報 文

トリアシルグリセロール分子間化合物の結晶化に及ぼす 乳化剤添加効果

池田絵梨子^{1*}, 小川晃弘¹, 上野 聡²

¹ 三菱ケミカルフーズ株式会社

² 広島大学大学院生物圏科学研究科

Effects of Food Emulsifiers on the Crystallization of a Molecular Compound of Two Types of Triacylglycerols in Bulk and Solution Systems

Eriko Ikeda-Naito^{1*}, Akihiro Ogawa¹ and Satoru Ueno²

¹ MITSUBISHI-CHEMICAL FOODS CO., 1000, Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama, Kanagawa 227-8502

² Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8528

We studied the effects of food emulsifier additives, sucrose fatty acid esters (SEs) and monopalmitin (MP), on the non-isothermal crystallization of a molecular compound (MC) composed of a 1:1 ratio of two triacylglycerols (TAGs) in bulk and *n*-dodecane solution, using differential scanning calorimetry, X-ray diffraction and polarized light microscopy. The purpose of this study was to reveal the effects of additives on the crystallization rate, size and morphology of the MC crystals. These parameters are known to be affected by the addition of different types of additives (i.e., those containing sucrose or glycerol, and saturated or unsaturated acid moieties) as well as the concentration of the additive, cooling rate and presence of solvent. We found that MC crystallization was retarded by SEs, P-170 and POS-135, containing saturated or saturated-unsaturated mixed fatty acids. On the other hand, MC crystallization was promoted by MP, which may serve as a seed crystal to initiate heterogeneous nucleation of the MC crystals. The formation of MC crystals that produced the most stable structure of β form was not disturbed by the addition of emulsifiers. Furthermore, the addition of P-170 and POS-135 produced MC crystals of finer morphology, while MP addition produced needle shaped crystals. It appeared that the different effects of the two types of emulsifiers on the nucleation process of MC crystallization were dependent on differences in the hydrophilic-hydrophobic structure and balance.

(Received Oct. 6, 2016 ; Accepted Dec. 7, 2016)

Keywords : molecular compound, triacylglycerol, food emulsifier, crystallization, morphology

キーワード : 分子間化合物, トリアシルグリセロール, 乳化剤, 結晶化, 晶癖

油脂は加工食品, 化粧品, 医薬品等に幅広く利用されており, 我々の生活に欠かせない素材である¹⁾. 油脂の主要な構成分子はグリセリンに3つの脂肪酸が結合したトリアシルグリセロール (TAG) であり, 脂肪酸の炭素数, 不飽和度, 結合位置の違いから多様な TAG が存在し, 油脂の融点や結晶状態等の物性に及ぼす影響は大きい. チョコレートやマーガリン等の固体脂食品では, 油脂結晶の多形や形態, 分散状態が製品の硬さや口どけ等, いわゆるテクスチャーに影響するため, 油脂結晶を最適な状態へ調整し維持することは重要な課題である²⁾.

食用油脂は用途に適した物性を得るために様々な加工処理が施されるが, 固体脂を製造するための水素添加工程で生じるトランス脂肪酸に関し, 多量に摂取すると動脈硬化や心疾患といった健康リスクを高めるとして, 近年トラン

ス脂肪酸は低減または排除される傾向にある^{3,4)}. 欧米では, トランス脂肪酸の表示や含有量を規制する動きが見られており, そうした動向を踏まえつつ, これら脂肪酸を低減させた油脂製品の開発, および良好な固体脂含量を確保する技術が期待されている^{4,5)}. これまでにも, パーム油の分別やエステル交換処理による代替油脂の開発が進んでいるが, 完全に物性・機能を代替するまでには至っていない^{4,5)}. また, ワックスを用いたオルガノゲルや乳化剤のネットワーク構造により硬さやテクスチャーを改善した報告もあるが, 風味の点で劣ることが指摘されている^{6~9)}. その中で近年, 特定の TAG を高配合することにより“分子間化合物”を形成させ固体脂含量を増加させるといった新しい技術も報告されている¹⁰⁾.

分子間化合物 (Molecular Compound : MC) とは, 2 種の

¹ 〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000, ² 〒739-8528 広島県東広島市鏡山 1-4-4

*連絡先 (Corresponding author), ikeda.eriko.mf@m-chemical.co.jp

図 1 乳化剤の構造式

(a), ショ糖脂肪酸エステル；(b), モノグリセリン脂肪酸エステル；R, -OH 基とエステル結合した脂肪酸

TAG 分子間に強い分子間相互作用が働き、あたかも 1 分子のように振る舞う現象を指す¹¹⁾。TAG 分子の組合せが 1:1 の存在比率で生じ、*sn*-2 位にオレイン酸を持つ StOSt 型 TAG (St: 飽和脂肪酸, O: オレイン酸) と, OStO 型 TAG もしくは StStO 型 TAG 間で形成することが報告されている^{12)~15)}。MC を形成すると、元の TAG とは異なる特有の融点を持ち、単独で存在するよりも固体脂含量が高くなることが知られている¹⁰⁾¹⁶⁾。Sibbald らは、オレイン酸を多く含む市販油にパーム油中融点画分 (palm mid fraction, PMF) を混合すると、MC を形成して油脂全体の融点、固体脂含量が上昇すると報告しており¹⁰⁾、WAX 等と比較すると、風味を損なうことなく良好な物性を得ることが期待できる。同時に、オレイン酸を含む TAG どうして MC を形成するため、油脂中のオレイン酸含有量が増加し動脈硬化予防等の健康効果にも期待できる¹⁷⁾。しかし、オレイン酸を多く含むと結晶化が遅く、得られる結晶は粗大化する問題がある¹⁸⁾。

そこで、MC を含む油脂の結晶性改善のため、本研究では、乳化剤添加による MC の結晶化調整を試みた。パーム油の主要構成 TAG であり、MC の形成が確認されている 1,3-ジパルミトイル-2-オレオイル-*sn*-グリセロール (POP) と 1,3-ジオレオイル-2-パルミトイル-*sn*-グリセロール (OPO) を選択し¹³⁾¹⁹⁾、POP と OPO から成る MC の非等温結晶化に食品用乳化剤が及ぼす効果の解明を目的とした。

食品油脂の結晶化に及ぼす乳化剤の添加効果は、油脂の結晶化挙動や、多形転移抑制・結晶粗大化の防止等に作用し、食品構造の安定性や外観、テクスチャー等を改良するために重要であり、これまでに極めて多くの研究が報告されている。Smith らは、2010 年頃までに報告された油脂結晶化に及ぼす添加物効果の研究をレビューした上で、添加物の種類やその濃度、冷却速度等により、結晶化が促進される場合と抑制される場合があることを整理した²⁰⁾。このレビュー以後も、乳化剤の添加効果に関して多くの報告があり、そのメカニズムの解明のためにより詳細な研究が必要であることを示唆している^{21)~30)}。

本研究では、POP と OPO から成る融液中に生じる MC

と有機溶媒に MC を希釈した溶液を冷却した場合の、MC の結晶化温度と結晶多形および形態に及ぼす乳化剤の添加効果を、DSC 測定、X 線回折測定、光学顕微鏡観察によって詳細に観察した。

実験方法

1. 実験試料

TAG には、月島食品工業(株)製の 1,3-ジパルミトイル-2-オレオイル-*sn*-グリセロール (POP, 純度>99%) と 1,3-ジオレオイル-2-パルミトイル-*sn*-グリセロール (OPO, 純度>99%) を用いた。希釈用有機溶媒として、*n*-ドデカン (ナカライテスク(株)製, 純度>99%) を使用した。食品用乳化剤には、ショ糖脂肪酸エステル (SE) とモノグリセリン脂肪酸エステル (MG) を選択した。構造式を図 1 に示す。SE はショ糖に 8 つ存在する -OH 基と脂肪酸がエステル結合したもののだが、脂肪酸の種類、エステル結合の数により、幅広い HLB 値を持ち、様々な食品に利用が可能である。高い疎水性と疎油性のため少量で有効であり、風味も良好である。また、油脂の結晶調整機能も知られており、特に油脂と乳化剤の相溶性と脂肪酸の相同性がとれた系では顕著な効果を持つ³¹⁾³²⁾。本研究では、TAG と同様の脂肪酸を持つ HLB 値 1 のショ糖ポリパルミチン酸エステル P-170, ショ糖ポリ混合脂肪酸エステル POS-135 (混合脂肪酸: パルミチン酸, オレイン酸, ステアリン酸), ショ糖ポリオレイン酸エステル O-170 (いずれも三菱ケミカルフーズ(株)製) の 3 種類を選択し、脂肪酸種に起因する効果の違いも検証した。一方、MG はグリセリンに 1 つの脂肪酸がエステル結合したものである。本研究では、1-パルミトイル-*rac*-グリセロール (品名モノパルミチン, MP, シグマ-アルドリッチ(株)製) を用い、親水基の違いによる添加効果を検証した。

2. 試料の調製

POP と OPO を重量比 1:1 となるよう秤量し、80℃で 10 分間加熱しながらボルテックスミキサーで混合攪拌して、MC 融液試料を調製した。この融液に各乳化剤を 1.0% (w/w) となるよう添加して、さらに 80℃で 10 分間加熱しながら攪拌混合し、1.0% (w/w) 乳化剤添加 MC 融液試

図2 乳化剤1% (w/w) 添加MCのDSC冷却曲線

(a), 0.5°C/minで冷却; (b), 2°C/minで冷却.

料とした。

次いで、POP:OPO=1:1混合物に n -ドデカンを加えてMCの50% (w/w) 溶液試料を調製した。また、POP:OPO=1:1混合物に乳化剤対TAG1% (w/w) となるように添加し、 n -ドデカンを加えて1% (w/w) 乳化剤添加MCの50% (w/w) 溶液試料を調製した。更に、乳化剤の濃度依存性を確認するため、P-170とMPは対TAG0.05%, 1.0%, 5.0% (w/w) と濃度を変化させた50% (w/w) 溶液試料を調製した。調製した試料は60°Cに加温し、ボルテックスミキサーで5分間攪拌しよく混合した。

3. 示差走査熱量測定 (DSC)

MC結晶の結晶化温度をDSC測定 (DSC6100, SIIナノテクノロジー(株)製) で求めた。まず、無添加、乳化剤1.0% (w/w) 添加の融液試料並びに50% (w/w) 溶液試料を用い、乳化剤の種類と冷却速度を変え、乳化剤の添加効果を確認した。次に、P-170とMPの0.05%, 1.0%, 5.0% (w/w) 添加50% (w/w) 溶液試料を用い、濃度依存性を確認した。

融液試料は80°C、50% (w/w) 溶液試料は60°Cでそれぞれ加温し攪拌混合した後、5mgを簡易アルミセルに採取し蓋で密封した。標準試料には α -アルミナ9mgを詰めたアルミセルを使用した。測定条件は、融液試料の場合は80°Cで10分間等温保持後-10°Cまで冷却、50% (w/w) 溶液試料の場合は60°Cで10分間等温保持後-20°Cまで冷却し、冷却速度はどちらの試料でも0.5°C/minと2°C/minで実施した。得られた発熱ピークの立ち上がり部分の最大傾斜点で引いた接線とベースラインとの交点を結晶化温度(T_c)とした。2回以上繰り返し測定し、試料の T_c の標準

偏差は $\pm 0.1 \sim 1.0$ であったため、無添加の結晶化温度に対し、2°C以上差があったものを添加効果ありと判断した。

4. X線回折測定 (XRD)

MC結晶の多形をX線回折測定 (RINT-TTR, (株)リガク製, Cu-K α 線, 波長 $\lambda=0.154$ nm, カメラ距離0.3m) により確認した。融液試料は80°Cで融解させ、50% (w/w) 溶液試料は60°Cで溶解させてアルミセルに入れ、0.5°C/minもしくは2°C/minで冷却し結晶化させた。冷却には顕微鏡用冷却加熱ステージ (LINKAM 10002L, ジャパンハイテック(株)製) を用いた。その後5°Cの等温保持条件下でX線回折測定を実施した。

5. 偏光顕微鏡観察

MCの結晶化の様子と結晶形態を偏光顕微鏡 (OPTIPHOTO 2-POL, (株)ニコン製)、顕微鏡用カメラ (AxioCam HRc, Carl Zeiss Co. Ltd.製) および画像ソフトウェア (Axio Vision4.5, Carl Zeiss Co. Ltd.製) を用いて観察した。温度コントロールにはLINKAM 10002Lを用い、融液試料は80°C、50% (w/w) 溶液試料は60°Cで5分間等温保持後、0.5°C/minもしくは2°C/minで冷却しながら結晶化の様子を観察した。融液試料は0°Cで、50% (w/w) 溶液試料は-10°Cで結晶の大きさと形態を確認した。

実験結果

1. 乳化剤の種類、冷却速度の違いによる添加効果

無添加、および種々の乳化剤を1.0% (w/w) 添加したMCの融液試料および50% (w/w) 溶液試料のDSC冷却曲線を図2に、結晶化温度(T_c)と結晶化エンタルピー (ΔH)

表 1 DSC から求めた MC の結晶化温度 (T_c) と結晶化エンタルピー (ΔH)

冷却速度	融液				50% (w/w) 溶液			
	0.5°C/min		2°C/min		0.5°C/min		2°C/min	
	T_c	ΔH	T_c	ΔH	T_c	ΔH	T_c	ΔH
無添加	11.9	-148	3.8	-134	3.0	-87	0.7	-86
P-170 1%	7.3	-153	5.5	-153	-1.2	-65	-3.3	-85
POS-135 1%	3.5	-141	2.3	-135	-1.6	-74	-6.9	-88
O-170 1%	9.0	-146	3.7	-136	2.7	-90	0.2	-91
MP 1%	20.4	-165	15.0	-137	10.7	-66	8.7	-65

* T_c (°C), ΔH (J/g).

図 3 50% (w/w) 溶液における異なる乳化剤濃度での MC の結晶化温度

(a), 0.5°C/min で冷却; (b), 2°C/min で冷却; ○, 無添加; □, P-170; ●, MP.

を表 1 に示す。

いずれの DSC 曲線でも 1 つの大きな結晶化ピークが確認された。0.5°C/min で冷却した融液を比較すると、無添加では結晶化温度が 11.9°C であったが、P-170、POS-135、O-170 の添加でそれぞれ 7.3°C、3.5°C、9.0°C となり、結晶化温度が低下した。一方、MP 添加では 20.4°C となり結晶化温度が上昇した。結晶化温度に変化の認められた P-170、MP 添加では結晶化ピークがシャープにかつ結晶化エンタルピーが増大したが、O-170 添加では無添加と同様にブロードなピークを示し、結晶化エンタルピーは変わらなかった。

2°C/min で冷却した融液では、いずれもシャープなピークを示した。無添加での結晶化温度が 3.8°C であるのに対し、P-170 添加で 5.5°C、POS-135 添加で 2.3°C、O-170 添加で 3.7°C であり、2°C 以上の変化は見られなかった。一方、MP 添加では 15.0°C となり著しく結晶化温度が上昇した。

50% (w/w) 溶液では、0.5°C/min および 2°C/min の冷却速度において、無添加に対し P-170、POS-135 添加で結晶化温度が低下し、MP 添加で上昇した。O-170 添加では変化が見られなかった。DSC 曲線は融液のものとは比べシャープな形状を示し、より密なパッキング構造を形成していると推察された。

以上の結果から、飽和脂肪酸を含む SE は結晶化抑制効

果が、MP は結晶化促進効果が確認された。特に、飽和型 SE の P-170 よりも飽和-不飽和混酸型 SE である POS-135 の方が結晶化温度の低下が大きく、高い抑制効果が得られた。O-170 は溶液中では添加効果はなかった一方で、遅い冷却速度の融液中で結晶化抑制効果が認められたが、P-170 や POS-135 と比べると効果の程度は低かった。MP の場合は冷却速度、希釈条件に影響されずに、いずれの条件でも促進効果が確認された。SE の場合は、冷却速度が遅いほど顕著に、かつ融液より溶液の方が広い冷却速度範囲で効果が認められた。

2. 乳化剤添加効果の濃度依存性

乳化剤濃度の影響を確認するために、濃度を変化させた試料での結晶化温度を比較した。冷却速度 0.5°C/min および 2°C/min で効果がみられた 50% (w/w) 溶液において、乳化剤添加効果の濃度依存性を検証した。P-170 および MP を 0.05%、1.0%、5.0% (w/w) 添加したときの MC の結晶化温度の変化を図 3 に示す。どちらの冷却速度でも、1.0% (w/w) までは添加濃度に比例し、P-170 は結晶化温度が低下、MP は結晶化温度が上昇した。5.0% (w/w) 添加では更なる効果の増大は見られなかったが、1.0% (w/w) と同等の効果が得られた。

3. MC 結晶の多形

異なる乳化剤添加、冷却速度によって得られた MC 結晶

図4 MCのXRDパターン
0.5°C/minで冷却, 5°Cにて測定, Unit: nm.

の多形を確認するためにXRD測定を行った。融液試料および50% (w/w) 溶液試料を0.5°C/minで冷却したときのMC結晶のXRD測定結果を図4に示す。融液の無添加では小角側に1.4nmの2鎖長の(003)面を示す回折ピークが、広角側には0.46nm, 0.39nmの副格子構造T_{//}型を示す回折ピークが確認された。結晶化温度に変化が見られたP-170, POS-135, MP添加でも同様の回折ピークを示し、いずれも2鎖長のβ型結晶であった。50% (w/w) 溶液でも、無添加、添加共に小角側に1.4nm, 広角側に0.46nm, 0.38nmの回折ピークが確認され、2鎖長のβ型結晶であると確認された。POP, OPO単体のβ型は3鎖長構造であるが、MCのβ型を形成すると2鎖長構造を取る¹³⁾。したがって、融液および50% (w/w) 溶液から得られた結晶はいずれもMCのβ型であることが判明した。また、融液および50% (w/w) 溶液を2°C/minで冷却した場合も、乳化剤無添加、添加共に小角側に1.4nm, 広角側に0.46nm, 0.38nmの回折ピークを確認し、β型のMCが結晶化したと判明した。以上の結果より、乳化剤の添加によりMCの形成は阻害されず、安定な結晶が得られることが分かった。

4. MC結晶の形態観察

DSCの結果より、乳化剤添加によってMCの結晶化挙動に変化が認められたため、得られたMC結晶の形状を確認するために偏光顕微鏡観察を行った。50% (w/w) 溶液試料を0.5°C/minで冷却し得られたMC結晶の写真を図5に示した。乳化剤無添加では約110~230μmの大きな球晶が観察された。P-170添加およびPOS-135添加では10μm以下の均一な微細結晶となり、SEの添加により微細化

図5 50% (w/w) 溶液中におけるMC結晶の形態
0.5°C/minで冷却, -10°Cにて観察。

する傾向が得られた。一方、MP添加では約130~220μmの針状結晶の集合体を観察し、無添加、SE添加とは異なる結晶形態であった。2°C/minで冷却した場合も同様に、無添加では約30~100μmの球晶が得られたのに対し、P-170, POS-135添加では10~40μmの均一で微細な結晶、MP添加では約40~160μmの針状結晶の集合体を観察した。融液試料を0.5°C/minで冷却した場合にもSE添加では同様に微細化する傾向が確認された。すなわち、無添加では約30~200μmの球晶が成長したが、P-170添加、

図 6 DSC から求めた乳化剤 1% (w/w) 添加 MC の結晶化温度 (T_c , °C)

■, 0.5°C/min で冷却; ◇, 2°C/min で冷却.

表 2 DSC から求めた MC の非等温結晶化における乳化剤添加効果

冷却速度 (°C/min)	融液		50% (w/w) 溶液	
	0.5	2	0.5	2
P-170 1%	抑制	—	抑制	抑制
POS-135 1%	抑制	—	抑制	抑制
O-170 1%	抑制	—	—	—
MP 1%	促進	促進	促進	促進

POS-135 添加では均一な微細結晶を形成した。一方、融液への MP 添加では、溶液とは異なり不均一な凝集体を形成した。

以上の結果から、いずれの条件でも SE 添加で MC 結晶が均一に微細化する傾向が見られた。一方、MP 添加において、50% (w/w) 溶液では無添加と同等の大きさで針状化した球晶が、融液では凝集した結晶が観察され、添加する乳化剤の種類により得られる結晶形態と大きさが異なることが判明した。

考 察

油脂の結晶化プロセスには、溶解度、融点、固体脂含量といった熱力学的要因の他に、核形成と結晶成長、多形転移といった速度論的要因がある。冷却過程における乳化剤の機能としては、速度論的要因への影響が大きい。核形成においては乳化剤が先に結晶化して種結晶となり不均一核形成を促進するモデルと、TAG の結晶核形成を乳化剤が抑制するモデルが提唱されている³³⁾。また、結晶成長においてはテラス上の結晶成長面のステップに成長点(キンク)が存在し、乳化剤がキンクに吸着し成長を抑制するケースや、テラス上に乳化剤が新たなステップを形成し成長が促進されるモデルも提唱されている³³⁾。DSC の結果はそれらの影響を複合した結果であるが、結晶化温度の比較から核形成頻度に及ぼす乳化剤の効果を考察することは可能である。

本研究では、乳化剤による MC の結晶性改善のため、乳化剤の親水基と脂肪酸組成、および添加濃度、冷却速度、油脂組成(溶媒量)の影響を検証しながら結晶調整機能を調べた。図 6 に融液、50% (w/w) 溶液における MC の結晶化温度を冷却速度毎に示し、MC の非等温結晶化に及ぼす乳化剤添加効果を表 2 にまとめた。

MC の結晶化温度が、MP の添加で 7~11°C 上昇し、P-170 添加で 4°C 低下、POS-135 添加で 4~8°C 低下した。MP は促進に、効果のあった SE は抑制に働いたため、乳化剤の親水基の違いにより核形成に及ぼす影響が異なると推察された。図 7 に核形成に及ぼす SE と MP の挙動モデルを示す。MP の親水基は TAG と同じグリセロールであり、パッキングが安定しやすく MP 結晶が種結晶となって不均一核形成が起き、結晶化が促進されたと推察される。一方、SE の親水基はショ糖であり、グリセロールに対し分子量が大きく親水性も高い。加えて、今回選択した低 HLB 値の SE はエステル化度が高く脂肪酸鎖部分の立体的な構造も大きいため、ショ糖とグリセロールのパッキング、および脂肪酸鎖間の相互作用が不安定となり、MC 結晶核のパッキングを乱す方向に働き抑制に作用したと推察される。

また、同じ長鎖飽和脂肪酸のパルミチン酸鎖を持つ MP と P-170 は、MC よりも融点が高いため非等温結晶化において種結晶となり得る²⁴⁾。DSC の冷却曲線を拡大すると、MP を 1% (w/w) 添加した融液、50% (w/w) 溶液共に 20~25°C 付近にそれぞれ MP の結晶化と思われる小さな発熱ピークが確認された。同様に、P-170 を 1% (w/w) 添加した融液、50% (w/w) 溶液共に 15~30°C 付近に P-170 の結晶化と思われる緩やかで小さな発熱ピークが確認され、これらは乳化剤単独での結晶化温度と合致した。MP は種結晶となり MC 結晶化の促進に働いた一方で、P-170 は固体でありながらも MC とのパッキングが合わず不均一核形成が起きなかったのではないかと考えている。つまり、乳化剤が親油性かつ高融点で結晶を形成しているのみ

図7 MC結晶の核形成に及ぼす乳化剤の挙動モデル

ならず、乳化剤の親水基や脂肪酸鎖も含めた立体的な分子構造が不均一核形成に影響を及ぼしていると推察される。

次いで、SE間で結果を比較すると、POS-135が最も抑制効果が高く、次いでP-170で効果があり、一部の条件で抑制効果が認められたもののO-170は顕著な効果が認められなかった。TAGと同様の脂肪酸構成である乳化剤は脂肪酸どうしの相互作用により効果が発揮されやすくなることが過去の検討から明らかとなっており²⁷⁾³⁰⁾³⁴⁾、TAGとSEの脂肪酸鎖どうしが引き合い、核形成に寄与するTAG分子を攪乱して抑制に作用したと推察される。POS-135は今回用いたTAGとの間でパルミチン酸鎖とオレイン酸鎖どうしが強く相互作用したため、最も効果が高かったと考えられる。また、P-170でも抑制効果があり、飽和のパルミチン鎖どうしても強い相互作用が生じると示唆された。一方、オレイン酸から成るO-170は、不飽和脂肪酸の不飽和結合の立体障害から脂肪酸鎖どうしが密にパッキングできずに不安定状態となることが想定され、同じ構成脂肪酸であっても核形成へ影響を及ぼさないと推察される。加えて、SEの分散状態も抑制作用の程度に影響すると考えられる。図7-(a)、(b)にP-170とPOS-135の抑制作用の違いを示す。P-170は先に結晶化し固体であると予想されるが、POS-135は融点が低くTAG結晶化の際に液体中に分散していたために分子どうしが作用しやすく、P-170に比べて顕著な効果が得られたと予想される。

実際の油脂では、乳化剤の油脂への溶解度が影響し、低濃度では乳化剤が油脂に溶解して抑制に働く場合、高濃度では乳化剤自身が結晶化し促進に働く場合がある²⁷⁾。本研究では乳化剤濃度で効果が異なる現象は確認されず、その効果は乳化剤に固有で、濃度に比例することが確認された。

今回用いたTAGに対する乳化剤の溶解度は低いと思われる、特にSEは疎水性かつ疎油性であるため、油へも水へも溶けにくく、TAGに対する溶解度の影響は少なかったと推察される。これらの特性を持つ乳化剤は、少量で有効な効果を有することが可能となる³⁵⁾。

MPの促進効果は冷却速度に関わらず効果があり、SEの抑制効果は冷却速度が遅いほど効果があった(図6)。種結晶による不均一核形成は冷却速度の影響を受けにくいことが示唆される一方で、抑制効果ではTAGと乳化剤分子どうしがゆっくりとパッキングできる低冷却速度の方が顕著に働きやすいと想定される。さらに融液に比べ、実際の油脂で生じる液油中からの結晶化を想定した50% (w/w) 溶液中では、広い冷却速度条件で添加効果が得られることが分かった。これは、溶媒分子によってTAG間の相互作用が弱まり、乳化剤がより影響しやすくなったためであると考えられる。

これらの結晶化条件の違いは、結晶形態へも大きく影響した。図5において0.5℃/minで冷却した際、P-170はMCが結晶化する前の約10℃で2~5μmの微結晶を確認したが、液体の箇所から-3℃で急激に微細なMC結晶が発生し均一に成長した。POS-135はMC結晶化前の微結晶は確認できず、-5℃で全体的にMC結晶が発生し、均一な微細結晶に成長した。結晶化温度の低下により過冷却度が増大し、多数の核が発生したことで結晶が細くなったと推察される。(図7-a,b)その傾向は50% (w/w) 溶液の2℃/min、さらに融液でも一致し、溶液から結晶化した方がより細くなる傾向があった。一方、MPは20℃付近で数個の2~5μmの微結晶を確認し、発生温度はDSCの発熱ピークと一致した。その微結晶を中心にしてMC結

晶が針状に成長する様子が観察され、MP が種結晶となり不均一核形成が起きたといえる。Verstringe らの研究によると、MP を種結晶としたパーム油結晶の中心部にラメラ面の配向が確認された²²⁾。MP の種結晶は複数のラメラ面を有し、その面に平行に成長したため、50 % (w/w) 溶液では針状結晶を形成したと推察される。

以上をまとめると、ショ糖脂肪酸エステルおよびグリセリン脂肪酸エステルは POP と OPO から成る MC の非等温結晶化に影響を及ぼし、そのメカニズムは核形成段階における TAG と乳化剤との相互作用が影響すると推測された。すなわち、乳化剤の融点や親水/疎水性度、親水基、脂肪酸の類似度、油脂や TAG への溶解度により、MC の核形成に対し促進に働く場合と抑制に働く場合があり、特に MC 結晶の不均一核形成においては、親水基の類似性および疎水基も含めた分子構造のバランスが大きく影響することが考察された。また、乳化剤の添加濃度、油脂組成（液油量）や冷却条件等も結晶化の促進もしくは抑制効果や結晶形態へ影響することが判明した。本研究の結果より、最適な乳化剤と結晶化条件の選択により、MC 並びにそれらを含む油脂の結晶調整をコントロールすることが可能と考えられる。

要 旨

POP/OPO から成る分子間化合物 (MC) の結晶化に及ぼすショ糖脂肪酸エステル (SE) とモノパルミチン (MP) の添加効果を検証した。2 種類の乳化剤の添加により、MC の形成は阻害されずに安定な β 型の MC 結晶が成長した。この際、MP は不均一核形成により MC の結晶化を促進するが、SE は MC の結晶核形成を抑制することが明らかとなった。さらに、SE 添加では得られる MC 結晶が微細化する傾向が認められた。本研究によって、乳化剤の脂肪酸組成、親水基を含む立体構造、親水/疎水バランス、添加濃度、冷却速度、油脂組成（液油量）および油脂への溶解度という多様な要因が、冷却過程における MC の結晶化の促進あるいは抑制の効果や、結晶形態に影響を及ぼすことが示された。

文 献

- Larsson, K., Quinn, P., Sato, K., and Tiberg, F. (2006). "Lipids: Structure, Physical Properties and Functionality" The Oily Press, Bridgwater, England.
- Marangoni, A.G. and Wesdorp, L.H. (2013). "Structure and Properties of Fat Crystal Networks 2nd edn" CRC Press, Boca Raton, FL.
- 藤田 哲 (2000). 油脂の化学, 「食用油脂—その利用と油脂食品—」 幸書房, 東京, pp. 122-172.
- Herman, C. (2014). Replacing trans fats. *International News on Fats, Oils and Related Materials*, **25**, 462-463.
- 藤田 哲 (2015). トランス脂肪酸問題のその後, 部分水素添加油の代替. *New Food Industry*, **57**, 8-12.
- Wassell, P., Okamura, A., Young, N.W.G., Bonwick, G., Smith, C., Sato, K., and Ueno, S. (2012). Synchrotron radiation Macrobeam and Microbeam X-ray Diffraction Studies of Interfacial Crystallization of Fats in Water-in Oil Emulsions. *Langmuir*, **28**, 5539-5547.
- Pernetti, M., van Malssen, K.F., Floter, E., and Bot, A. (2007). Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **12**, 221-231.
- Sawalha, H., den Adel, R., Venema, P., Bot, A., Floter, E., and van der Linden, E. (2012). Organogel-Emulsions with Mixtures of β -Sitosterol and γ -Oryzanol: Influence of water Activity and Type of Oil Phase on Gelling Capability. *J. Agric. Food Chem.*, **60**, 3462-3470.
- Marangoni, A. G. (2012). "Structure-function Analysis of Edible fats" AOCS Press, Urbana.
- Sibbald, A. N., Carney, J. R., and Marangoni, A. G. (2016). Enhanced Structuring of Fat with reduced Saturates Using Mixed Molecular Compounds. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **93**, 1441-1452.
- Sato, K. and Ueno, S. (2001). Molecular Interactions and Phase Behavior of Polymorphic Fats, In "Crystallization Processes in fats and Lipid Systems," ed. by N. Garti and K. Sato, Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 177-209.
- Koyano, T., Hachiya, I., and Sato, K. (1992). Phase Behavior of Mixed Systems of SOS and OSO. *J. Phys. Chem.*, **96**, 10514-10520.
- Minato, A., Ueno, S., Yano, J., Smith, K., Seto, H., Amemiya, Y., and Sato, K. (1997). Thermal and structural properties of *sn*-1,3-Dipalmitoyl-2-oleoylglycerol and *sn*-1,3-Dioleoyl-2-palmitoylglycerol Binary Mixtures Examined with Synchrotron Radiation X-ray Diffraction. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 1213-1220.
- Minato, A., Ueno, S., Smith, K., Amemiya, Y., and Sato, K. (1997). Thermodynamic and Kinetic Study on Phase Behavior of Binary Mixtures of POP and PPO Forming MC Systems. *J. Phys. Chem.*, **101**, 3498-3505.
- Takeuchi, M., Ueno, S., and Sato, K. (2002). Crystallization kinetics of polymorphic forms of a molecular compound constructed by SOS (1,3-distearoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol) and SSO (1,2-distearoyl-3-oleoyl-*rac*-glycerol). *Food Res. Int.*, **35**, 919-926.
- Moran, D.P.J. (1963). Phase Behavior of some Palmito-oleo Triglyceride Systems. *J. Appl. Chem.*, **13**, 91-100.
- (2015). The challenge of replacing what is both good and bad: alternative fat products. *Food Eng Ingrid.*, **40**, 6-9.
- 佐藤清隆, 上野 聡 (2011). エマルション・ホイップ状態における脂質の物性, 「脂質の機能性と構造・物性—分子からマスカラ・チョコレートまで—」 丸善出版, 東京, pp. 169-174.
- Ikeda, E., Ueno, S., Miyamoto, R., and Sato, K. (2010). Phase Behavior of a Binary Mixture of 1,3-Dipalmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol and 1,3-Dioleoyl-2-palmitoyl-*sn*-glycerol in *n*-Dodecane Solution. *J. Phys. Chem. B*, **114**, 10961-10969.
- Smith, K.W., Bhagga, K., Talbot, G., and van Malssen, K.F. (2011). Crystallization of Fats: Influence of Minor Components and Additives. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1085-1101.
- Verstringe, S., Danthine, S., Blecker, C., and Dewettinck, K. (2014). Influence of a commercial monoacylglycerol on the crystallization mechanism of palm oil as compared to its pure constituents. *Food Res. Int.*, **62**, 694-700.
- Verstringe, S., Dewettinck, K., Ueno, S., and Sato, K. (2014). Triacylglycerol Crystal Growth: Templating Effects of Partial Glycerols Studied with Synchrotron radiation microbeam X-ray Diffraction. *Cryst. Growth Des.*, **14**, 5219-5226.

- 23) Daels, E., Rigolle, A., Raes, K., De Block, J., and Foubert, I. (2015). Monoglycerides, polyglycerol esters, lecithin, and their mixtures influence the onset of non-isothermal fat crystallization in a concentration dependent manner. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **117**, 1745–1753.
- 24) Alfutimie, A., Al-janabi, N., Curtis, R., and Tiddy, G.J.T. (2016). The Effect of monoglycerides on the crystallization of triglyceride. *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, **494**, 170–179.
- 25) De Oliveira, I.F., Grimaldi, R., and Goncalves, L.A.G. (2014). Effect of diacylglycerols on crystallization of palm oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **116**, 904–909.
- 26) Saitou, K., Homma, R., Kudo, N., Katsuragi, Y., and Sato, K. (2014). Retardation of Crystallization of Diacylglycerol Oils Using Polyglycerol Fatty Acid Esters. *J. Am Oil Chem. Soc.*, **91**, 711–719.
- 27) Shimamura, K., Ueno, S., Miyamoto, Y., and Sato, K. (2013). Fatty Acid Moieties on Crystallization of Palm Stearin. *Crys. Growth Des.*, **13**, 4746–4754.
- 28) Silva, R.C., De Mrtini Soares, F.A.S., Maruyama, J.M., Dagostrinho, N.R., Silva, Y.A., Galligaris, G.A., Ribeiro, A.P.B., Cardoso, L.P., and Gioielli, L.A. (2014). Effect of diacylglycerol addition on crystallization properties of pure triacylglycerols. *Food Research International*, **55**, 436–444.
- 29) Rincón-Cardona, J.A., Agudelo-Laverde, L.M., Martini, S., Candal, R.J., and Herrera, M.L. (2014). In situ synchrotron radiation X-ray scattering study on the effect of a stearic sucrose ester on polymorphic behavior of a new sunflower oil variety. *Food Research International*, **64**, 9–17.
- 30) Chen, C., Chen, C., Zhang, H., Bi, Y., and Cheong, L. (2015). Effects of Sucrose Esters on Isothermal Crystallization of Palm Oil-based Blend. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **92**, 277–286.
- 31) Yuki, A., Matsuda, K., and Nishimura, A. (1990). Effects of Sucrose Polyesters on Crystallization Behavior of Vegetable Shortening and margarine fat. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **39**, 236–244.
- 32) Arima, S., Ogawa, A., Ueno, S., and Sato, K. (2009). Sucrose fatty Acid Esters on Emulsion Stability at Chilled Temperatures of Oil-in-Water Emulsion. *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology (Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi)*, **56**, 236–243 (有馬哲史, 小川晃弘, 上野 聡, 佐藤清隆. O/W エマルションの低温安定性に及ぼす疎水性および親水性ショ糖脂肪酸エステルの添加効果, 日本食品科学工学会誌).
- 33) 佐藤清隆, 上野 聡 (2011). 脂質の結晶化, 「脂質の機能性と構造・物性—分子からマスカラ・チョコレートまで—」丸善出版, 東京, pp.51–93.
- 34) Garbolino, C., Bartocchini, M., Floeter, E. (2005). The influence of emulsifiers on the crystallisation behaviour of a palm oil-based blend. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **107**, 616–626.
- 35) Fukuda, M. and Shinoda, K. (1999). Importance of the Lipophobicity of Hydrophilic Groups of Surfactants and Evaluation. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **48**, 587–594 (福田守伸, 篠田耕三. 界面活性物質の親水基の粗油性の重要性とその測定, 日本油化学会誌)
- (平成 28 年 10 月 6 日受付, 平成 28 年 12 月 7 日受理)