

学 位 論 文 の 要 旨

論文題目 食品油脂の結晶核形成および結晶多形転移とそれらの制御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 D162613

氏 名 石橋 ちなみ

1. 背景・目的

チョコレートやマーガリン、マヨネーズなどの油脂製品は、様々なトリアシルグリセロールを含み、かつエマルションやサスペンションといった複雑な物理的状态をとる。このような油脂製品は、長期保存や温度変動によって物理的状态が変わり、チョコレート表面の白化現象（ファットブルーム）やマーガリン表面に発生する粗大結晶、マヨネーズにおける水と油の二相分離といった劣化が起こる。これらの劣化現象は、一般的に油脂の結晶化や油脂の結晶状態の変化が関係すると考えられているが、油脂結晶は、結晶サイズや結晶多形といった違いにより性質が大きく異なるため、油脂製品の劣化のメカニズムを詳細に明らかにする必要がある。しかし、様々なトリアシルグリセロールを含み、複雑な物理的状态をとる油脂製品を対象として、製品劣化のメカニズムを研究した例は多くなく、実際の油脂製品を対象とした研究の知見を蓄積していくことが求められている。

また油脂の物性研究においては、上記で述べた品質劣化のメカニズムを明らかにするだけでなく、これらの研究結果を基に劣化抑制のための対策を講じ、製品の品質を制御していくことが必要となる。油脂の結晶化制御には、温度コントロール、乳化剤の添加、せん断印加、超音波、圧力といった外的因子など多様な方法が挙げられる。中でも乳化剤の添加は、油脂の結晶化制御の主たる方法の1つである。乳化剤には、油脂中に主に含まれる脂肪酸と乳化剤の有する脂肪酸の鎖長が類似する場合、乳化剤が油脂結晶化の鋳型として働き、油脂の結晶化を促進する効果（テンプレート効果）があると言われている。テンプレート効果では、油脂結晶化の鋳型として働く乳化剤分子と油脂分子の間で特別な相互作用が生じると考えられる。しかし、テンプレート効果による油脂の結晶化促進のメカニズムや油脂の結晶多形に及ぼす影響については分かっていない。テンプレート効果による油脂の結晶化機構が明らかになれば、油脂の結晶化を制御することが可能となり、様々な油脂製品へ応用されることが期待される。

そこで本研究では、以下の2点について明らかにすることを目的として実験を行った。

- ① 実際の油脂製品で生じる劣化現象について、そのメカニズムを明らかにすること。本研究では油脂製品のモデルとしてマヨネーズを用い、マヨネーズが冷凍-解凍することで水と油に分離する現象について、その要因の解明を行った。
- ② テンプレート効果による油脂の結晶化機構を明らかにすること。本研究では、脂肪酸鎖長の異なる乳化剤を用い、油脂の結晶核形成および結晶多形に及ぼす影響について調べることで、テンプレート効果による油脂の結晶化機構の解明を行った。

2. 実験方法

(1) O/W エマルション食品の安定性に対する油脂結晶化の影響

O/W エマルション食品のモデルにはマヨネーズを用いた（以下、マヨネーズ様 O/W エマルションと呼ぶ）。マヨネーズ様 O/W エマルションの組成はキャノーラ油または大豆油 70 wt%、酢 15 wt%、

卵黄 15 wt%とした（以下、キャノーラ油エマルジョン、大豆油エマルジョンと呼ぶ）。マヨネーズ様 O/W エマルジョン（1g）はそれぞれ-15°C、-20°C、-30°C で一定時間保存され、解凍後に分離した油の量を測定することでマヨネーズ様 O/W エマルジョンの冷凍-解凍安定性を評価した。また、示差走査熱量測定（DSC）、偏光顕微鏡観察、X 線回折測定によって、冷却中または冷凍保存中のマヨネーズ様 O/W エマルジョン中の油脂の結晶化挙動を調べた。

(2) 脂肪酸鎖長の異なる乳化剤が油脂の結晶化に及ぼす影響

試料は油脂にパーム中融点油脂（PMF）、乳化剤に 3 種類のソルビタン脂肪酸エステル（SE）（ソルビタントリパルミテート（STP）、ソルビタントリステアレート（STS）、ソルビタントリベヘネート（STB））を用いた。油脂の PMF には主にパルミチン酸が含まれているため、油脂と乳化剤の有する脂肪酸の鎖長が一致する系（STP）、油脂と乳化剤の有する脂肪酸の鎖長が類似する系（STS）、油脂と乳化剤の有する脂肪酸の鎖長が大きく異なる系（STB）と設定した。乳化剤は油脂に対して 5 wt% 添加した。DSC、放射光時分割 X 線回折測定、放射光マイクロビーム X 線回折測定、光学顕微鏡観察（微分干渉顕微鏡観察、鋭敏色板観察）を用いて、脂肪酸鎖長の異なる乳化剤が油脂の結晶核形成および結晶多形に及ぼす影響を調べた。

3. 結果と考察

(1) O/W エマルジョン食品の安定性に対する油脂結晶化の影響

マヨネーズ様 O/W エマルジョンの冷凍-解凍安定性を評価した結果では、大豆油エマルジョンの-20°C 保存のみ安定性が顕著に高く、保存 30~48 時間の間に不安定化したのに対し、その他の条件ではすべて保存 6 時間以内に不安定化することがわかった。不安定化する時間帯の油脂の結晶化挙動を調べたところ、キャノーラ油エマルジョンはいずれの冷凍保存温度も油脂の結晶量が増加しており、-15°C 保存および-20°C 保存では、油脂結晶が隣り合う油滴を架橋する様子（油脂結晶の部分合一）が観察された。一方、大豆油エマルジョンの-15°C 保存および-20°C 保存では、いずれも油滴界面に結晶化した油脂結晶が多形転移を起こしていた。しかし、大豆油エマルジョンの-30°C 保存は不安定化する時間帯に油脂の結晶化挙動に変化はみられず、油脂の結晶量の増加や油脂結晶の多形転移とは異なる要因（氷の結晶化、タンパク質の変性など）によって不安定化したと考えられる。

以上の結果から、キャノーラ油エマルジョンは油脂の結晶量が増加し、油脂結晶の部分合一が起こることで不安定化すること、一方で大豆油エマルジョンは油滴界面の油脂結晶の多形転移によって不安定化することが考えられる。よって、油脂の結晶化による O/W エマルジョンの不安定化を抑制するためには、①油脂の結晶量を増加させないこと、②油滴界面に油脂を結晶化させないこと、③油脂結晶の多形転移を抑制することが必要であると考えられる。

(2) 脂肪酸鎖長の異なる乳化剤が油脂の結晶化に及ぼす影響

DSC の結果では、いずれの SE も PMF の高融点成分の結晶化を促進することがわかった。これは、PMF の核形成の前に SE が結晶化したためだと考えられる。特に、PMF に主に含まれる脂肪酸と同じ脂肪酸を有する STP、または炭素が 2 原子分長い脂肪酸を有する STS を用いた場合、PMF の高融点成分の結晶化が著しく促進された。また、顕微鏡観察では STP 結晶および STS 結晶の配向に沿って PMF が結晶化する様子が観察された。しかし、PMF に主に含まれる脂肪酸よりも炭素が 6 原子分長い脂肪酸を有する STB を用いた場合、STB 結晶の配向には沿わずにあらゆる方向を向いて PMF が結晶化する様子が観察された。以上の結果から、PMF に主に含まれる脂肪酸の鎖長と類似する STP および STS を用いた場合、PMF は基板となる結晶の配向に沿って新たな成長層が形成される成長様式である“エピタキシャル成長”をするのに対し、PMF に主に含まれる脂肪酸の鎖長と大きく異なる STB を用いた場合、PMF は“不均一核形成”によって結晶化することがわかった。

また、PMF が β' 型で結晶化する条件（22°C 保持過程）において、PMF に主に含まれる脂肪酸の鎖長と類似する STS を用いた場合、22°C までの冷却中あるいは 22°C 保持中に PMF が α 型で結晶化した。これは、SE 結晶が α 型を有するためだと考えられる。一方、PMF に主に含まれる脂肪酸の鎖長と大きく異なる STB を用いた場合、PMF は α 型で結晶化せず、PMF β' 型の結晶化を促進した。よ

って、PMF の結晶多形の出現は、PMF と SE が有する脂肪酸の鎖長の類似性によって決定されることがわかった。

以上の結果から、乳化剤による油脂結晶化の制御には、油脂と乳化剤の有する脂肪酸の鎖長の類似性を考慮すること、乳化剤の結晶多形を把握すること、油脂よりも先に乳化剤が結晶化する条件（乳化剤の融点、溶解度など）を考慮する必要があることがわかった。

4. 今後の課題

今後の課題として、本研究の結果で得られた乳化剤による油脂の結晶化制御条件を O/W エマルションに応用することが挙げられる。本研究ではバルク系における油脂の結晶化に対する乳化剤の添加効果を調べたが、O/W エマルション状態では油水界面ができることや界面が増加することで、乳化剤の存在状態や結晶化挙動が変化する可能性がある。よって、今後はエマルション中の油脂結晶化に対する乳化剤の添加効果を調べる必要がある。また、バルク系においては、油脂の結晶化に対する乳化剤の親水基の影響を調べるのが今後の課題として挙げられる。本研究では乳化剤にソルビタン脂肪酸エステルを用いたが、ショ糖脂肪酸エステルやポリグリセリン脂肪酸エステルなど親水基の構造が異なる乳化剤でも、油脂と乳化剤の有する脂肪酸鎖長の類似性に依存して油脂の結晶化挙動が変化するか検討する必要がある。