

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 （ 農 学 ）	氏名	石 橋 ち な み
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
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			
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	三 本 木 至 宏	
審査委員	講 師	本 同 宏 成	
外部審査委員	教 授	松 村 康 生	(京都大学)
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文は、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、さらにその結果を踏まえ、② 油脂製品の品質を制御するために、乳化剤による油脂の結晶化制御を行うこと、以上の 2 点を目的とした内容である。目的①においては、実際の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。さらに、目的②においては、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）に着目し、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。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>はじめに本研究で取り扱う食品油脂の特徴について述べ、油脂の結晶構造と物性、油脂結晶の核形成と結晶成長について説明した。さらに乳化剤による油脂の結晶化制御、O/W エマルション食品と油脂の結晶化について述べた。最後に、これまでの研究を踏まえたうえで、本研究の目的を述べた。</p>			
<p>第 2 章 本研究で用いた試料および実験装置</p> <p>第 3 章で用いたマヨネーズ様 O/W エマルションの材料および調製方法、第 4 章・第 5 章で用いた油脂、乳化剤、および溶液の調製方法について述べた。また、実験装置は、示差走査熱量測定、X 線回折測定、放射光 X 線回折測定、顕微鏡観察について説明した。</p>			
<p>第 3 章 冷凍-解凍下における油脂の結晶化が O/W エマルションの安定性に及ぼす影響</p> <p>マヨネーズ様 O/W エマルションは油相にキャノーラ油と大豆油を用い、<math>-15^{\circ}\text{C}</math>、<math>-20^{\circ}\text{C}</math>、<math>-30^{\circ}\text{C}</math> の温度条件において実験を行った。その結果、キャノーラ油を用いたエマルションでは、いずれの保存温度でも、油脂結晶が成長し、結晶が油滴を突き破ることで不安定化する（油脂結晶の部分合一）と考えられた。一方で、大豆油を用いたエマルションでは、<math>-15^{\circ}\text{C}</math>、<math>-20^{\circ}\text{C}</math> で保存</p>			

した場合、油滴界面に沿って結晶化した油脂結晶が冷凍保存中に多形転移することで不安定化すると考えられた。以上の結果から、実際の油脂製品においても、油脂の結晶核形成や結晶多形転移を制御する必要性があることが示された。

#### 第4章 脂肪酸鎖長の異なる乳化剤が油脂の結晶核形成に与える影響

脂肪酸鎖長の異なる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)) はいずれもパーム中融点油脂 (PMF) の結晶化開始温度を上昇させた。また, PMF の結晶化促進効果は, PMF に主に含まれる脂肪酸 (パルミチン酸) と SE の有する脂肪酸の鎖長が類似するほど高いことがわかった。

さらに, PMF に主に含まれる脂肪酸と鎖長が一致または類似する STP または STS を用いた場合, STP 結晶または STS 結晶の配向を引き継いで PMF が結晶化した (エピタキシャル成長)。一方, PMF に主に含まれる脂肪酸と鎖長が大きく異なる STB を用いた場合, STB 結晶の配向に対してランダムな方向に PMF が結晶化した (不均一核形成)。よって, PMF と SE の有する脂肪酸鎖長の類似性によって PMF の結晶成長様式が異なることが明らかとなった。

#### 第5章 脂肪酸鎖長の異なる乳化剤が油脂の結晶多形に及ぼす影響

PMF に主に含まれる脂肪酸と鎖長が類似する STS を用いた場合, PMF 単体では  $\beta'$  型で結晶化する条件下であっても, PMF が  $\alpha$  型で結晶化した。一方, PMF に主に含まれる脂肪酸と鎖長が大きく異なる STB を用いた場合, PMF は  $\beta'$  型で結晶化した。以上の結果から, PMF と SE の有する脂肪酸の鎖長が類似する場合, PMF は  $\alpha$  型で結晶化するが, PMF と SE の有する脂肪酸の鎖長が大きく異なる場合, PMF は  $\beta'$  型で結晶化することがわかった。SE は  $\alpha$  型で結晶化するため, STS を用いた場合では, STS 結晶が PMF 結晶化のテンプレートとなり, STS 結晶の多形を引き継いで PMF が結晶化したと考えられる。

#### 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。

以上の研究によって, 様々なトリアシルグリセロールを含み, 複雑な物理的状態をとる実際の油脂製品においても, 油脂の結晶核形成および結晶多形転移を制御する必要があること, さらに乳化剤を用いたテンプレート効果によって, 油脂の結晶化が制御できることが示された。本研究の結果は, 本研究で用いた試料に限らず, 様々な食品油脂に応用していけることが期待される。

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。