

博士論文

トリベヘノイルグリセロールを用いた
オレオゲル・オレオフォームの創製

(要約)

令和5年3月
大学院統合生命科学研究科
松尾 一貴

油脂は、我々の生活に欠かせない素材である。食品および化粧品産業においては、幅広い油脂を調合することでテクスチャーや保存安定性を開発している。しかし、テクスチャーと保存安定性を両立することはむずかしく、必ずしもユーザーが満足する品質を開発できていない。そのため油脂を活用した製剤研究が強く求められている。SDGs への取り組みが浸透する中、製剤研究には、環境保全に対応した研究開発が必要である。これまでも、天然由来原料を積極的に活用することにより、環境対応を図ってきたが、更なる努力が求められている。つまり、有限な資源ではなく、無限に近い資源を活用した油脂製剤の開発である。そこで我々は、油脂結晶で空気を乳化したオレオフォームの研究をおこなった。空気を乳化することが可能になれば、ホイップならでの好感触あるいは、食品の低カロリー化など、新たな付加価値の創出も期待できる。

これまでの研究により、油脂を液状油中で結晶化させることで、液状油をゲル化させた「オレオゲル」を作製することができることが知られている。さらに、このオレオゲルをホイッピング(含気)することにより、空気を抱え込んだ「オレオフォーム」を作製できることが報告されている。しかし、長期保存において、気泡の合一やオイルオフが起こるといった課題がある。そのためにオレオフォームの実用化は進んでいない。最も大きな課題として、「室温以上でも安定に保存可能なオレオゲル構造」の開発が挙げられ、オレオフォームの保存安定性に関する研究も必要である。そこで本研究では、天然由来の高融点油脂としてトリベヘノイルグリセロール(BBB)を活用し、以下二点を明らかにすることを目的とし、実験を行った。

- ① BBB の結晶化挙動とオレオゲルの物性について
- ② BBB を活用したオレオフォームの物性と保存安定性について (液状油の種類を固定)

第1章では、上記の本研究の背景および目的を記した。

第2章では、オレオゲルの創製およびオレオフォームの創製条件および評価方法について、下記の通り詳細を記載した。

(1) トリベヘノイルグリセロール (BBB) を用いたオレオゲルの創製

試料は液状油に、オリーブ油、スクワランおよびトリ(カプリル酸/カプリン酸)グリセリルを用いた。BBB濃度を2.0, 4.0, 6.0, 8.0 および 10.0 wt.% に設定し、BBB/液状油混合物を加熱溶解後、テンパリング処理をおこない、オレオゲルを作製した。DSC測定、X線回折測定および光学顕微鏡観察をおこない、テンパリングの条件が、BBB/液状油混合物における、結晶状態およびゲル化挙動に及ぼす影響を調べた。さらに作製1日後および25°C条件下に180日間保存した試料について、動的粘弾性解析をおこなった。

(2) トリベヘノイルグリセロール (BBB) を用いたオレオフォームの創製

液状油にオリーブ油を用いて、BBB濃度を4.0, 6.0, 8.0, 10.0 および 20.0 wt.% に調整したオレオゲルを、ホイッパー取り付け付けた攪拌機(装置: KENMIX KMM-770, (株)愛工舎製作所社製)に投入し、25°C条件下で攪拌による含気(攪拌速度: 200rpm, ダイアル3)をおこなった。DSC測

定, 光学顕微鏡観察およびレオメーターを用いて, 気泡と油脂結晶の分散状態, さらにはオレオフォームの物性を調べた. 20°C と 40°C 条件下にオレオフォーム (BBB 濃度 10wt.%) を 30 日間保存し, 目視による外観観察, さらにはオイルオフの量を測定することにより, オレオフォームの保存安定性を評価した.

第 3 章では, トリベヘノイルグリセロール (BBB) を用いたオレオゲル創製に関する実験結果および考察について記した.

BBB 濃度が 4.0wt.% 以上の試料に, 特定のテンパリング処理 (5°C まで急冷後, α 型結晶の融点以上の温度まで加熱し保持する) を行うことにより, 全ての液状油においてオレオゲルを形成した. 一方, 徐冷によるテンパリング処理を行った試料は, ゲルを形成しなかった. 顕微鏡観察より, 徐冷した試料よりも, 急冷した試料は, 結晶が微細かつ均一に液状油中に分散していることが判明した. また DSC の結果より, 急冷した試料中には, β' 型および β 型結晶が存在することが判明した. さらに, X 線回折測定の結果より, β 型由来の回折ピーク強度は, 急冷した試料の方が, 鋭くかつ高かった. つまり急冷により, BBB は準安定な多形 α 型に結晶化し, その後 α 型結晶の融点以上まで加熱されることにより, 最安定な多形 β 型へ多形転移したと考えられる. さらに, β 型結晶が試料中に均一に分散していることが判明した. これにより, BBB 結晶どうしの緻密なネットワーク構造が形成され, 液状油を保持することができたと考えられる. その結果, 均一なゲル状態が形成できたものと考えられる. テンパリング処理の違いは, オレオゲルの物性に影響を与えた. 急冷した試料の方が, 貯蔵弾性率は高く, 降伏応力値も高い値を示した. またオレオゲルは, せん断速度の増加に伴い粘度は低下し, シア・シニング特性を有することが判明した. 急冷により得られたオレオゲルは, 25°C 条件下に 180 日保存後も, 調製 1 日後の試料と同様の粘弾性を維持することが判明した. これは, β 型結晶によるネットワーク構造によって, 試料中で液体油を強く保持するためと考えられる.

以上の結果から, BBB を用いたオレオゲルの創製においては, i) バルク中に β 型結晶が優先的に形成する温度条件を考慮すること, ii) BBB 濃度は 4.0 wt.% 以上配合する必要があること, iii) β 型結晶が試料中に均一に分散し, 緻密なネットワーク構造を形成することにより, 均一なゲルを形成できること, iv) BBB は, 幅広い種類の液状油に対して保存安定性に優れたオレオゲルを調製できることが判明した.

第 4 章では, 第 3 章で創製したトリベヘノイルグリセロール (BBB) を用いたオレオゲルオレオゲルを利用したオレオフォームの創製の結果・物性測定結果および考察について記した.

界面安定化剤を用いることなく, BBB/オリーブ油混合物は, BBB 濃度 4.0~20.0 wt.% においてオレオフォームを形成した. また BBB 濃度が 6.0, 8.0 および 10.0 wt.% の場合には, 高いオーバーラン率 (約 300%) を示すことが判明した. また興味深いことに, オーバーラン率が最大になった後, 攪拌を加え続けても気泡は合一を起こすことなくオーバーラン率は維持された. BBB 濃度が高いほど, 1) 微細かつ均一な気泡を形成すること, 2) オレオフォームの貯蔵弾性率は高くなること, 3) 保存安定性が向上すること (分離は起きるが, その程度を抑制した) が判明した. 顕微鏡観察の結果より, オレオフォーム中の BBB 結晶は, 気液表面に吸着する, ある

いは連続相に分散することが判明した。この結果から、オレオゲル中に生成した気泡表面に BBB 結晶が吸着することにより、気液界面張力が低下し、ゲル中に気泡が微細に分散できたと考えられる。さらに BBB 結晶とオリーブ油との疎水性相互作用によって形成されたゲルネットワーク構造により、試料中に気泡が保持されたことにより、オレオフォームは安定化したものと考えられる。つまり、BBB 濃度が高くなると、気泡表面への BBB 結晶の吸着量が増加する、さらには連続相のゲル強度が高まることにより、上記 1) ~3)の結果が得られたと考えられる。一方 40°C 条件下では、オイルオフおよび気泡の崩壊を抑えることができなかった。

以上の結果から、BBB を用いたオレオフォームは、含気能に優れていることが判明した。一方で、40°C などの高温条件下においては、保存安定性に課題を残した。保存安定性の向上にむけては、①高温条件下での製剤の流動化を抑制すること、②気液界面での油脂結晶の吸着層を厚く密にすること、以上二点の検討が必要だと考えられる。

第 5 章では、総括について記されている。

本論文の成果は、低カロリーかつ美味しい食品あるいは、万人が好むホイップテクスチャーを有する化粧品など、市場のニーズに対応した商品開発に関する基礎的知見につながると考えられる。また、化粧品としての使用感アンケート（未発表データ）の結果から、心地よい使用感を実現するにあたっては、BBB 濃度 10wt.% 以下が望ましい。本研究での含気能および保存安定性試験の結果も考え合わせると、実用化に向けては BBB 濃度を 10 wt.% に設定し、BBB 濃度を高める以外の方法により、保存安定性を向上させる検討が必要である。

今後の課題としては、本研究の結果で得られた作製条件を基に、オレオフォームの保存安定性を向上させることが挙げられる。本研究では、一定の攪拌条件下において、BBB 結晶状態、さらには気泡の分散状態を調べた。しかし、界面が存在するエマルションでは、気液界面が増加することや、界面と連続相との相互作用の大きさによって、試料の物性や保存安定性が変化する可能性が考えられる。したがって今後は、まず攪拌速度が、気泡の数、さらには界面への油脂結晶の吸着性および配向性に及ぼす影響を調べる必要がある。さらに、油脂結晶が界面と連続相との間で形成している相互作用を測定することも重要である。これらの検討により、オレオフォームの内部構造を理解し、安定化メカニズムの解明を進めることで、新たな安定化要件を見出すことが期待される。オレオフォームの保存安定性の改善に向けては、テンパリング処理のみならず、界面活性剤の添加効果なども広く検討を行いながら、安定化要件に対して、適した結晶状態をつくる検討も必要だと考えられる。