

# 学 位 論 文 の 要 旨

論文題目 ジアシルグリセロールの結晶化挙動と乳化剤による結晶化抑制メカニズムの解析

氏 名 齋 藤 勝 義

## 第 1 章 序論

油脂は食品、化粧品や医薬品など幅広い分野で応用されている原料である。油脂結晶は製品の安定性、融解挙動やテクスチャーなど品質に非常に大きな影響を与える。油脂の結晶性は多岐にわたる因子が構造的、熱力学的、速度論的に非常に複雑に影響し合って決定される。従って、油脂製品の開発においては、その複雑な結晶化挙動を一つ一つ解明し、なおかつそれを望ましい形へと制御していくことが非常に重要である。

ジアシルグリセロール (DAG) は体脂肪の低減効果や血中中性脂肪の増加抑制効果など、生活習慣病予防に有効な生理作用から注目されている油脂の一つである。この DAG をさまざまな製品へと応用していくためには、DAG の結晶化をコントロールする技術が必要である。しかしながら、DAG の結晶性に関する研究知見は十分に蓄積されているとは言い難い。そこで本研究は、DAG の産業上の利用価値を高めるために、DAG の結晶化制御技術を確立することを目的とした。

## 第 2 章 DAG の結晶化挙動の解析

DAG の結晶化制御技術を確立するために、多成分系の DAG の結晶化挙動について解析を行った。本研究ではクッキングオイルなど液体油としてのアプリケーションを念頭に、菜種油から合成した DAG (DAG-oil) を検討に用いた。DSC、偏光顕微鏡観察および結晶成分のガスクロマトグラフィー分析の結果、DAG-oil で結晶化する成分のほとんどが 1,3 体の DAG (1,3-DAG) であった。また、DAG-oil が結晶化する過程において、1,3-ジパルミチン (1,3-PP) や 1-パルミチン-3-オレイン (1,3-PO) など高融点成分が最初に結晶化し、続いて 1,3-ジオレイン (1,3-OO) など低融点成分が結晶化するという、段階的な結晶化挙動を示した。さらに、1,3-DAG の 2 成分混合系の相挙動について分析を行い、1,3-OO、1,3-PO および 1,3-PP は互いに非相溶性であることを明らかにした。この非相溶性が DAG-oil で観察された段階的な結晶化挙動の要因となっているものと推察された。これらの結果から、DAG-oil の結晶化制御技術を確立するためには、最初に結晶化する 1,3-PP や 1,3-PO など高融点成分の結晶化をコントロールすることが最も重要であると結論された。

## 第 3 章 DAG の結晶化に対する乳化剤の効果

一般に油脂の結晶化を制御する方法として、乳化剤を添加する方法が広く用いられている。本研究では汎用性の高い食品用乳化剤としてポリグリセリン脂肪酸エステル (PGFE) に着目し、DAG-oil の結晶化挙動に及ぼす影響について検討した。脂肪酸部にパルミチン酸とオレイン酸を持つ PGFE は、DAG-oil の結晶化を抑制することが示された。また、ポリグリセリン部のグリセリン重合度が大きい PGFE ほど高い結晶抑制効果を示した。さらに、DAG-oil の単純化モデルを用いた検討から、PGFE の主な作用点は、1,3-PP や 1,3-PO など高融点成分の結晶核形成過程であることを明らかにした。し

たがって、PGFE は結晶化のスタートとなる高融点成分に作用することで、DAG-oil 全体の結晶化を効率的に抑制できることが明らかとなった。

#### 第 4 章 PGFE による DAG の結晶化抑制メカニズム

第 3 章で示された DAG に対する PGFE の結晶核形成抑制効果について、この知見を基に結晶化制御技術をさらに発展させていくためには、PGFE が DAG に作用するメカニズムを明らかにすることが非常に重要である。本研究ではこのメカニズムを解明するにあたり、過冷却状態における DAG の性状変化に着目した。DAG-oil に PGFE を添加して冷却すると、過冷却状態の DAG-oil 中に複屈折が観察された。また、複屈折の発生時には DAG-oil の粘度が微小に増加し、結晶とは異なるラメラ間隔の X 線回折ピークが観察された。これらの結果は、DAG-oil 中に液晶様の構造が形成されたことを示唆している。また、小角 X 線回折のパターンの詳細な解析によって、この液晶様構造は PGFE と DAG が形成する 3 鎖長構造の分子集合体由来のもので推察された。以上の解析結果を総合して、PGFE による DAG-oil の結晶化抑制メカニズムの仮説として、1,3-PP や 1,3-PO などの高融点成分が、液晶様構造に取り込まれることで、融液中で互いに会合する確率が下がり、結晶核の形成速度を低下させるメカニズムが考えられた。

#### 第 5 章 本研究の総括

本研究では DAG の結晶化挙動の解析から、乳化剤による結晶化抑制効果、さらにはそのメカニズムに至るまで一連の検討を行った。本研究では、菜種油から合成した多成分混合物としての DAG について結晶化挙動を明らかにし、結晶化制御のターゲットが飽和脂肪酸を含む高融点成分であることを明確にするとともに、その制御方法の一例を示した。これは DAG をさまざまな製品へと応用する上で、有用な知見となると期待される。

乳化剤が油脂の結晶化に作用することは経験的によく知られているが、その作用メカニズムについては学術的に未解明な部分があり、特に結晶核形成を抑制するメカニズムについてはこれまでほとんど報告例がなかった。本研究で示された液晶様構造の分子集合体を介したメカニズムは、これまで未知であった結晶核形成抑制メカニズムについて全く新しい考え方を提案するものである。結晶核形成は結晶化のスタートの段階であり、その後の結晶化全体に影響する過程であることを考慮すると、その制御メカニズムを示したことは、結晶化制御技術の確立に向けて意義があると考えられる。

今後、DAG の結晶化制御技術をさまざまな製品へと応用可能なものへと向上させていくためには、上記仮説についてさらに検証していく必要がある。また、本研究の知見が DAG のみならず一般の油脂へも適用可能なものであるとすれば、普遍的な油脂の結晶化制御技術として展開していく可能性がある。食品、化粧品や医薬品など、油脂製品の品質向上を実現し、油脂産業の発展につながる基盤的知見として、今後の研究の進展が期待される。