

学 位 論 文 の 要 旨

論文題目 トリアシルグリセロールから成る分子間化合物の相挙動解明および結晶化挙動に及ぼす乳化剤添加効果

氏 名 内藤 絵梨子

油脂は食品やホームケア品、医薬品、化成品等の基材として産業的に幅広く利用されている。油脂の主要成分はトリアシルグリセロール (TAG) であり、構成される脂肪酸種 (炭素数、不飽和度)、グリセロール基への脂肪酸の結合位置によって様々な TAG が存在する。油脂食品の良好な食感・舌触り、伸展性などの製品特性や貯蔵性には、油脂の結晶化特性や分子構造などの物理化学的性質 (物性) が影響する。この油脂の物性は、異なる構造を持つ TAG の混合によって様々に変化するため、食品加工技術において混合された TAG が生み出す相挙動への理解は非常に重要な課題である。

本研究では、産業的利用価値の高いパーム油に含まれる TAG の混合相挙動とその結晶化制御に着目した。パーム油にはパルミチン酸やオレイン酸を分子内の脂肪酸鎖として含む複数の TAG が混在しており、主要な TAG である 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol (POP) は分子間化合物という特徴的な挙動を示すことが知られている。分子間化合物とは、2 種類の TAG が 1:1 の比率で形成する混合物であり、オレイン酸と飽和脂肪酸を含む TAG の組み合わせで形成が確認されている。TAG 間に強い分子間相互作用が働きあたかも 1 分子のように振舞う現象を指し、TAG 単体とは異なる融点や結晶構造を示すなど、独自の挙動を示すことが知られている。近年、この熱力学的および構造的特性を利用した分子間化合物の産業利用が注目されている。健康リスクからトランス酸や飽和脂肪酸を低減する一方で、健康効果の認められている不飽和脂肪酸、特にオレイン酸を高含有する油脂製品が望まれている。その中で、分子間化合物はオレイン酸を高配合しながらも融点が高く、安定な構造を形成しやすいため、トランス脂肪酸代替脂として固体脂食品への利用が期待されている。しかし、オレイン酸を多く含むと結晶化が遅く、得られる結晶は粗大化する問題がある。したがって、産業利用に向けた分子間化合物の結晶化挙動の制御は大きな課題である。

本論文では、分子間化合物の形成が確認されているパルミチン酸とオレイン酸から成るトリアシルグリセロール (TAG) について、実際の半固体脂における液油からの結晶化を想定し、溶液結晶化モデルとして有機溶媒中における TAG 二成分混合系の相挙動を詳細に調べた。さらに、分子間化合物の特徴を生かした油脂製品開発の基礎的研究として、分子間化合物の結晶化過程におよぼす乳化剤の添加効果を結晶化温度、得られた結晶の多形と晶癖の比較で検証した。示差走査熱量測定、X 線回折測定、偏光顕微鏡観察を用いて実験を行い、分子間化合物の形成メカニズム、および乳化剤の結晶調整メカニズムを考察した。

第 1 章では、本研究の背景、関連する研究の紹介と、本研究の目的について記した。

第 2 章では、本研究で用いた試料および実験方法について記した。

第 3 章では、分子間化合物を形成する 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol (POP) と 1,3-dioleoyl-2-palmitoyl-*sn*-glycerol (OPO) の二成分混合系の *n*-ドデカン溶液中における相挙動について記した。

融液では POP:OPO=1:1 の比率で分子間化合物の形成が認められていたが、50%溶液および 20%溶液でも POP と OPO は分子間化合物を形成することが判明した。POP と OPO は単独で 3 鎖長構造の最安定多形である β 型を形成したが、分子間化合物は 2 鎖長構造の β 型でただちに結晶化することが明らかとなった。2 鎖長構造を形成することでパルミチン酸鎖とオレイン酸鎖が別々のラメラ層に配置され脂肪酸鎖どうしのパッキングが安定することと、メチル基末端とグリセロール基が離れて存在することで互いに干渉せず安定化した結晶構造を形成できると考察される。さらに POP/OPO 濃度が 2% という非常に希薄な条件下でも分子間化合物が形成されたことから、POP と OPO の間に働く分子間相互作用は非常に強く、溶媒分子の影響を受けないことが示唆された。

第 4 章では、*n*-ドデカン溶液中における POP と 1,2-dipalmitoyl-3-oleoyl-*rac*-glycerol (PPO) の二成分混合系の相挙動について記した。POP と OPO はグリセロール基に結合した脂肪酸種が相補的な組み合わせであるが、POP と PPO は相補的な組み合わせとはならない。同じラメラ層内にパルミチン酸鎖と二重結合を持つオレイン酸鎖が収まることで脂肪酸鎖のパッキングが不安定となるため、溶液中では溶媒分子の影響を受け POP と PPO は分子間化合物を形成しないものと予想された。50%溶液、20%溶液における二成分混合挙動を調べ、POP/OPO と同様に、POP と PPO も 1:1 の比率で最安定多形である β 型の分子間化合物を形成することが判明した。また、 β 型の分子間化合物は 2%溶液中でも形成が確認され、POP と PPO 間の相互作用についても溶媒分子の影響を受けないことが示唆された。2 鎖長構造を形成することで安定な結晶構造を取っており、脂肪酸鎖の同一層内への配置を促すことに加え、パルミチン酸鎖に近い直鎖状の構造をオレイン酸鎖がとることによって脂肪酸鎖間のコンフォメーションが安定化していると考察された。この脂肪酸鎖とグリセロール基のコンフォメーションおよびメチル末端基の安定性が分子間化合物の形成に影響し、これらの安定性は溶媒分子の影響を受けて不安定化しないことが考察された。

第 5 章では POP/OPO および POP/PPO から成る分子間化合物の非等温結晶化における初期結晶化およびその多形と晶癖におよぼす乳化剤添加効果について調べた。ショ糖脂肪酸エステル (SE) であるショ糖ポリパルミチン酸エステル P-170、ショ糖ポリ混合脂肪酸エステル POS-135 (混合脂肪酸:パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸)、ショ糖ポリオレイン酸エステル O-170 とグリセリン脂肪酸エステル (MG) であるモノパルミチン (MP) を添加し、結晶化温度と得られる結晶多形・晶癖を確認した。乳化剤の添加により分子間化合物の形成は阻害されなかった。分子間化合物の融点は変わらずに結晶化温度に変化が認められたことから、核形成や結晶成長といった速度依存的特性に乳化剤は影響を与えることが明らかとなった。MP は不均一核形成により結晶化を促進した。飽和脂肪酸を含む P-170 と POS-135 は分子間化合物の核形成を抑制して結晶化を抑制した一方、不飽和脂肪酸の O-170 は結晶化に影響を与えなかった。また、P-170 と POS-135 を添加して得られた結晶は微細化する傾向が認められた。これらの効果は、POP/OPO、POP/PPO の分子間化合物に対し、いずれの乳化剤も共通の効果を示した。P-170 の結晶微細化機能と MP の結晶化促進機能はそれぞれ独立しており、両者を併用することにより分子間化合物の結晶化を促進しつつ結晶を微細化できることが判明し、油脂産業における課題解決に繋がると考えられる。SE と MP の分子間化合物の核形成におよぼす作用モデルから、乳化剤の親水基構造の違いのみならず、脂肪酸鎖も含めた親水性/疎水性バランスや立体構造が核形成の促進もしくは抑制に作用する要因の 1 つであると考察された。

最後に、第 6 章にて本研究を総括した。

本研究では、油脂物性を制御するためにはその主要となる TAG の物性や混合相挙動を明らかにすることが重要であると位置づけ、基礎的な立場から研究に取り組んだ。本研究の結果より、分子間化合物の熱力学的および構造的な安定性は溶媒分子の影響を受けず、油脂製品中でも分子間化合物が形成し得ることが示唆された。2 種類の TAG 間の脂肪酸鎖・メチル末端基・グリセロール基コンフォメーションの安定性が分子間化合物の形成メカニズムの要因であると考えられる。さらに、TAG に対する乳化剤の結晶調整メカニズムとして、乳化剤の融点や親水基構造、脂肪酸種、エステル化度、油脂

や TAG への溶解度が結晶核形成の促進/抑制に影響をおよぼすこと、不均一核形成においては、乳化剤の親水基の類似性および脂肪酸鎖を含めた親水性/疎水性バランスと立体構造が TAG 分子とのパッキングに大きく影響することが考察された。最適な乳化剤の選択に加え、乳化剤添加濃度、油脂組成（液油量）、冷却条件を考慮することで、分子間化合物ならびにそれらを含む油脂の結晶調整が可能と考えられる。これら TAG の混合相挙動および結晶調整に関する知見は、パーム油などの半固体状油脂の分別や油脂製品の物性制御といった産業的な応用に重要な知見を与えると考えられる。さらに、分子間化合物の持つ熱力学的および構造的な特性は、油脂産業の抱える課題の解決、新たな油脂製品の創造に貢献できるものと期待される。