

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 （ 農 学 ）	氏名	内 藤 絵 梨 子
学位授与の要件	学位規則第4条第1・②項該当		
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			
論文審査担当者			
主 査	教 授	上 野 聡	
審査委員	教 授	羽 倉 義 雄	
審査委員	教 授	中 野 宏 幸	
審査委員	准教授	川 井 清 司	
審査委員	講 師	本 同 宏 成	
審査委員	教 授	松 村 康 生	(京都大学)
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文は、分子間化合物という特異な挙動を示す二種類の脂質分子（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た溶液モデル中での TAG 二成分混合系の相挙動、および分子間化合物の結晶調整におよぼす乳化剤の添加効果の検証に関わる研究である。本研究においては、TAG 分子内に飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸とを合わせ持つ二種類の TAG として、POP と OPO ならびに POP と PPO (P: パルミチン酸、O: オレイン酸) を取り上げた。これら TAG の混合挙動の解明と結晶調整は、分子間化合物の熱力学的・構造学的特徴を生かした固体脂代替技術を始めとする油脂製品開発面において極めて重要である。本論文の内容は以下のように要約される。</p>			
<p>第 1 章 緒言</p> <p>はじめに本研究の産業的背景について述べ、TAG の結晶多形、多形転移、混合相挙動の基礎について説明した。さらに油脂の結晶化機構ならびに乳化剤による油脂結晶の制御について述べた。最後に、産業的な課題とこれまでの研究動向をまとめたうえで、本研究の目的を記述した。</p>			
<p>第 2 章 本研究に用いた試料および実験方法</p> <p>本研究で用いた TAG、乳化剤、および溶液モデルとして用いた有機溶媒の説明と試料の調製方法について述べた。また、示差走査熱量測定 (DSC) および X 線回折測定 (XRD) を始めとする実験手法について説明した。</p>			
<p>第 3 章 分子間化合物を形成する POP/OPO 二成分混合系の有機溶媒中における相挙動の解明</p> <p>50%溶液および 20%溶液において、POP と OPO は 1:1 の比率で安定なβ型の分子間化合物を形成することが判明した。また、2°C/min で冷却した場合もただちにβ型の分子間化</p>			

化合物を形成した。結果から最安定状態を示す相図および 2°C/min で冷却した動的相図を作成し、溶液モデルでも分子間化合物の熱力学的・構造的特性が維持されることが明らかとなった。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溶媒分子の影響を受けないことが示唆された。

#### 第 4 章 分子間化合物を形成する POP/PPO 二成分混合系の有機溶媒中における相挙動の解明

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。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。POP と PPO は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。

#### 第 5 章 POP/OPO および POP/PPO 分子間化合物の非等温結晶化に及ぼす乳化剤添加効果

飽和脂肪酸を含むシヨ糖脂肪酸エステル (SE) である P-170 と POS-135 を添加すると、分子間化合物の結晶化温度は低下した。一方、モノパルミチン (MP) 添加では、結晶化温度が上昇した。MP は不均一核形成による結晶化促進効果が、SE は核形成の抑制による結晶化抑制効果が認められた。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。P-170 と MP の併用により、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た。

#### 第 6 章 総括

第 3 章から第 5 章で得られた知見をまとめた。

以上の研究は、分子間化合物の固体脂代替技術ならびに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極めて有効な知見を与えると期待される。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（農学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。