

液体油との組み合わせにおけるトリアシルグリセロールの結晶化挙動： 液体油の組成が与える影響

吉川 真一¹, 金子 文俊²

1 不二製油グループ本社株式会社 未来創造研究所, 2 大阪大学大学院 理学研究科

1. 背景と目的

- 食品や化粧品などに使用する動植物由来の油脂は、複数のトリアシルグリセロール (TAG) を主成分として含有する。
- 結合脂肪酸の種類、組み合わせ、配置によって、TAGの融点や結晶化挙動は異なる。

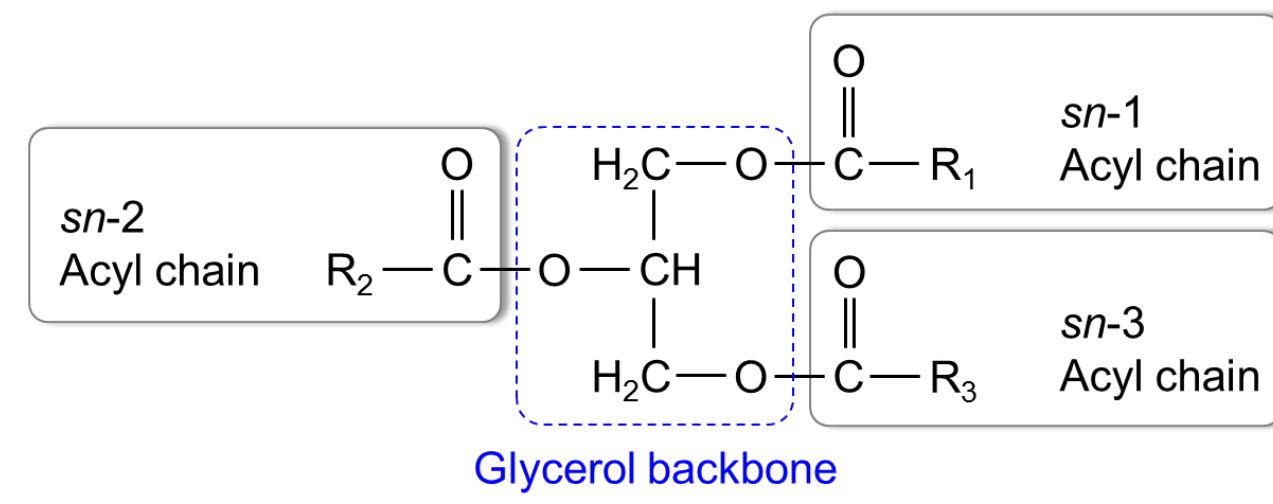


Fig.1 TAGの化学構造

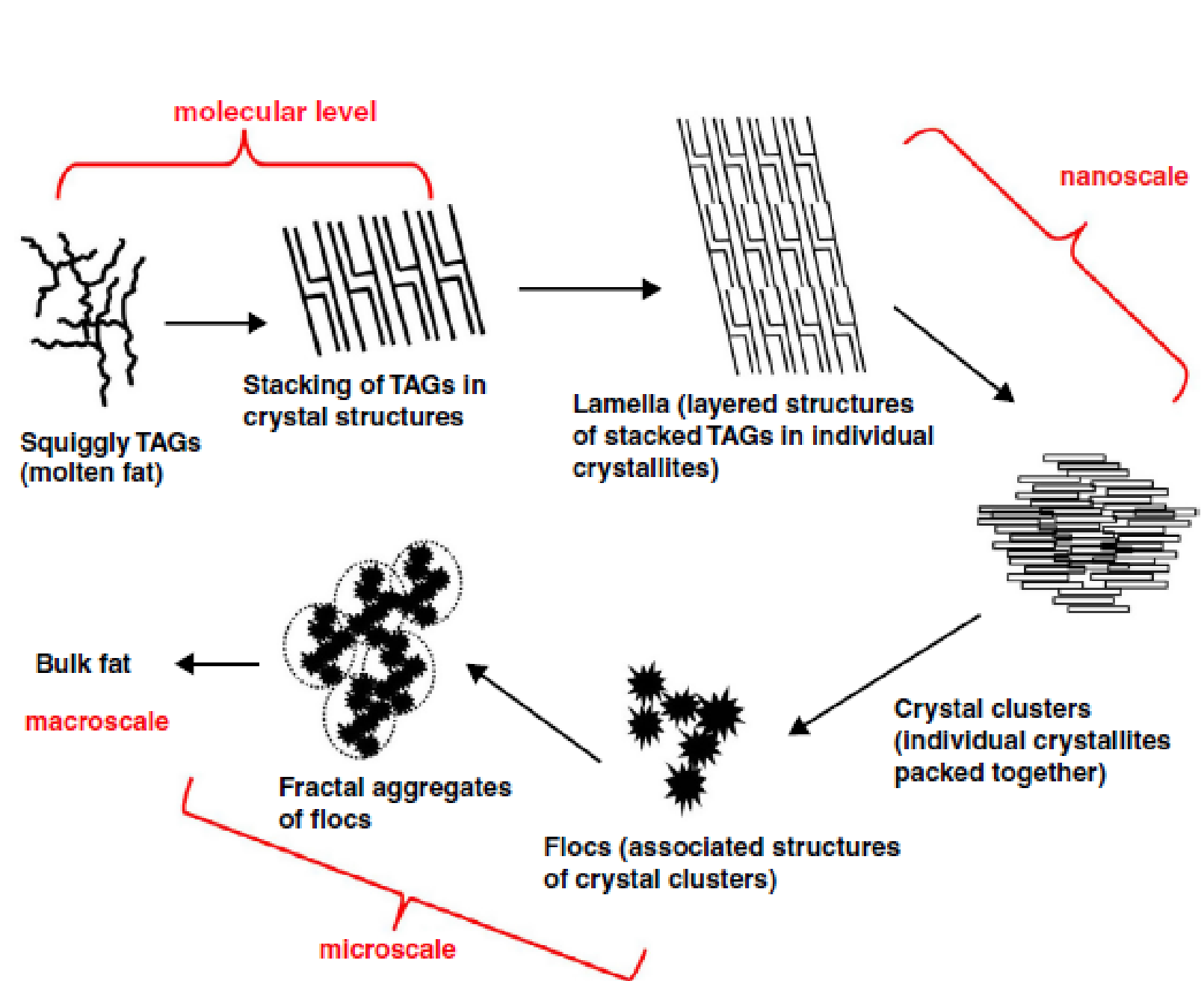


Fig.2 TAGの結晶化過程

Patel, A. R. et al. *Curr. Opin. Food Sci.* 3, 65–70 (2015).

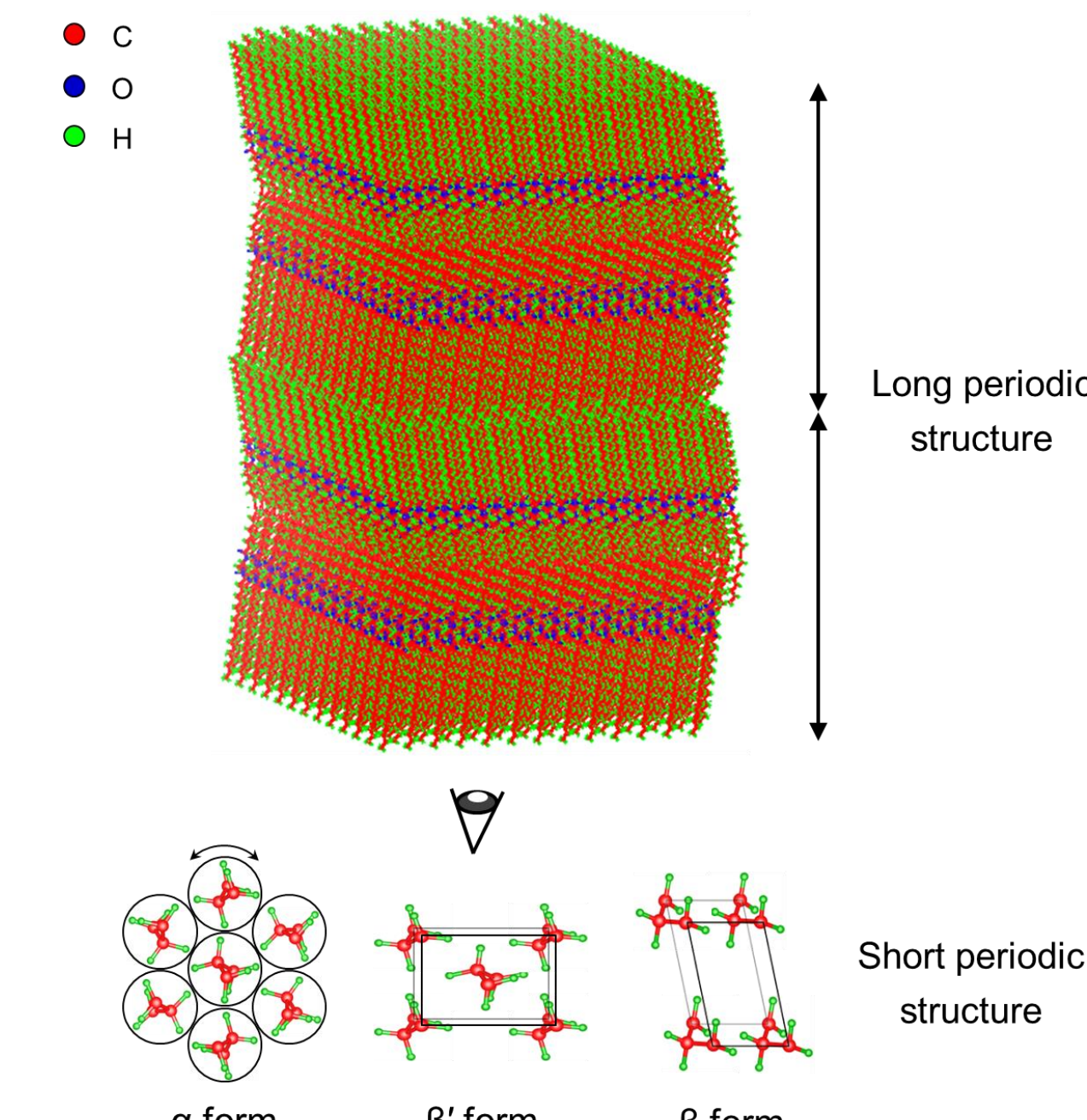


Fig.3 TAGの代表的な結晶構造

- 結晶化の過程では、TAG分子のパッキング様式に応じて
 - TAG分子層の厚さに依存する長周期構造 (ラメラ構造)
 - 層内平面方向における脂肪酸の配置と密度を反映した短周期構造 (副格子構造) が変化する。
- このためTAGは、同一の化合物に対して複数の結晶構造が存在する多形性を示す。結晶の熱力学安定性は、結晶形ごとに異なる^[1]。
- 異なるTAGを混合すると結晶化挙動が変化し、固化時の組織や物性に影響する。この特性に着目し、高融点成分 (TAG、乳化剤、ワックスなど) の添加による結晶化制御が検討されてきた。一方、結晶化プロセスで固化しない、あるいは高融点成分に遅れて固化する低融点成分の影響を評価した研究は少ない。

**高融点TAGの結晶化に及ぼす低融点TAGの影響を系統的に研究し、
液体油が油脂の結晶化挙動に及ぼす影響を明らかにする。**

2. 実験内容

対象の高融点TAGを1,3-distearoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol (SOS) とし、各種低融点TAGを等容量混合したときの結晶化挙動を時分割小角・広角X線散乱同時測定により比較した。SOSはチョコレートの主原料油脂であるココアバターに約27%含まれ、主要な高融点成分の1つである^[2]。

<試料>

①SOS/OOO=1/1、②SOS/LiLiLi=1/1、③SOS/*rac*-POO=1/1、④SOS/*rac*-SOO=1/1

- S: ステアリン酸 (C18:0)、O: オレイン酸 (C18:1)、Li: リノール酸 (C18:2)、P: パルミチン酸 (C16:0)
- SOS (月島食品工業、純度99%)、OOO (Sigma-Aldrich、純度 \geq 99%)、LiLiLi (Sigma-Aldrich、純度 \geq 98%)、*rac*-POO (Toronto Research Chemicals、純度99.83%)、*rac*-SOO (月島食品工業、純度99%)

<測定条件>

- ビームライン; BL8S3
- X線エネルギー; 13.5 keV (波長; 0.092 nm)
- カメラ長; 0.9711 m
- 照射サイクル; 6 sec (露光時間; 4 sec)
- 試料温度 (Linkam 1033L使用); 60°C10min \rightarrow 2°C/min冷却 \rightarrow -20°C \rightarrow 5°C/min加熱 \rightarrow 60°C
- 検出器; PILATUS 100K (小角)、Flat Panel (広角)

結果と考察

SOSについては、熱力学的に不安定な方からsub- α 、 α 、 γ 、 β' 、 β_2 、 β_1 の6つの結晶形が報告されており、それぞれの構造情報をTable 1にまとめる。X線回折ピークの $|S|$ 値 ($|S|=q/2\pi$) から周期長 d ($d=1/|S|$) を求め、Table 1を参照して結晶形の帰属を行なった。

Table 1 SOS結晶の結晶形と長周期・短周期構造における周期長 (nm)

Polymorphs	Long spacing	Short spacing
sub- α ^[3]	5.00, 2.50	0.42, 0.37
α	5.60 ^[3] (5.3, 5.0) ^[4] , 4.4 ^[4] , 2.80 ^[3]	0.41 ^[3, 4] (0.43, 0.42) ^[4]
γ	7.3 ^[4] , 3.70 ^[3]	0.47 ^[3, 4] , 0.45 ^[3] , 0.39 ^[3, 4]
β' ^[4]	7.1	0.45, 0.44, 0.42, 0.38
β_2 ^[4]	6.6	0.46, 0.40, 0.39, 0.38, 0.37
β_1 ^[5]	6.50	0.458, 0.402, 0.397, 0.385, 0.380

参考文献

[1] Sato, K. In *Crystallization of Lipids* (ed. Sato, K.) 17–60 (2018).
[4] Ueno, S., et al. *J. Phys. Chem. B* 101, 6847–6854 (1997).

[2] Beppu, F., et al. *J. Oleo Sci.* 62, 789–794 (2013).
[5] Sato, K., et al. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 66, 664–674 (1989).

[3] Zhang, S., et al. *J. Therm. Anal. Calorim.* 98, 105–111 (2009).

①SOS/OOO=1/1, SOS/LiLiLi=1/1

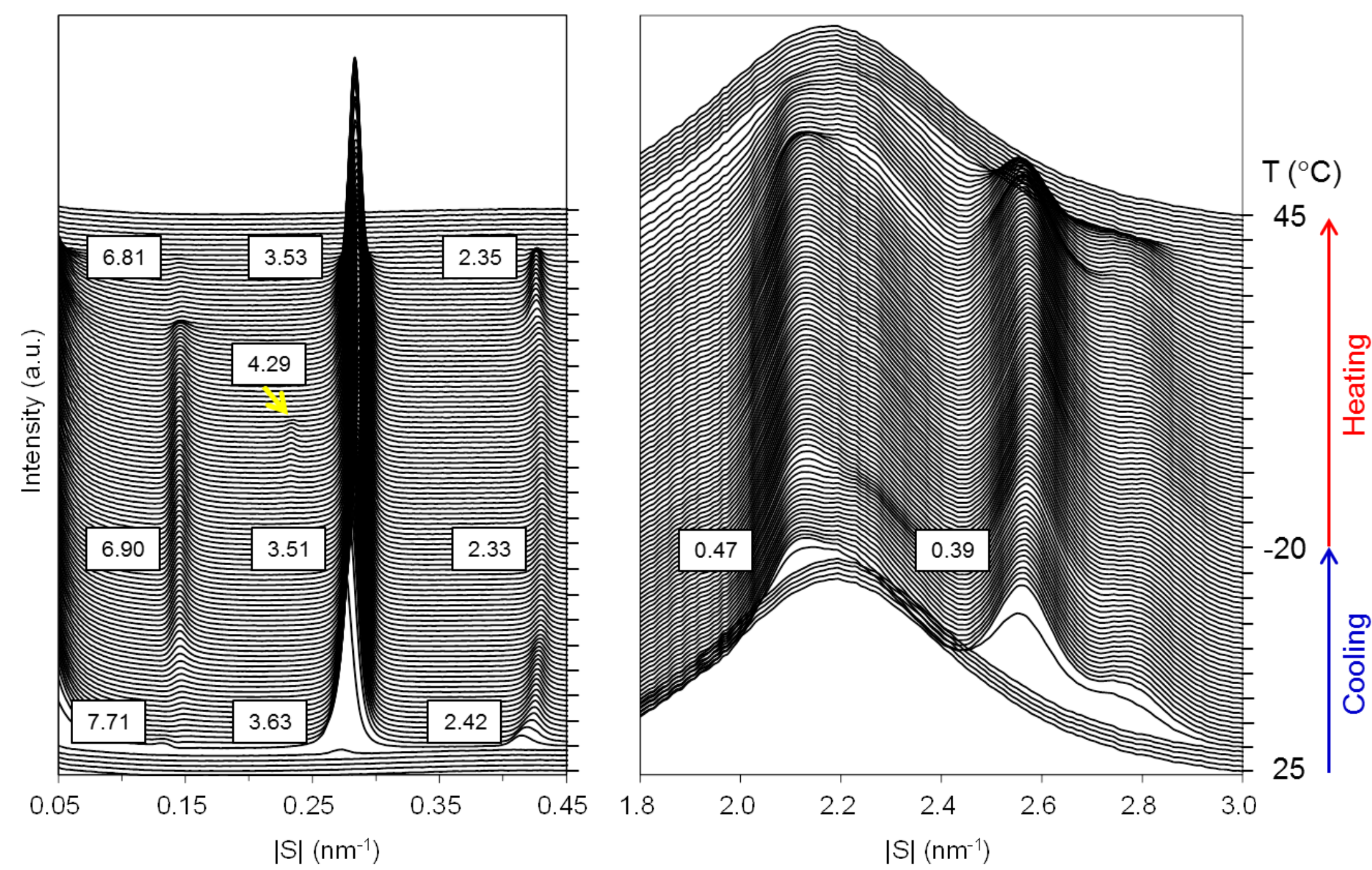


Fig.4 SOS/OOO=1/1の
小角 (左) および広角 (右)
散乱結果とd値 (nm)

- 冷却過程の21°Cから加熱過程の38°Cにかけて、SOS γ 型結晶に特徴的なピークを観測した。温度変化に伴うピークシフトと強度比の変化から、比較的フレキシブルな構造であることが伺える。小角領域の低温帯に見られる微小なピーク (黄矢印) は、OOO β_1 または β_2 型結晶の生成を示唆する。

- ②SOS/LiLiLi=1/1は同様の結果を示し、LiLiLi結晶に由来するピークは観測されなかった。

③SOS/*rac*-POO=1/1

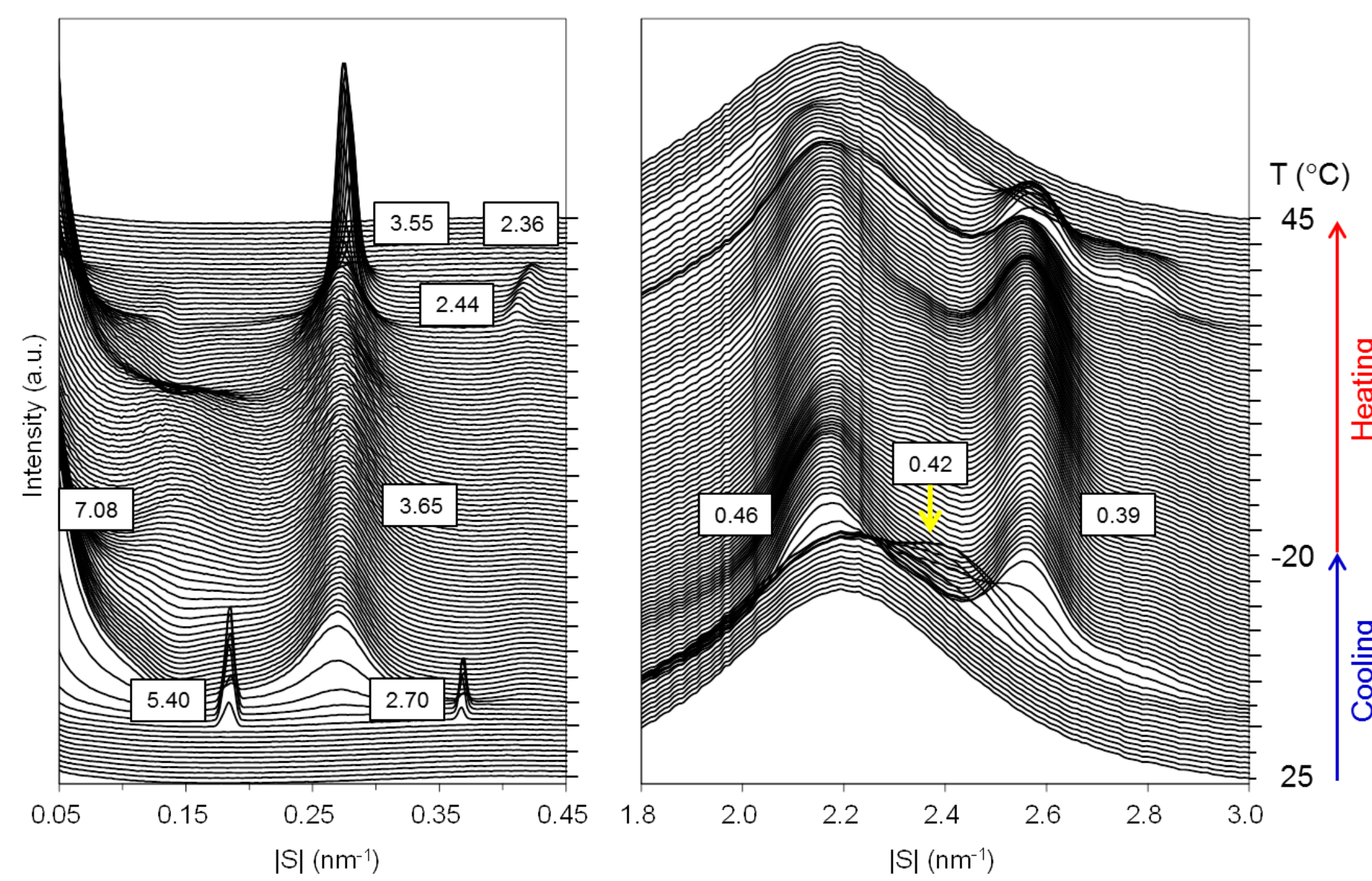


Fig.5 SOS/*rac*-POO=1/1
の小角 (左) および広角
(右) 散乱結果とd値 (nm)

- 冷却過程の14°CでSOS α 型結晶に特徴的なピークを観測したが、直後に消失した。代わってSOS γ 型結晶に帰属されるピークが出現し、低温帯ではPOO β'_1 または β'_2 型結晶の生成を示唆するブロードなピークが一時的に現れた。加熱過程の24°CからSOS γ 型結晶に由来するピークが強度を増し、SOS結晶が融解したPOOを排出して相分離した可能性が考えられる。

④SOS/*rac*-SOO=1/1

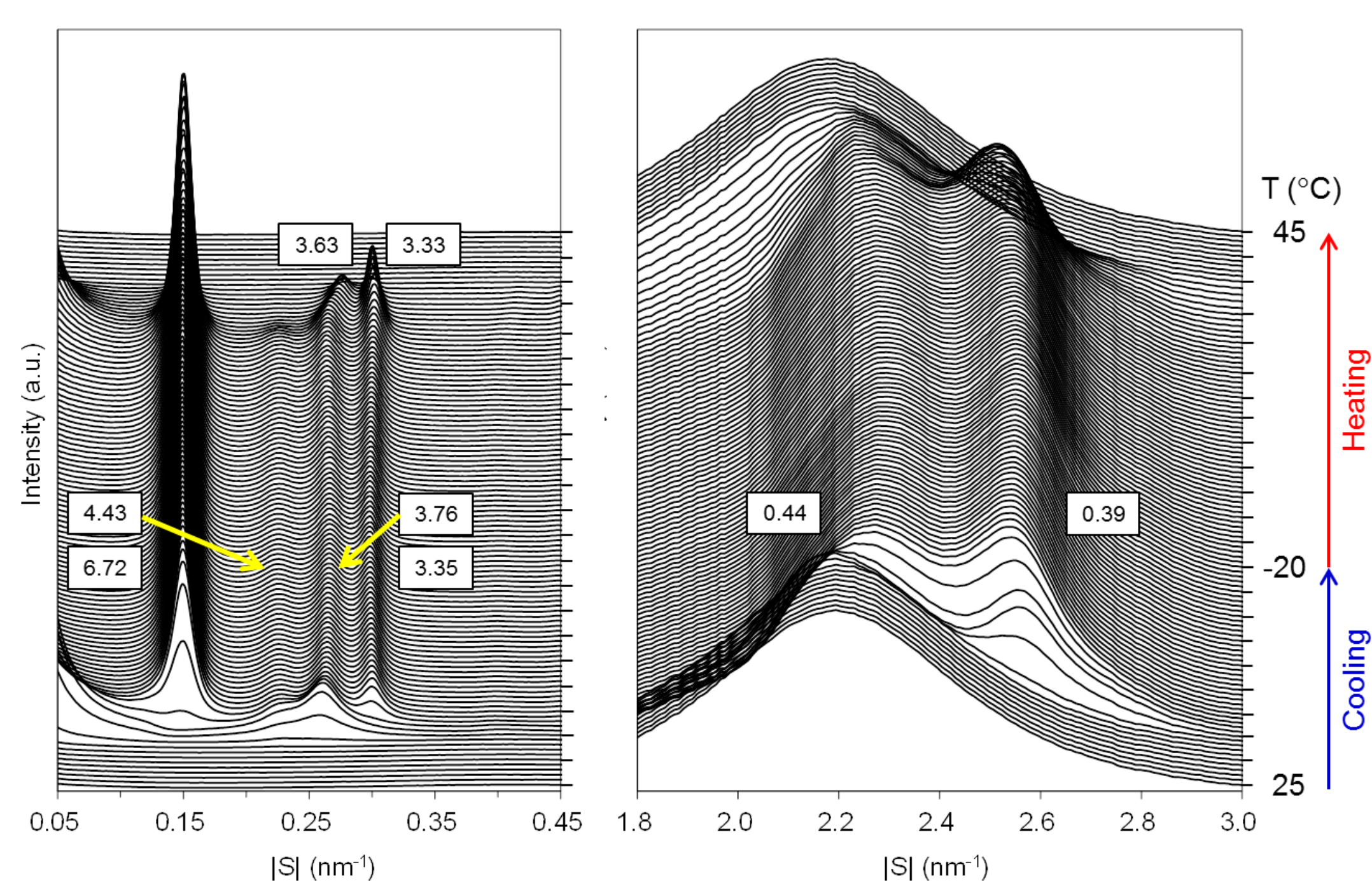


Fig.6 SOS/*rac*-SOO=1/1
の小角 (左) および広角
(右) 散乱結果とd値 (nm)

- 小角領域において、冷却過程の16°CでSOS α 型および γ 型結晶に帰属されるピークが同時に出現し、 α 型の長周期長はSOS/*rac*-POOのものとは異なっていた。直後には、SOO β'_1 または β'_2 型結晶に帰属されるピークが強く現れた。加熱過程のピーク変化から、SOS α 型結晶が β_2 型へ転移し、続いてSOS γ 型結晶が構造変化を起こすことが示唆された。SOS β_2 型結晶の生成には、構造が類似するSOO β' 型結晶がテンプレートとして働いた可能性がある。SOO β' 型とSOS γ 型および β_2 型の結晶はほぼ同時に融解したと考えられる。広角領域で確認できたのは、SOS α 型およびSOO β' 型に特徴的なピークのみであった。

結論

飽和脂肪酸を含有するPOOやSOOを混合すると、SOSの結晶化温度が低下して熱力学的に不安定な結晶を生成しやすくなることが明らかになった。また、このような低融点TAGはSOS結晶内に取り込まれるが、POOのように比較的融点が高いものは相分離を起こしやすく、SOOのように比較的融点が高いものはSOS不安定結晶の安定化プロセスに関与する可能性が示唆された。