

## 学 位 論 文 の 要 旨

論文題目 微量の高融点油脂を用いた健康的かつ産業利用可能な低飽和脂肪酸オレオゲルの開発

広島大学大学院統合生命科学研究科

食品生命科学プログラム

学生番号 D194440

氏 名 大石 憲孝

## 第 1 章

マーガリンやショートニングに代表される固体脂は、主に液状油と油脂結晶から構成され、油脂結晶から成る骨格が液状油を保持することで固体様の性質を示す。パンに塗布する際の伸展性、ホイップクリームのおどけ感、バタークリームの気泡安定性など、加工油脂の様々な機能は、油脂結晶の量や形状、油脂結晶から成る結晶ネットワークにより支配されている。そして油脂結晶は、主に飽和脂肪酸やトランス脂肪酸が結合した高融点トリアシルグリセロール (TAG) により構成される。以上の通り、飽和脂肪酸やトランス脂肪酸は、上記のような固体脂の物理的性質を発現するために欠かせない構成成分である。しかし近年、トランス脂肪酸に加え、飽和脂肪酸の健康影響に対して世界的に懸念が高まっている。これらの摂取が心疾患のリスクを高めることから、2018年に世界保健機関 (WHO) より、飽和酸由来エネルギー量を総エネルギー摂取量の 10% 未満に、トランス酸については 1% 未満に削減すべきという提言がなされ、飽和脂肪酸及びトランス脂肪酸の摂取量削減が世界的に求められている。しかし、固体状油脂製品の主成分である飽和脂肪酸及びトランス脂肪酸を削減すると、結晶量が低下し液状に近い物性となるため、加工油脂製品や、それらを原料として使用する幅広い加工食品の製造が困難になる。そこで近年、固体脂の代替物として、液状油を少量のゲル化剤で固化したオレオゲルが、固体状でありながら飽和脂肪酸やトランス脂肪酸の少ない固体脂代替物として注目されている。ゲル形成機構としては、液状油中で結晶性粒子がネットワークを作るもの、繊維状の自己集合組織を作るもの、油に溶解しないポリマーベースのものなど多岐に渡り、単一素材でゲル化が起こるものから混合系で効果を発揮するものまで、様々な報告がなされている。しかし、研究例は多いものの、実際にオレオゲルが固体脂の代替物として産業に利用された例はほとんど無い。その理由は、美味しさ (口どけや風味) や製造適性 (ゲルの調製の簡便さ、長期安定性、汎用性など)、商品価値 (価格やゲル化剤の消費者イメージ) といった産業利用において求められる性質を同時に満たすことが難しいためである。

そこで本研究では、液状油としてキャノーラ油を、ゲル化剤として高融点油脂を使用し、産業利用に適した低飽和・低トランス脂肪酸オレオゲルの開発を試みた。高融点油脂は、安価かつ食経験が豊富であり、容易にゲルを調製できることから、産業利用に適している。一方、極度硬化油をはじめとする高融点油脂は全ての構成脂肪酸が飽和型であるため、添加量に比例してゲル中の飽和脂肪酸含有量が上昇してしまう。そのため健康機能と産業適性を両立するためには、少量の高融点油脂でゲルを形成する必要がある。しかし先行研究では、様々な高融点油脂のゲル化能について報告されているものの、使用する液状油の種類やゲルの製造条件 (スケールや温度履歴) が統一されていないため、異なる報告間の比較が困難であり、最もゲル化能の高い高融点油脂を見出すことができなかった。以上の背景を踏まえ、本研究の目的を 2 つ設定した。1 つ目は、ゲ

ル化能の高い高融点油脂の探索である。14 種の高融点油脂のゲル化能を同一条件で比較することにより、ゲル化能の高い高融点油脂を見出すことを試みた。2 つ目の目的は、ゲル形成機構を解明することである。ゲル化メカニズムを解明できれば、油脂配合の最適化や、より汎用的な技術への落とし込みが可能になる。これを実現するために、化学組成解析、結晶構造の解析、結晶形状観察、そしてゲルの物性測定というミクロからマクロまで一連の解析を行い、高融点油脂の種類によるゲル化能の差がなぜ生じるのかを考察した。

## 第 2 章

第 2 章では、本研究で用いた試験材料や実験装置について、順に概要を説明した。

## 第 3 章

11 種の極度硬化油及び 3 種の高純度 TAG を菜種油に 0.5-2.0 wt% となるよう添加した試料について、試験管傾斜時の外観観察及びレオメーター測定により物性を評価した。そして各試料の物性とゲル化剤の組成の関係について調査を実施した。併せて、ゲル製造時のテンパリング条件が物性に与える影響について調査を行った。検討の結果、ハイエルシン酸菜種極度硬化油 (FHR-B)、魚極度硬化油 (FHF)、パーム極度硬化油 (FHP)、パームステアリン極度硬化油 (FHPS)、パームオレイン極度硬化油 (FHPL)、パーム中融点画分極度硬化油 (FHMPF)、ハード PMF 極度硬化油 (FHHPMF)、1,3-ジベヘノイル-2-ステアロイルグリセロール (BSB)、1,3-ジパルミトイル-2-ステアロイルグリセロール (PSP) がゲル化能を示した。特に FHHPMF は 0.5% という極めて少量の添加によりゲルを形成した。一方、キャノーラ極度硬化油 (FHR-S)、牛脂極度硬化油 (FHBT)、エステル交換パームオレイン極度硬化油 (FHPL-IE)、パームダブルオレイン極度硬化油 (FHPLL)、トリストアリン (SSS) はゲル化能を示さなかった。高融点油脂の脂肪酸組成や TAG のカーボンナンバー組成では、ゲル形成能を説明することができなかった。一方、BSB や PSP といった特定の TAG 分子の含有量が多いほど高いゲル化能を示した。ただし、PSP と分子量及び構成脂肪酸が同一である PPS については、含有量とゲル形成能の間に相関が見られなかった。またテンパリング条件については、保管温度はゲルの形成に大きく影響を及ぼした一方、保管日数については 1 日と 14 日の間で顕著な差は見られなかった。

以上より、高融点油脂の種類や保管温度が生成するゲルの物性に大きく影響すること、そして脂肪酸の結合位置を含めた TAG 分子種組成がゲル化に重要であることが明らかとなった。

## 第 4 章

6 種の高融点油脂 (FHR-B, FHR-S, FHF, FHBT, FHP, FHHPMF) / キャノーラ油混合試料について、p-NMR による固体脂含量の測定、暗視野顕微鏡による結晶形状観察、クライオ SEM による結晶ネットワークの観察を行い、結晶量、結晶サイズ、結晶形状、そして結晶間ネットワークがゲル物性に与える影響を調査した。検討の結果、全ての高融点油脂において、試料調製時のテンパリング温度が上昇するほど結晶量が低下した。しかし、FHR-B、FHF、FHP 添加試料では、保管温度の上昇に伴い貯蔵弾性率が上昇することから、結晶量ではゲルの物性を説明できないことが明らかとなった。一方、暗視野顕微鏡及びクライオ SEM の結果、ゲルを形成した試料、あるいは貯蔵弾性率の高い試料ほど、繊維状結晶あるいはウイスキー (ヒゲ) 結晶といった、アスペクト比の高い結晶を形成した。第 3 章で明らかとなったゲル化寄与成分を多く含む高融点油脂ほど、アスペクト比の高い結晶の含有量が上昇した。

一般的に、液状油中の結晶量 (固体脂含量) が多いほど硬い組織を形成するが、本研究の試料においては、固体脂含量と貯蔵弾性率の間に明確な相関は見られなかった。少量の高融点油脂によりゲルを形成するには、結晶形状がより重要であることが明らかとなった。繊維状に伸びた結晶が絡み合うことで連続的なネットワークを作り、ゲル化能や高い貯蔵弾性率を示した。

## 第 5 章

FHR-B や FHF は、高温下でテンパリングを行うことで高いゲル化能を示す。このように特定

の保管温度でのみゲル化が起こる理由を解明するため、各温度でテンパリング処理を施した高融点油脂／キャノーラ油混合試料について X 線回折測定による結晶多型解析、及び DSC 測定による融解挙動の解析を行い、保管温度による違いを比較した。検討の結果、試料の貯蔵弾性率と結晶多型の間に相関が見られた。貯蔵弾性率の低い試料（FHR-S, FHBT 添加品）に含まれる油脂結晶は全て  $\beta$  型であったのに対し、貯蔵弾性率の高い試料（FHHPMF 添加品）は  $\beta'$  型結晶を含有していた。保管温度の上昇に伴い貯蔵弾性率が上昇する FHR-B、FHF、FHP 添加試料では、貯蔵弾性率の上昇とともに  $\beta$  型から  $\beta'$  型への変化が見られた。そして FHF 添加試料では、結晶多型の変化に伴い長面ピークが分離する様子が観察された。また DSC 測定の結果、TAG の分子量分布が広い高融点油脂では、テンパリング温度の違いにより融解挙動が変化する様子が見られた。FHF や FHP、FHBT では、試料を高温で保管することにより融解ピークのピーク幅が広がり、特に分子量分布の広い FHF では融解ピークが分離する様子が観察された。

X 線回折測定及び DSC 測定の結果、テンパリング温度は結晶多型や融解挙動に影響することが明らかとなった。特に複雑な組成を有する FHF では、高温でテンパリングを行うことで、DSC における融解ピーク、そして X 線回折測定における長面の回折ピークに分離が見られたことから、高温保管過程で高融点成分と低融点成分が分離したと推察された。第 3 章及び第 4 章で明らかになった通り、TAG 組成は結晶形状を左右し、更に結晶形状はゲル物性に影響する。以上より、テンパリング過程での TAG の分離が結晶多型だけでなく結晶形状についても変化をもたらし、高アスペクト比結晶が増加することで、FHR-B や FHF、FHP 添加試料のゲル化が進行したものと考えられた。

## 第 6 章 総括

本研究では、飽和脂肪酸含量の少ない健康的な加工油脂製品の製造を目指し、菜種油に対して高いゲル化能を示す高融点油脂の探索を行った。その結果、FHHPMF が極低濃度でゲルを形成可能であることを見出した。また、高融点油脂の化学組成や結晶量、結晶形状、結晶多型とゲル化能の関係を調査することで、高融点油脂による液状油のゲル化機構を明らかにした。本研究では、高融点油脂のゲル化能のみに注目し検討を実施した。今後は、液油の保持能力や風味、口どけといったゲル化能以外の機能や、加工食品への利用可能性などを検証することにより、健康的かつ産業利用に適したオレオゲルの実現が期待される。

以上