと、2鎖長構造では基礎となるラメラ構造に2本の脂肪酸基と1本のグリセリン基があり、3鎖長構造では3本の脂肪酸基と2本のグリセリン基が含まれる。さらに複雑な構造である4鎖長構造や6鎖長構造は、それぞれ2鎖長・3鎖長構造が変調した高次構造であるが、その変調はラメラ面に対する分子鎖の傾斜の方向が互い違いに逆になることによって発生する (図7b)。

一般的な傾向として、構成する脂肪酸の性質が同一か類似している場合には2鎖長構造となる。一方、構成脂肪酸鎖の鎖長の差が大きいTAGや、飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸が混じっているTAGの安定多形では、3鎖長構造を形成する。鎖長構造は、X線回折パターンの小角側に長面間隔 (long spacing) として反映される。

(b) 副格子構造

副格子構造は、炭化水素鎖の横方向のパッキング (lateral packing) で、鎖状分子に垂直な面内におけるアシル鎖の繰返し単位 (-CH₂-CH₂-CH₂-) の配列を示している。図7 (c) は、アシル鎖を分子軸に沿って上から見た副格子のモデル図である。代表的な副格子構造にはヘキサゴナル型 (H)、斜方垂直型 (O_⊥)、および三斜平行型 (T_∥) がある。副格子構造は、X線回折パターンの広角側に短面間隔 (short spacing) として観察される。

H型副格子では、アシル鎖は秩序性を持たず、TAG分子は流動的に回転したままラメラ面に垂直に配向している。図中の○は、アシル鎖が回転していることを示し、そのようなアシル鎖を充填すると正三角形を束ねた6方対称性が生じる。*a*型がこの副格子となっている。O_⊥型副格子では、直方体の角と中央にアシル鎖が位置し、TAGの分子軸はラメラ面に対して傾斜している。隣接するアシル鎖、すなわち副格子の角の位置と中央の位置にあるアシル鎖の繰返し単位の向きが直交するために、orthorhombic-垂直 (O_⊥) と呼ばれている。準安定多形の β' 型がこの副格子となっている。T_∥型副格子は、菱面体の角にアシル鎖が位置し、TAGの分子軸はラメラ面に対して傾斜している。隣接するアシル鎖の繰返し平面の向きが平行になっているので、triclinic-平行 (T_∥) と呼ばれており、最安定多形の β 型で観察される。

3つの副格子構造における脂質分子の充填の程度により、結晶の密度は *a* 型、β' 型、β 型の順に高くなる。また結晶の自由エネルギーは、*a* 型、β' 型、β 型の順に小さくなり、そのために、結晶の融点は *a* 型、β' 型、β 型の順に高くなる (図8)。

(c) グリセリン基のコンフォメーション

図7では「三叉路」として単純化したのが、3本の脂肪酸を結合させるグリセリン基のコンフォメーションも、脂質結晶の構造を特徴づける因子として重要である。これまで定量的な計算はまったく行われていないが、グリセリン基の骨格をなす3つのC、O、COが、結合する脂肪酸基の種類と連動して多様なコンフォメーションをとり、それが結晶全体の結合エネルギーの安定化に寄与すると考えられるからである。グリセリン基の果たす役割を示す例として、原子レベルでの構造解析でも明らかになった2つのコンフォメーションを図9に示す。グリセリン基

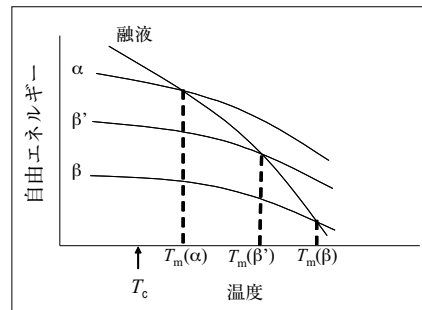


図8 結晶多形の融点と過冷却。T_cは結晶化温度、 $\Delta T = T_m - T_c$ は過冷却度。

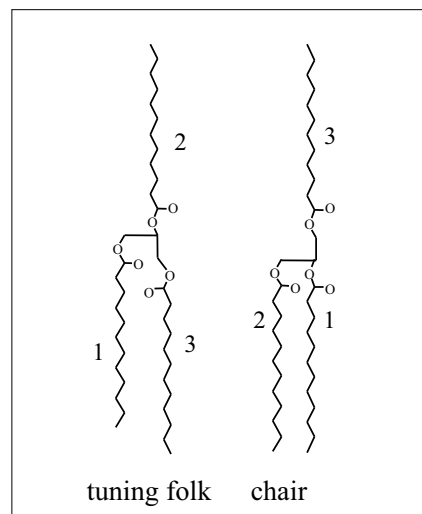


図9 グリセリン基のコンフォメーションモデル。

の酸素原子以外の炭化水素鎖を折れ線、グリセリンの3つの炭素に結合する脂肪酸を1、2、3と単純化して示す。tuning fork (音叉) 型のコンフォメーションでは1、3位置の脂肪酸がグリセリン基に対して同じ方向に並び、2位置の脂肪酸が反対側を向いてそれぞれのラメラを形成するのに対して、chair (椅子) 型のコンフォメーションでは1、2位置の脂肪酸がグリセリン基に対して同じ方向に並び、3位置の脂肪酸が反対側を向いている。

図10には、X線回折法で構造が推定、あるいは確定したさまざまなTAGの構造モデルを示す。この中で単結晶を用いて原子レベルで構造が解明されたものはSSS: β -2、PP2: β -2、PPM: β' -4のみであり、その他は多結晶を用いた長面間隔の値からの推定である。グリセリン基のコンフォメーションに関しては、tuning fork型がSSSとPPM、chair型がPP2とCLCに現れた。その他については、8S8、SOS、SLiS、OSO、OOOがすべてtuning forkと予想されるが、今後の研究で確認することが望まれる。

図10に示したTAGの構造は、それぞれのTAGの結晶多形構造を決めるだけでなく、異なるTAGの混合系の相挙動に及ぼす構造的な因子として極めて重要となる。TAGの混合系の相挙動は、パーム油などの植物資源からの有用脂質の分別抽出や、ココアバター代用脂などの分子設計に不可欠な情報である。たとえば2成分系で代表となる相挙動は、それぞれの成分が個別に結晶化する共晶 (eutectic)、同じ結晶を構成する混晶 (mixed crystal) (あるいは固溶体: solid solution)、特定の組成比で単成分と異なる結晶を形成する分子間化合物 (molecular compound) に大別されるが、熱力学的平衡状態における相挙動は、組み合わせられるTAGの分子構造と結晶多形に依存することが最近の我々の研究によって明らかとなっている。その概略を図11に示す。

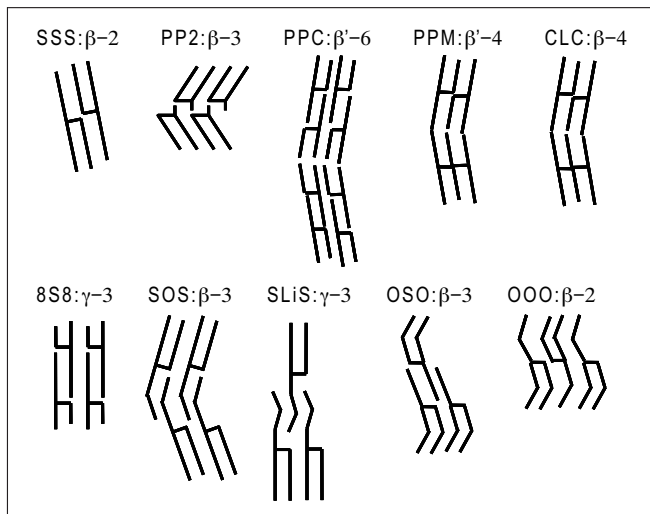


図10 脂質結晶の構造モデル。TAG名の英語と数字は、それぞれグリセリン基の3つの炭素に結合する脂肪酸を表し、S:ステアリン酸、P:パルミチン酸、M:ミリスチン酸、L:ラウリン酸、C:デカン酸、O:オレイン酸、Li:リノール酸、2:酢酸である。また、多形の後の数字は、鎖長構造を示す。

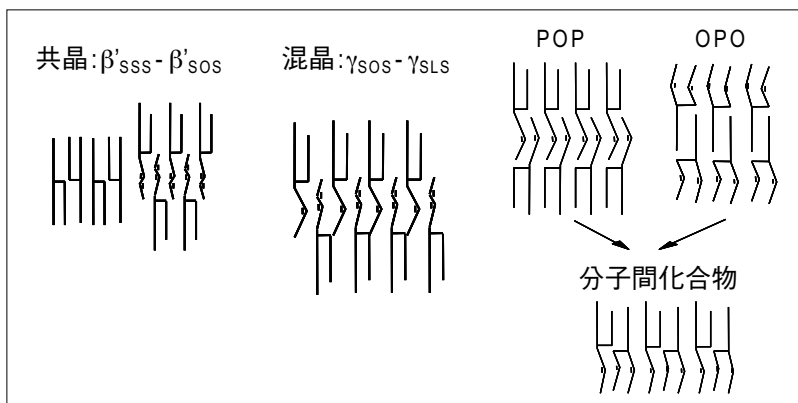


図11 脂質結晶の混合挙動

3.2 脂質の結晶化機構

結晶化は過冷却状態、結晶核形成、結晶成長の3段階で生じるが、多形性を有する脂質の結晶化は、以下のような複雑な様相を示す。

(a) 過冷却

物質は、その融点 (T_m) 以下の温度に冷却されても液体のままであることがある。この状態を過冷却という。この理由は、液体から固体への転移、すなわち結晶化が起こる際のエネルギー障壁が存在するためである。したがって結晶化の速さは、過冷却の大きさ (過冷却度: $\Delta T = T_m - T_c$) (T_c は結晶化温度) で見積もることが可能である。 α 型、 β' 型、 β 型の3種類の結晶多形をもつTAGの過冷却の大きさは、図8に示すように不安定多形より安定多形ほど大きくなる。

(b) 結晶核形成

過冷却状態にある融液が結晶化する段階で、最初に結晶核の生成が起こる。この時、結晶核と融液のあいだには固-液界面が生じ、自由エネルギー増加という不利を生み出すが、過冷却状態にあるのでこの結晶核の体積分の自由エネルギーが低下する。このふたつの相反する効果の兼ね合いで、結晶核形成のために必要な活性化エネルギー (ΔG^\ddagger) が決定される。一般に過冷却度が大きくなるほど核形成頻度は大きくなり、逆に界面エネルギーが大きいほど核形成頻度は小さくなる。

脂質の代表的な3つの結晶多形が核形成する場合、図12に示すように、核形成のための活性化エネルギーは安定多形である β 型が最も大きく、 β' 型は中間の値を示し、 α 型の活性化エネルギーが最も小さい。したがって結晶核形成の速度は α 型が最も高く、 β 型が最も低くなる。これは ΔT の大きさと矛盾している。その理由は、結晶の密度が最も大きな β 型の界面エネルギーが、密度の小さな α 型に比べて大きくなるため、界面エネルギーの効果が過冷却度の効果を凌駕するためである。したがって、脂質の液体を急速に冷却した場合、結晶化温度が α 型の融点より低くなれば、過冷却度は β' 型や β 型の方が大きくても、界面エネルギーの効果で α 型が優先的に核形成する。ただし、これはより安定な β' 型や β 型の結晶核形成が生じよりも速く、 α 型の融点以下まで液体を冷却する場合に成り立つ。これに対して極めてゆっくり冷却するか、 α 型や β' 型の融点より上の温度まで急冷してそこで一定に保持すれば、 β' 型や β 型の結晶核形成が可能となる。

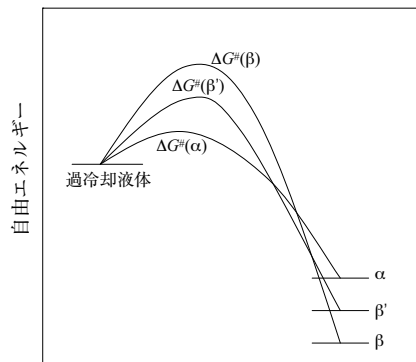


図12 結晶多形に依存する核形成の活性化エネルギー (ΔG^\ddagger)

(c) 結晶成長

結晶核形成に必要なエネルギー障壁を乗り越えて生成した結晶核は、結晶成長過程に入る。それは融液中 (または溶液中) に存在する分子が結晶表面に衝突し、結晶に取り込まれる過程である。この過程において、溶液や融液中に不純物が存在する場合は、結晶の成長面に不純物が吸着し、結晶の成長を阻害することがある。脂質の場合は、乳化剤にそのような性質が見られる。

(d) 結晶形態

過冷却-核形成-結晶成長というプロセスを経て生成した脂質の結晶の形態が、実際の製品における機能的

と関係してくるが、結晶の形態は以下の3つの要因により決定される。

- (1) 結晶の対称性
- (2) 成長速度の異方性
- (3) 拡散と反応

いずれの場合も、得られた結晶の形態のうち、もっとも大きく発達する面は成長速度の遅い面で、成長速度の速い面は成長の過程で消失する。脂質の結晶は薄片の板状の形態を示すが、その理由は結晶の成長速度に著しい異方性があるためである(図13)。長鎖状分子である脂質結晶の面は、分子軸に垂直な場合と平行な場合に大別される。分子軸に平行な結晶面はそれと垂直な方向に成長し、逆の場合も成り立つ。このとき結晶成長速度は、分子軸に垂直な結晶面よりも分子軸に平行な結晶面が速くなる。その理由は図13に示すように、後者の結晶面への分子の吸着速度が前者の結晶面よりも速くなるからである。したがって平板状の形態の脂質結晶の中で、長鎖状分子は最も発達した結晶面に垂直、あるいはそれに近い角度で配向している。

一方、平板結晶を上から見た場合の結晶形態を決めるのは副格子であり、実際に観察されたSOS(1,3-distearoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol)の β 型とPPM(1,2-dipalmitoyl-3-myristoyl-*sn*-glycerol)の β' 型の例を図14に示す。SOSの β 型は、 T_H 副格子の格子面に平行な結晶面から成り立ち、図13の左右の方向への成長が上下の方向よりも速くなっている。したがって、薄片・針状の結晶となる。一方PPMの β' 型では板状となっているが、それに垂直から見た写真では菱形となっている。その結晶面は、副格子の対角線で切断された結晶面(図では破線で示す)から成り立っている。その理由は、図の上下左右の方向への成長が対角線方向への成長より速いためである。なお図14に示すSOSの結晶形は、2つの β 型の中でより安定な β_1 型である。

(e) 結晶の凝集状態

最後に重要となるのが脂質結晶の凝集状態であり、それが結晶性脂質を含む食品のテクスチャーを大きく左右する。一般的には図15に示すように、微細結晶が分散した状態は、粗大結晶が凝集した状態よりも展延性や分散性などが高くなる。しかし以下に示す理由によって、熟成や保存の段階で、微細結晶の分散状態から粗大な結晶が成長する現象が観察される。

(1) 球晶の成長

少ない数の結晶核が最初から放射状に成長して、針状結晶の集合体(球晶)に成長する場合である。これは β 型が最初から成長する場合や、液体の中に発生した a 型や β' 型が時間経過と共に β 型に転移する過程でしばし

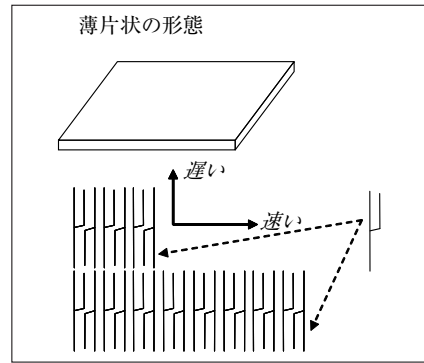


図13 結晶の形態と成長速度

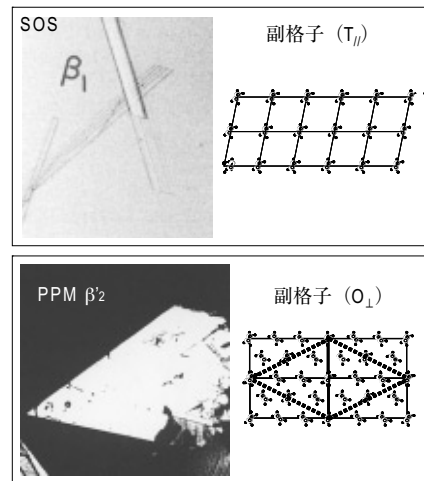


図14 脂質結晶の形状と副格子

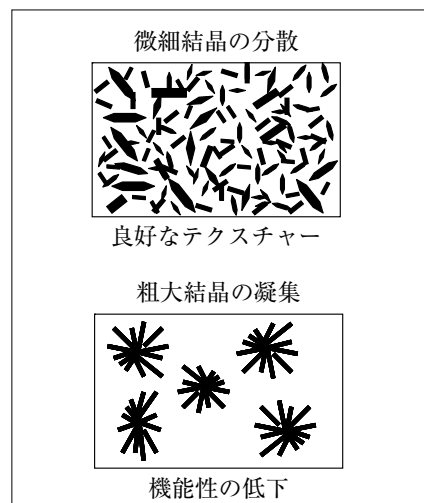


図15 結晶の凝集化

ば観察される。

(2) オストワルド熟成

これは、小粒子結晶から大粒子結晶への溶質移動によって生じるが、結晶多形が同じ場合でも結晶の界面エネルギーの大小関係で発生する。

(3) 多形の再結晶化

過冷却度の大きい条件で発生した α 型や β' 型の準安定多形が、熟成と保存の段階で生じる温度変化のために、融解や固相転移を経て β' 型や β 型の多形に再結晶化する場合に生じる。

(4) 混合相挙動の変化

異なる脂質を混ぜて固める場合、冷却直後では大きな過冷却度のために準安定な結晶多形が発生する。その場合、異なる脂質が十分混合して結晶化する傾向がある。しかし熟成や保存の過程で安定多形に移行するにつれて、異なる脂質結晶へ分離する状態変化が起こり、その際に粗大な結晶が発生する。

これらの異なる結晶の凝集化の過程は、多成分の脂質が急速に結晶化した後で熟成や保存が行われる実際の製造プロセスでは、上記の4つのプロセスが重なり合って進行するので、どのプロセスが主要な役割を果たすかを解明するためには、結晶化過程をその場観察で時系列的に解明することと、 μm あるいは nm レベルの微細な構造解析が必要である。

ここでは、 μm レベルで融液から結晶化したトリラウリンの β' 型の球晶の微細構造を解析した我々の最近の研究成果を示す。図16 (a) に、トリラウリン球晶のクロスニコル偏光顕微鏡写真を示す。中心から偏光方向に沿って明暗が90度で繰り返す偏光十字模様が見えるが、これは球晶の中心から放射線状に外側に向かって微細結晶が成長したことを示す。脂質結晶では、しばしばこのような球晶が観察される。問題は、この球晶の中で脂質分子がどのように配向しているかであるが、従来の解析方法では推測の域を出なかった。しかし最近、我々のグループが放射光マイクロビームX線回折法という手法を世界で初めて脂質結晶に応用して、球晶中の脂質分子の配向を決定した。図17に、つくばのフォトンファクトリーのビームラインBL4A

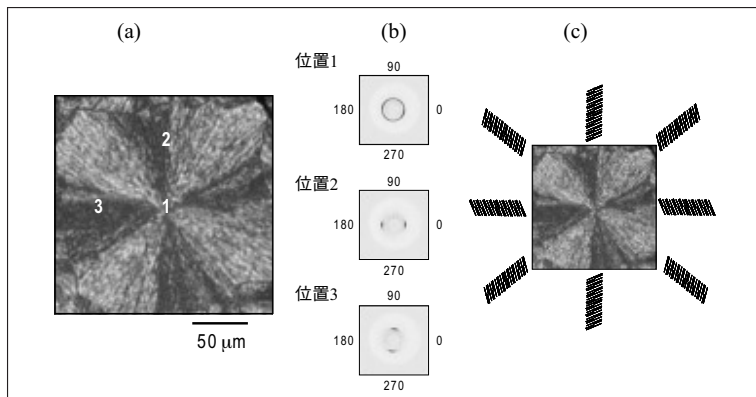


図16 トリラウリンの球晶と放射光マイクロビームX線回折パターン

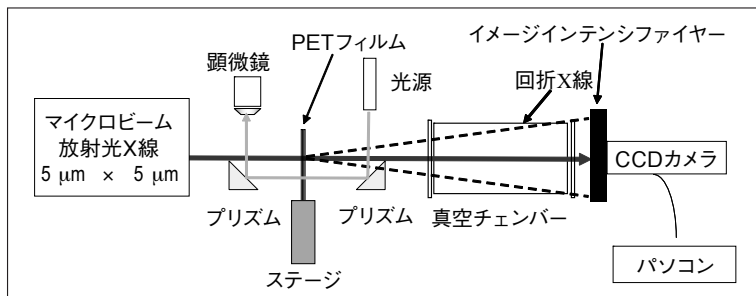


図17 放射光マイクロビームX線回折装置の概略図

に設置された、放射光マイクロビームX線回折実験装置の光学系を示す。使用するX線マイクロビームの幅は、 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ である。あらかじめマイクロビームの位置を決定した上で、特殊な光学顕微鏡で試料の位置を確認しながらコンピューター制御で試料位置を μm オーダーでスキャンして、高分子膜で挟んだ厚さ約 $20 \mu\text{m}$ の2次元の薄い試料にマイクロビームX線を照射し、試料からの回折線をビームに垂直な2次元面内で感光して、X線回折像を得る。この方法によって、回折角展開のパターンから得られる脂質結晶の長面間隔と短面間隔、すなわち結晶多形構造の情報と、一定の回折角度でビームに垂直な2次元面内の方位角を変えた回折強度分布（方位角展開）のパターンから得られる脂質結晶の分子の配向の情報を、 $5 \mu\text{m}$ のオーダーで微細解析できる（図18）。

図16(b)に、トリラウリンの β' 型の球晶の中心部分(位置1)、上側(位置2)と左側(位置3)に照射したマイクロビームからの2次元回折パターンを示す。中心位置ではどの方位角でも回折強度は同じであるが、位置2では左右に円弧状のパターンが得られ、位置3では上下に円弧状パターンが得られた。照射する2と3の位置は、球晶の中心に対して 90° 回転しているが、それぞれの2つの円弧状ピークが現れる方位角も 90° 回転している。球晶全体にマイクロビームを $20 \mu\text{m}$ 毎にスキャンして得られた2次元回折パターンを解析した結果、図16(c)に示すように、結晶内部で脂質分子のつくるラメラ面は球晶の中心では乱雑に向いているが、外側に向かうにつれて中心から放射状に配向していることが判明した。

この結果から球晶の成長機構を推察すると、中心部分にサブミクロンの大きさの微細な結晶が核形成の直後に出来るが、それぞれの結晶核の中の分子配向は異なっていた。すなわち、多数の結晶核がランダムに配向して出現したと推定される。その後の結晶成長過程では、中心から放射状に広がる方向と平行にラメラ面が配向した結晶粒子の成長が、それ以外にラメラ面が配向した結晶の成長を抑えて優位に成長した。このような優先結晶化が生じる原因は、図12に示したように、ラメラ面内の成長速度がラメラ面に垂直な方向に比べて著しく大きいためである。その結果、中心から放射状にラメラ面が配向した多結晶からなる球晶が生じたと思われる。

4. 脂質食品の物理状態と構造-物性

4.1 固体状態

固体状態は、液体を冷却あるいは加圧するか、溶液を冷却あるいは乾燥して得られる。固体状態には、結晶とアモルファス（ガラス）があるが、ハードな食感には結晶状態、ソフトな食感にはガラス状態が適している。キャラメルなどの多糖類の固体はガラス状態になりやすいが、脂質の固体の場合は、鎖状分子の横方向と縦方向の分子間力の差が大きいためラメラ状の配列が起きやすく、ガラス状の固体脂は観察されていない。結晶状態では、結晶粒子の形態やサイズ、凝集性・配向性が食品の口中での滑らかさや舌触りに関係している。また結晶の融解速度や融解熱は、シャープな口融けや清涼感につながっている。

代表的な結晶性の固体脂質食品は、チョコレートである。チョコレートでは、連続相のココアバターは室温において $80\sim 90\%$ が結晶で、液状部分は $10\sim 20\%$ である。チョコレートが室温ではパリッと割れ、口中では速やかに融解するのは、そのようなココアバターの性質のためである。これに対してバター（乳脂）の場合には、融解挙動がシャープにならないだけでなく、低温（冷蔵温度）においては固くなりすぎて、展延性

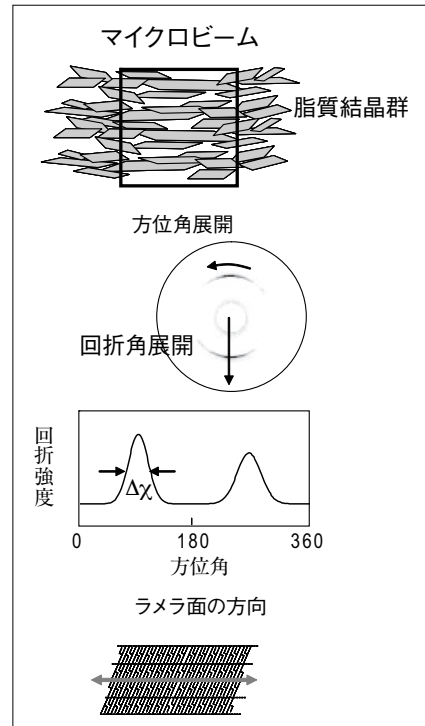


図18 マイクロビームX線回折で得られる情報

に欠けるという欠点がある。図19に示すように、ココアバター結晶は体温直下で急激に融解する。この時にW/O型エマルションとなり、脂溶性のフレーバーが最初に口中に放出される。続いて唾液が加わってO/W型エマルションに転相し、水溶性のフレーバーや砂糖、ミルク、苦味成分が複雑に口中で調和し、図4に示したようなチョコレート独特のおいしさが生まれる。

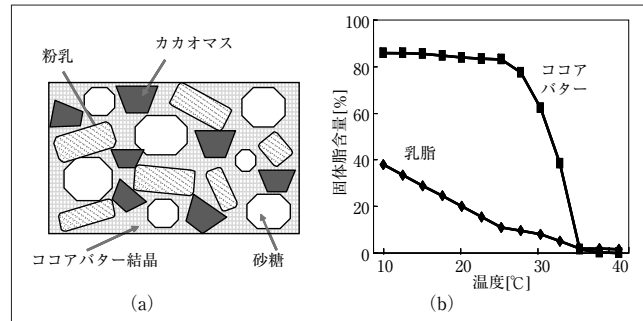


図19 (a) チョコレートのモデルと (b) 固体脂含量の温度変化

図17 (a) に示すように、チョコレートの内部では、砂糖やミルクの粉末がココアバター結晶の中に閉じ込められている。通常のチョコレート製造工程においては、溶かしたチョコレートをそのまま単純に冷却してココアバターを結晶化させるのではなく、後述する「テンパリング」という操作を行う。単純に冷却しただけでは、固化したチョコレートが型から離れずにつややかな表面はできず、融点も低く、手で触っただけで簡単に溶けてしまう。さらにテンパリングして作ったチョコレートでも、そのあとで高温にさらすと表面が白くなる「ファットブルーム」が起こる。図3で示した製造直後の準安定状態が前者で、変性後の安定状態が後者である。

ファットブルームは、板チョコのように連続相のココアバター以外に油相を含まないチョコレートと、ナッツやフィリングを内包したり、ケーキやビスケットにコーティングするチョコレートでは、その発生の様相が異なる。前者では、ココアバターの固体脂含量が著しく低下する28°C以上でファットブルームが進行するが、後者では20°C前後でも進行する。便宜上、前者を高温ブルーム、後者を低温ブルームという。いずれの場合も、後述するように、ココアバターの結晶がV型からVI型に転移するに伴って、結晶粒子が粗大化するためである。高温ブルームが昇温によるV型→VI型転移で生じるのに対して、低温ブルームではチョコレートに接するナッツやケーキに含まれる液体油がココアバターに浸透（脂質移行）するために、V型→VI型転移と結晶の粗大化が同時に生じる。現在、フィリングやコーティングタイプのチョコレートにおける低温ブルームが多くの未解決の問題を抱えており、原子間力顕微鏡を含むさまざまな方法で研究されている。

低温ブルームで生じる脂質移行の誘発因子として、液油の性質（特に融点）と配合量、毛細管現象、ココアバターの結晶性、保存温度、乳化剤など多数があるが、ココアバターの融点と液油の融点の差異に起因する液油の拡散は不可避であり、速度論的に脂質移行を遅延することが、低温ブルームの防止策として考えられている。

テンパリング操作やファットブルーム現象に代表されるチョコレートの物理的性質は、ココアバターの示す2つの性質に起因する。第1の性質は、ココアバターの特殊な脂肪酸組成である。一般に、天然の脂質の脂肪酸組成は多様であるが、ココアバターには、オレイン酸、パルミチン酸とステアリン酸の割合が全体の80%を超えている。その結果として、図19に示すココアバターの融解挙動が生まれる。第2の性質は、ココアバターの結晶多形現象である。ココアバターには、最安定多形のVI型から不安定多形であるI型までの6種類の結晶多形がある（図20）。図6の3つの代表的な多形の分類では、ココアバターの多形IとIIは α 型、IIIとIVは β' 型、Vとは

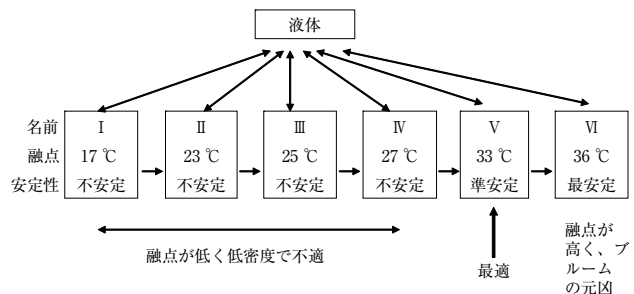


図20 ココアバターの結晶多形

VIは β 型である。通常のチョコレートのココアバターは、2番目に安定なV型になっている。その理由はV型にしたときに最適な融点と密度になるからである。したがって、チョコレートを製造・保存するときに、いかにしてV型で固め、その後にVI型に変わらないようにするかが、重要な問題となる。

チョコレートのココアバターを最適なV型に結晶化させるために、最も広汎に用いられている方法がテンパリング法である。これは、チョコレートをいったんココアバターのIV型の融点以下に冷却してIV型を結晶化させた後に、IV型の融点以上に昇温させ、発生した結晶の多形をIV型からV型に転移させ、それを種結晶にしてその後の冷却でココアバターの全体をV型に結晶化する方法である。テンパリング法を用いないでチョコレート融液を単純に冷却してV型を結晶化しようとすると、図12の原理によって β 型に属するV型の核形成速度が遅いために、きわめて緩慢に冷却しなければならない。しかしそれでは製造効率が低下するし、そのようにして出来たV型は最初から粗大化する。いっぽう、製造効率を上げるために単純冷却の速度を上げると、IV型やIII型が結晶化するが、そうすると融点が低すぎるし、すぐにより安定なV型に転移し、その過程で表面や内部の構造が劣化する（ファットブルーム）。

テンパリング法以外のV型結晶化法として、せん断力を加える方法、種結晶添加法、さらに超音波印加法があるが、実用化されているのが種結晶添加法である。

4.2 ゲル状態

ゲル状態とは、少量の固体状成分が多量の液状成分を吸収して一定限度の容積まで膨潤した、固体と液体の中間に位置する状態である。ゲルは小さい応力下では弾性を示し、大きな応力下では流動性を示すので、ゲルにおいては保形性やテクスチャーが重要な特性である。液体が水（あるいは水溶液）の場合をハイドロゲル、液体油の場合をオルガノゲルという。食品ゲルとしては豆腐やゼリーなどのハイドロゲルがもっとも汎用されているが、最近、水の移行を油膜で防除するための防水薄膜、離型油、半固体クッキングオイル、トッピングやフィリング用の保形性脂質素材、液状ショートニング、さらにはホイップ用の気泡性素材として、液状油を包含するオルガノゲルが関心を集めている。

脂質系のオルガノゲルとしては、両親媒性脂質（モノアシルグリセロール：MAG）と水から形成される液晶ゲルが挙げられる。MAGは結晶多形をもち、 α 型結晶のほうが β 結晶より親水性が高い。水に対する濃度と温度に依存して形成されるラメラ型のリオトロピック液晶相では、ラメラ型液晶の連続相中に水相が取り込まれた状態となっている。液晶相から結晶相へ転移する温度以下に冷却しても、この液晶相は水相を取り込んだままで、非常に高粘度の状態を形成する。このときのMAGは α 結晶で、この状態を α -ゲル相という。さらに冷却し硬くなった状態はコアゲルと呼ばれ、低脂肪スプレッド（油中水型）として利用されている。この低脂肪スプレッドは40～50%の脂質含量であり、欧米ではさまざまな健康志向型の低脂肪スプレッドとして製造されている。

これに対して、乳化剤や水を含まず、脂質のみから構成されるオルガノゲルは、ヒドロキシステアリン酸により形成されるゲルが知られている。ヒドロキシステアリン酸は、リシノール酸を80～90%含むひまし油に水素を付加し、さらに加水分解して得られた脂肪酸である。これを液体油に混ぜると、水酸基部位の水素結合により液体油を取り込んだ状態でゲル化する。この脂肪酸は廃油処理剤として利用されているが、このゲル状脂質素材は食用として利用することはできない。

一方、食用に供されるゲル状脂質としては、液体油と高融点脂質からなるショートニングが挙げられる。しかし、このゲル状態の形成には、乳化剤の存在が不可欠である。また、ピーナッツバターはその構成脂質中の高融点成分の存在により、保存中の固液分離が抑制され、ゲル状態を形成することが知られている。さらに植物性ワックスや動物性ワックス、オリザノール、長鎖脂肪酸-高級アルコール混合系、高融点脂質、高融点乳化剤もオルガノゲル化剤として研究されている。

我々は最近、常温で液体状態の低融点脂質に、60℃以上の融点をもつ高融点脂質を微量に添加した混合脂質を、特定のテンパリング条件で処理することで、一定の温度領域で混合脂質全体が高い保形性をもつオルガノゲルが形成することを見出した。このオルガノゲルは、乳化剤、水、ワックスなどの添加物を含まずに、高融点脂質と低融点脂質の組合せだけで出来る。高融点脂質としてエルカ酸を含む菜種油を完全水素添加して得られるFHR-B（Fully-hydrogenated rapeseed oil-behenic acid rich）、低融点脂質には、サル脂軟部油（sal fat

olein : SFO) とココアバター (cocoa butter : CB) がある。サル脂軟部油とは、ステアリン酸を多く含む常温で半固体の植物油：サル脂 (sal fat) を、ドライ分別法で高融点部分と低融点部分に分画して得られた低融点成分で、チョコレートの融点調節のためにココアバターに混合して使用されている。

FHR-Bに含まれる主要な脂肪酸はステアリン酸とペヘン酸で、その融点は β 型が 62°C 、 α 型が 30°C である。FHR-Bを用いてオルガノゲルを作るためには、 β 型結晶のモルフォロジー制御が決定的に重要である。すでに述べたように、結晶のモルフォロジーは脂質の結晶多形、冷却速度や過冷却度に影響される。一般的に β 型結晶は針状結晶となるが、FHR-Bの β 型結晶は、最適なテンパリング操作を施すことによって、非常に微細で薄く尖がった羽毛のような分枝状の形態で、混合脂質中に分散させることができる。この微細な β 型結晶の隙間に液体油が取り込まれ、混合脂質全体がゲル状態を形成したと考えられる。これに対して、テンパリングをしないで作成したFHR-Bの β 型結晶は、粗大化するために液油を包含しないので、オルガノゲルを作らない。

図21には同じ高融点脂質-低融点脂質の配合でテンパリングした場合 (実線、ゲル) と、テンパリングしない場合 (破線、ゾル) の違いを示す。最適なテンパリングは混合脂質を T_c (α 型結晶の融点より低く設定) に急冷して α 型結晶を析出した後に、最終温度 (T_f : α 型と β 型の融点の中間に設定) に昇温させて α 型結晶を融解させ、 β 型結晶を析出させる。急冷で生じた α 型結晶の核形成速度が高いので、微細な多数の α 型結晶が発生し、それが昇温によって融解しその直後に β 型に転移 (再結晶化) すると、新たに生じた β 型結晶の粒子が微細化するのである。これに対して、テンパリングをしないで T_f まで冷却すると、 β 型の結晶核形成速度が小さいために、ゆっくりと粗大な結晶が形成する。

図22に、オルガノゲルを形成したFHR-B (2.0 wt%) とSFO (98 wt%) の混合脂質の、 38°C における流動特性をコーンプレート型粘度計により測定した結果を示す。 38°C ではSFOは完全に融解しているため、ずり速度 ($\dot{\gamma}$) の値の増加に伴い、ずり応力 (τ) 値は一次関数的に増加した。この直線は、SFOがニュートン流体であることを表している。これに対して、オルガノゲルを形成するFHR-B (2.0 wt%) とSFO (98.0 wt%) の混合脂質は、みかけの降伏値 ($\tau_y=6\text{ Pa}$) をもつ、非ビンガム流動を表す流動曲線を示した。

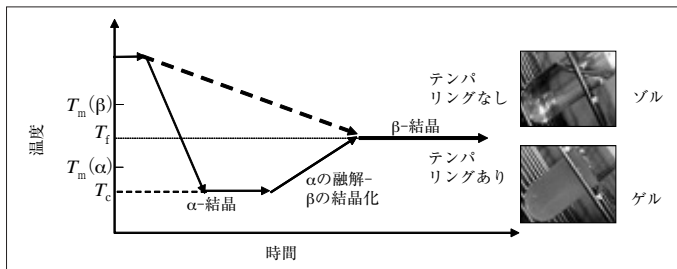


図21 FHR-Bの β -fat結晶によるオルガノゲルの形成プロセス。なお、写真はテンパリングで T_f に達してゲルが形成するまでの時間を経過した状態である。

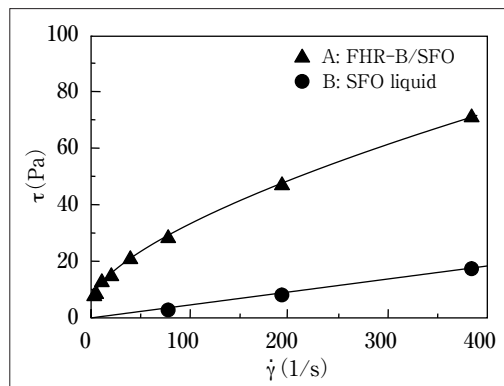


図22 FHR-Bの β -fat結晶によるオルガノゲルの流動特性

FHR-Bの例は、数%以下の濃度の高融点脂質を低融点脂質に混合させ、図12に示した多形結晶化の制御でオルガノゲルを形成できることを示している。FHR-Bを用いたオルガノゲルは、低融点脂質としてSFOだけでなくサラダ油を使った場合でもできるし、そのゲルを用いて、気泡を巻き込むホイップ性を示すことも判明している。またFHR-B以外の完全水素添加（硬化）脂質を高融点脂質に用いても、オルガノゲルが出来る。したがって、高融点脂質と低融点脂質の混合系におけるオルガノゲル形成は一般性のある現象であるが、その詳細なメカニズムはまだ十分に解明されていない。

4.3 エマルション

エマルションは相互に溶解しあわない液体（ほとんどが水と油）が、界面活性物質の乳化作用によって分散したものであり、食品でもっとも多く存在する物理的状態である。O/WあるいはW/Oを問わず、いずれのエマルションの場合も、分散相の体積分率や分散粒子の大きさとその分布が、エマルションの分散性とテクスチャー、ならびに分散相に溶解させた味覚物質の包含性に影響を与え、おいしさにも影響する。本稿では、W/Oエマルションの物性について考察する。

W/O型エマルションの代表的な食品は、マーガリンやファットスプレッドである。このうちマーガリンとは硬化油に植物油を加え、16～20%の水含有条件で乳化剤を添加してW/O型エマルション状態にした食用加工脂である。わが国で最も生産量が多いのは業務用マーガリン（ベーカリーマーガリン）であり、菓子やパンなどの用途に合わせて汎用マーガリン、パン練りこみ用マーガリン、ケーキ用マーガリン、アイシング用マーガリン、ロールイン用マーガリンなど、多種多様である。マーガリンの製造工程では、精製した脂質に食用色素・乳化剤・ビタミンなどを加えた後、練り合わせて作るため、使用目的に合わせ原料を変え栄養を変化させることも副原料を加えていくことも可能である。

マーガリンは①原料脂質の硬化・精製、②原料脂質の配合、③乳化、④急冷・練り合わせ、⑤充填・成型包装、⑥熟成、という工程で製造される。マーガリンに要求される品質は、色合いや艶などの外見、口どけやうまさなどの風味、保形性と流動性を併せ持つ可塑性、きめ細かい組織の稠密度などが挙げられる。マーガリンの主要成分である固体脂、液体油、乳化剤のいずれもが、上記の品質に関与しているが、特に強く相關しているものを表1に示す。

表1 マーガリンの品質を決める主な要因

マーガリン				
品質	主要成分			結晶特性
	固体脂	液体脂	乳化剤	
外観	○		○	b'型 ネットワーク
風味	○	○	○	b'型 ネットワーク
可塑性	○	○		b'型 ネットワーク
稠密度	○	○		b'型 ネットワーク

固体脂の物性を詳しく分析すると、まず脂質結晶が β' 型構造になっていること、その粒径が最適値であること（数 μm 以下）、さらに脂質結晶粒が緻密なネットワーク構造を形成することが挙げられる。稠密度や可塑性には β' 型結晶粒のネットワーク構造が最も重要である。このネットワーク構造は、脂質の固体脂含量（20～40%が最適）や固化速度を制御することにより形成される。とくにネットワーク状の結晶同士の相互作用には、結晶成長中に形成される1次結合（結晶粒子同士の直接的な接触）と、弱い分子間力（ファンデルワールス力）による2次結合（結晶粒子同士の間接的な接触）とがあり、前者は不可逆的、後者は可逆的な結合である。そして、前者がネットワーク形成に主要な役割を果たすことが知られている。

脂質結晶ネットワークに代表される最適なテクスチャーを形成するために、マーガリン用の脂質として高

融点脂質（40～55℃、中度～高度水素添加油など）、中融点脂質（20～40℃、パーム油、軽度水添硬化油など）、低融点脂質（20℃未満、大豆油、紅花油など）を組み合わせる。特に中融点脂質の選択が重要であり、マーガリンの保形性と展延性（spreadability）に大きく影響する。これに関連して、最近問題となっているのがトランス脂肪酸とその代替技術である。

トランス脂肪酸は、主に多価不飽和脂肪酸が水素添加過程を経ることにより生成する脂肪酸（食用硬化油）で、マーガリン、ファットスプレッド、ショートニングなどに多く含まれる。また、自然界においてもわずかに存在する。トランス酸は反芻動物の胃の中で生成することが知られていて、これらの動物の脂肪酸中にも存在する。トランス酸は、LDL（低密度リポタンパク質）を増加させ、HDL（高密度リポタンパク質）を減少させることから、動脈硬化との関係が懸念されている。トランス酸の規制に関する欧米の動向は2006年末段階では、デンマークが脂質中2%以下と規制され、アメリカでは2006年1月からトランス脂肪酸含有量の表示が義務付けられている。わが国では、食品総エネルギーに占めるトランス脂肪酸の摂取量が0.7%と低く、また同時に摂取すればトランス酸の弊害を低減するとされる、リノール酸の摂取量も多いので、現段階で表示義務などの必要はないとされている（2005年11月、日本マーガリン工業会の見解の要旨）。しかし、製造サイドでは、トランス脂肪酸代替の技術が開発されているが、そのポイントは脂質結晶ネットワークの制御である。

そもそもトランス脂肪酸が汎用されてきた理由は、その製造が簡便で安価であるだけでなく、結晶多形が β' 型で安定化しやすく微細な脂質結晶ネットワークをつくり、融解挙動の調節が容易で、高い酸化安定性を示すからである。そのトランス酸を他の固体脂で代替する方法としては、(1) 植物油の完全水素添加+植物油とのエステル交換、(2) 天然の半固体脂質の分画、(3) 天然の半固体脂質のエステル交換、(4) 高融点乳化剤やワックスの利用があげられる。この中では、天然の半固体脂質、すなわちパーム油の利用が最も注目されており、図23に示すように、その範囲は広い。しかし、パーム油を用いた場合の問題点は、結晶化速度が遅いことと、結晶化後の保存中に粗大結晶の凝集化が生じることである。そのために、結晶化直後には均質なテクスチャーとなっても、結晶化後の保存中に粗大結晶化が起きて、表面や内部のざらつきの原因となる。その原因として、(1) パーム油に含まれるジアシルグリセロール（DAG）が結晶化を遅延することと、(2) パーム油中の高融点脂質であるPOP（1,3-dipalmitoyl-2-oleoylglycerol）とPPO（1,2-dipalmitoyl-3-oleoylglycerol）の安定な結晶多形が結晶化する速度が遅くなるためと考えられている。

パーム油の結晶化速度を遅延するDAGの効果は、特殊な方法でDAGを除去したパーム油に再びDAGを添加して、25℃で結晶化しながら固体脂含量の経時変化を測定した結果から明らかである（図24）。この遅延効果の原因は、図13で示した結晶成長過程でDAG分子が成長しつつある結晶面に吸着して、パーム油中の高融点脂質であるPOPやPPOの吸着を阻害したためと考えられる。また、パーム油をブレンドしたマーガリンは保存中に結晶が粗大化するが、図25には固体脂として部分水素添加したトランス酸を含む脂質とパーム油

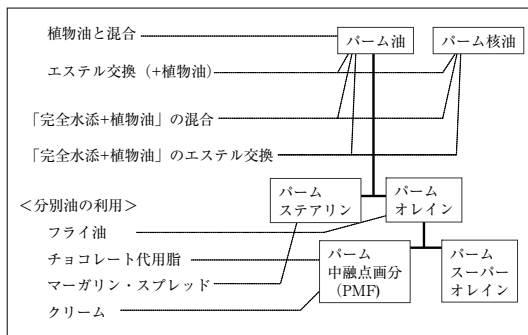


図23 トランス脂肪酸代替技術におけるパーム油・パーム核油の位置づけ

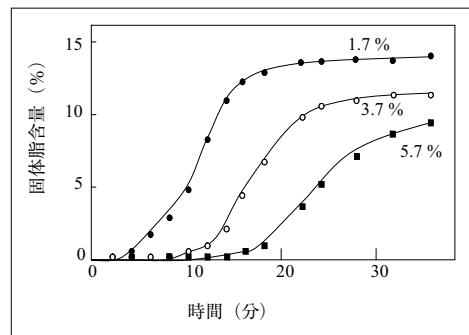


図24 ジアシシルグリセロール（DAG）を除去したパーム油にDAGを添加した場合の、25℃における固体脂含量の経時変化。数字はDAGの添加濃度（重量%）

を使用して調整したマーガリンを、7℃と15℃の間を半日単位で温度変化させて保存した状態の顕微鏡写真を示す。明らかにパーム油をブレンドすると粗大結晶化が生じるが、実際問題としては、パーム油をブレンドすれば必ず粗大化が起こるとは限らず、何らかの偶然的要因で粗大化が発生する。この原因は、融点の高いPOPが β 型へ転移しながら偏析するためである。最近我々は、図17に示した放射光マイクロビームX線回折法を用いて、パーム油を含むファットスプレッド中に生成した粗大結晶の微細構造解析を行った。それによれば、このPOP結晶の粗大化には、より融点の高いPPPが種結晶として粗大化のきっかけを作っていることが明らかとなった。PPP種結晶がどのようにしてPOPの粗大結晶を誘発するかについては、更なる研究が必要である。

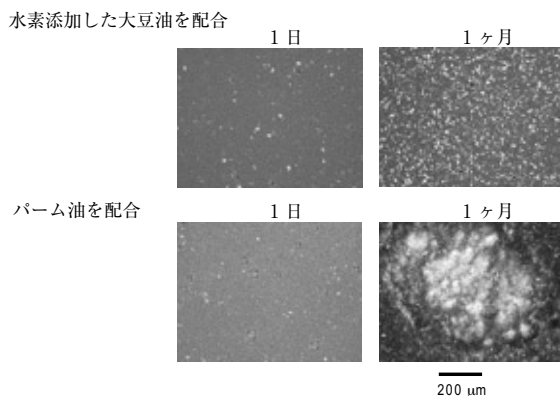


図25 マーガリン中の脂質結晶の集合形態（クロスニコル状態の偏光顕微鏡観察）

このように、トランス脂肪酸代替技術の方向は定まっているが、トランス脂肪酸の機能性がすぐれているために、代替脂質に関する物性面での機能性の確実な制御はまだ十分でないのが実情である。

5. 今後の展望

本稿では紙数の関係でO/Wエマルションやホイップ状態の物性を割愛したが、固体、ゲル、エマルションなどのコロイド分散系における脂質食品の機能性と物性は切り離せないで、そのための基礎的な研究が欠かせない。以下に主な課題を整理する。

(1) 脂質の構造解析

脂質の結晶多形の構造については、図10にいくつかの代表的な脂質の構造モデルを提起したが、原子レベルで確実な構造を決定できた脂質は極めて限られている。とりわけ、植物油に多い不飽和脂肪酸を含む脂質の原子レベルの構造解析は、多結晶を用いたモデル解析の水準にとどまっている。また異なる脂質の混合状態の研究は熱力学的平衡状態の研究が中心であり、「モノ作り」という観点からは結晶化の速度論にまで踏み込んだ解明が求められる。

さらに、代表的な脂質多形である α 、 β' 、 β がなぜ準安定、あるいは安定であるのかについての分子論的な回答もまだ明らかではない。

たとえば、図14のPPMは β' -4型が極めて安定で、少なくとも室温で1年以上放置しても β 型に転移しない。これに対して、PPPは $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ と転移する。さらにグリセリンの炭素位置の1番目と2番目にパルミチン酸、3番目にオレイン酸を結合させたPPO（非対称型TAG）の立体異性体について、純粋なR-PPOやS-OPPには β 型がなくて、いきなり融液から β' 型で結晶化したまま安定となり、 β' 型から β 型への転移が生じない。一方、R-PPOとS-OPPを等量混合させた場合は、融液から α 型を経由して β' 型となるが、この場合も β' 型から β 型への転移が生じない。これに対して、グリセリンの炭素位置の1番目と3番目にパルミチン酸、2番目にオレイン酸を結合させたPOP（対称型TAG）には、 α 型、 γ 型、 β' 型、そして2つの β 型が現れ、

β 型がもっとも安定である。脂肪酸組成が同じで非対称型TAGと対称型TAGで多形が異なること、さらには同じ非対称型TAGでも立体異性体とラセミ体では多形がまったく異なることを説明する論理はまだ見つかっていない。

(2) 結晶化のダイナミクス

脂質の結晶核形成過程と結晶成長速度の解明についての分子レベルの研究は、他のソフトマターに比べてまったく不十分である。たとえば、タンパク質の結晶成長については分子レベルの成長機構が明らかにされ、過冷却状態におけるクラスター形成についての研究も盛んに行われている。またタンパク質結晶成長に及ぼす添加物効果についての研究も進んでいる。しかしいずれのテーマについても、脂質においてはきわめて不十分である。分子レベルの結晶成長機構の解明は飽和脂肪酸で試みられただけであり、TAGでは皆無である。TAG結晶のモルフォロジーの調整はコロイド分散系のマクロな物性と密接な関係があるので、原子間力顕微鏡などを用いた研究が要望される。

(3) 分散系の微細構造解析

コロイド分散系そのものが準安定の複雑な物理状態にあり、また脂質の構造と物性自体も結晶多形現象などに代表されるような複雑性を有している。したがって、サスペンション、エマルション、ホイップ状態における脂質の物性を正確に理解することは難しいが、上述した放射光X線マイクロビーム法は、これまでの水準を一步高める有力な手法であり、ビームサイズを小さくするなど新しい進歩が期待できる。

(4) 脂質と他成分との相互作用

生体膜においては、脂質はタンパク質や糖質と多様な相互作用を発現して分子集合体を形成している。実際の食品においても、脂質はタンパク質や糖質と複合体を形成して、構造-機能の相関を担っている。その例としては、アイスクリームにおける気泡表面への脂肪球とカゼインの吸着による気泡の安定化や脂質・乳化剤複合体による氷晶の合一防止、パンのドウにおける脂質とでんぷんの複合体による老化防止などがある。このような複合体を構成するメカニズムや微細構造の解明も、極めて重要である。

謝 辞

本稿でレビューした研究は、多くの研究者との共同研究の賜物である。以下に、その方々を記して深甚の謝意を表したい。

故岡田正和広島大学教授、故小林雅通大阪大学教授、金子文俊大阪大学准教授、王兆宏ハルピン商業大学教授、蜂屋巖博士（元明治製菓(株)）、古谷野哲夫博士（明治製菓(株)）、上野聡広島大学准教授、矢野淳子博士（元広島大学助手・現在ローレンス・パークレー国立研究所研究員、アメリカ合衆国）、葛城俊哉博士（三菱化学(株)）、阪本光弘博士（坂本薬品工業(株)）、渡邊晃弘博士（味の素(株)）、N.Gartiヘブライ大学教授（イスラエル）、D. R. Kodaliミネソタ大学教授（アメリカ合衆国）、R. Risticシェフィールド大学講師（イギリス）、Z. Kozisek博士（チェコ科学アカデミー）、D. Kashtchiev博士（ブルガリア科学アカデミー）、K. W. Smith博士（イギリス、ユニリーバ・コールワース研究所）、E. Floeter博士（オランダ、ユニリーバ・フラーディングン研究所）、以上に加えて、広島大学大学院生物圏科学研究科食品物理学研究室の卒業生の方々。

参考文献

1. 油脂の分子構造
- 1) Kaneko, F., Yano, J. and Sato, K.: Diversity in the fatty-acid conformation and chain packing of cis-unsaturated lipids, *Curr. Opin. Struct. Biol.* 8, 417-425 (1998).
- 2) Sato, K., Ueno, S. and Yano, J.: Molecular interactions and kinetic properties of fats, *Prog. Lipid Res.* 38, 91-116 (1999).
- 3) Sato, K. and Ueno, S.: Molecular interactions and phase behavior of polymorphic fats, In *Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems*, ed. N. Garti and K. Sato Marcel Dekker, New York, pp. 177-209 (2001).
- 4) Larsson, K., Quinn, P., Sato, K. and Tiberg, F.: *Lipids: Structure, Physical Properties and Functionality*, The Oily Press, Bridgwater, pp. 1-266. (2006).

2. ゲルやエマルションにおける油脂結晶

- 1) 佐藤清隆, 上野聡, 有馬哲史, 榊大武, ナノ粒子の構造発現と制御技術, フードナノテクノロジー, 中嶋光敏, 杉山滋監修, シーエムシー, pp.183-194 (2009).
- 4) Tanaka L., Tanaka K., Yamato S., Ueno S. and Sato K. : Microbeam X-ray Diffraction Study of Granular Crystals Formed in Water-in-oil Emulsion, Food Biophys., 4, 331-339 (2009).
- 5) Dassanayake L. S. K., Kodali D. R., Ueno S. and Sato K.: Physical Properties of Rice Bran Wax in Bulk and Organogels, J. Am. Oil Chem. Soc., 86, 1163-1173 (2009).