

マイクロビーム小角X線回折法による 食品エマルションの微細構造の解明

広島大学大学院生物圏科学研究科
上野 聡

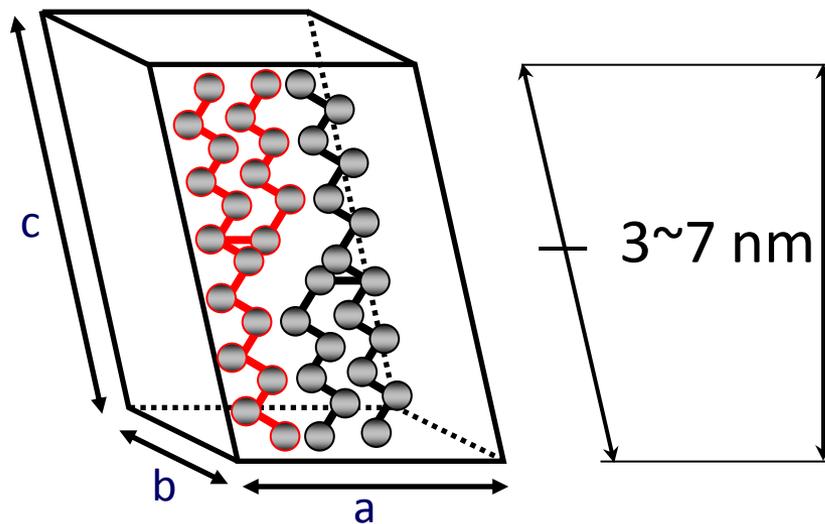
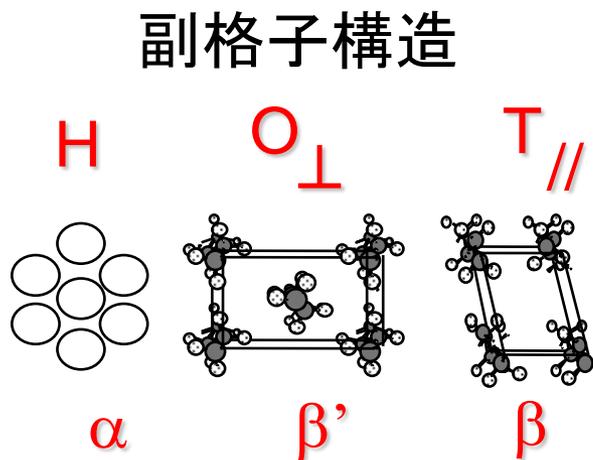
講演内容

- (1) 油脂とは？
- (2) 油脂の結晶化と食品の品質制御
- (3) 目的
- (4) 放射光マイクロビームX線回折法
- (5) 実験例1: ファットスプレッドの粗大結晶の解析
- (6) 実験例2: O/Wエマルションにおける結晶化の解析

1. 油脂とは何か?

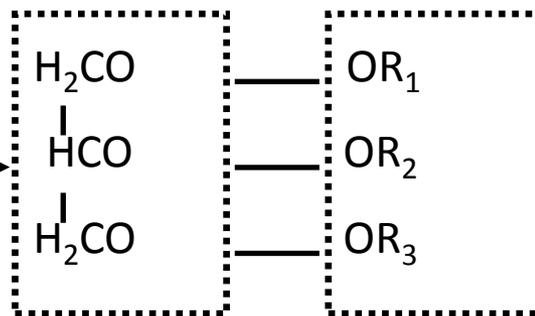
油脂分子: トリアシルグリセロール

鎖長構造 (ラメラ構造)



トリアシルグリセロール

グリセロール
骨格基

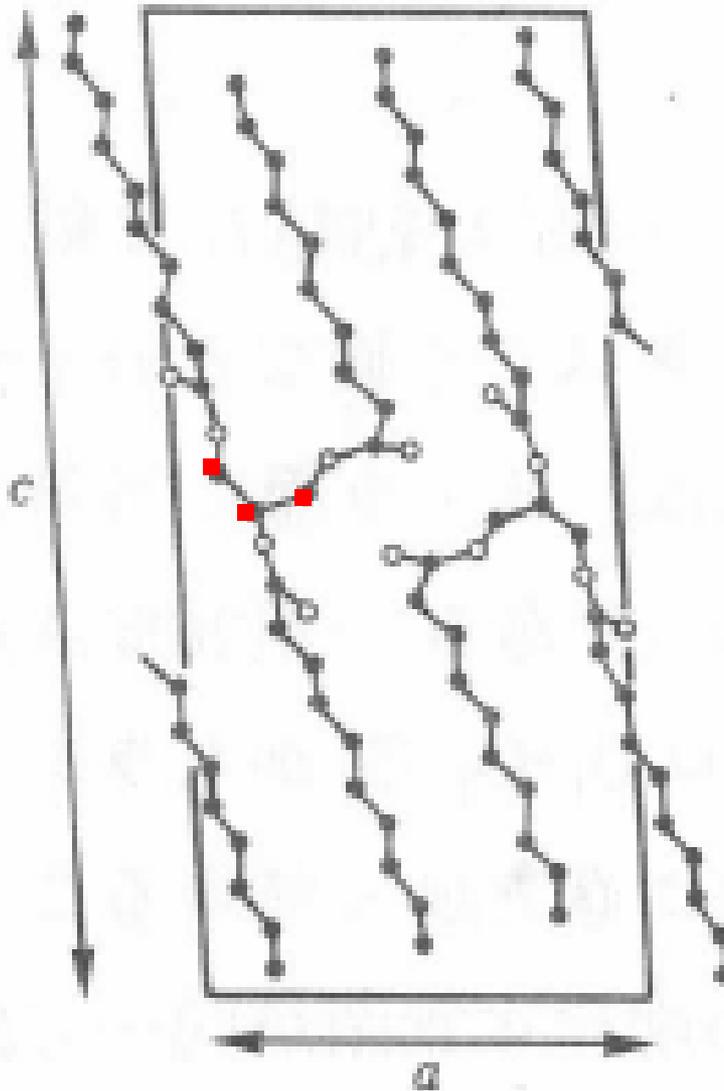


R₁, R₂, R₃:
炭化水素鎖(脂肪酸鎖)



R ~ 12, 16, 18 が多い

トリカプリンの単位格子($C_{10}C_{10}C_{10}$)



2. 油脂結晶化と食品の品質制御

固体脂食品: マーガリン, チョコレート, アイスクリーム,
ホイップクリーム, 冷凍食品 など

油脂の機能性:

- チョコレートにおけるV型多形(良好な口溶け, 型離れの良さ(収縮率の良さ))
- マーガリンにおける緻密なネットワーク構造(次のスライド) (高い
- ホイップクリームにおける気泡の安定化

展延性

固体脂の劣化:

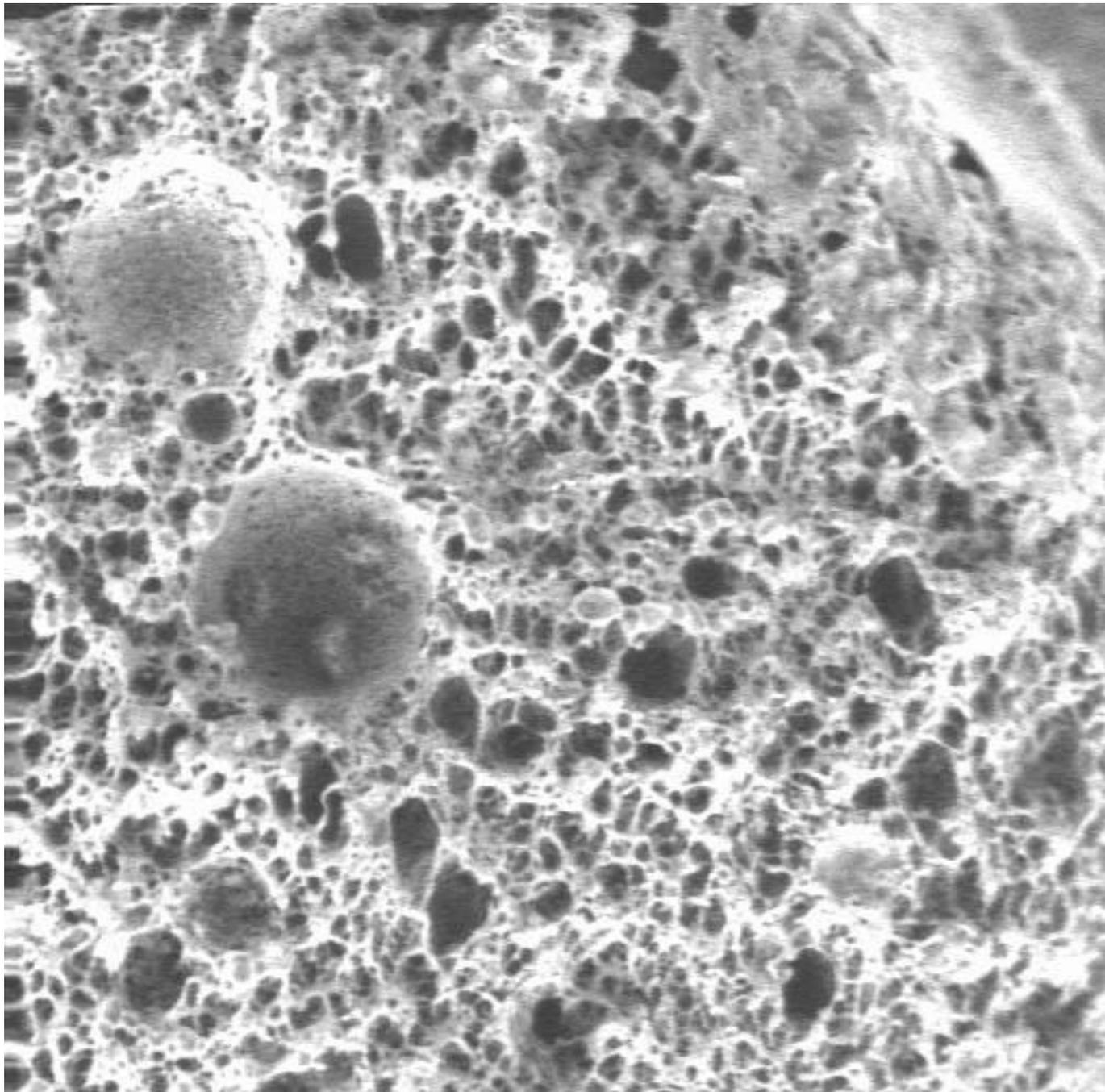
チョコレートのブルーム現象
マーガリンの粗大結晶化 など



固体脂食品における油脂の機能性や劣化防止:

油脂結晶化の理解が欠かせない

マーガリンの
SEM 像



9.0 μm

目 的

放射光マイクロビームX線回折法を用いた
食品エマルションの微細構造の研究について
二例紹介する.

(1) ファットスプレッド (W/Oエマルション)における
粗大結晶の構造解明

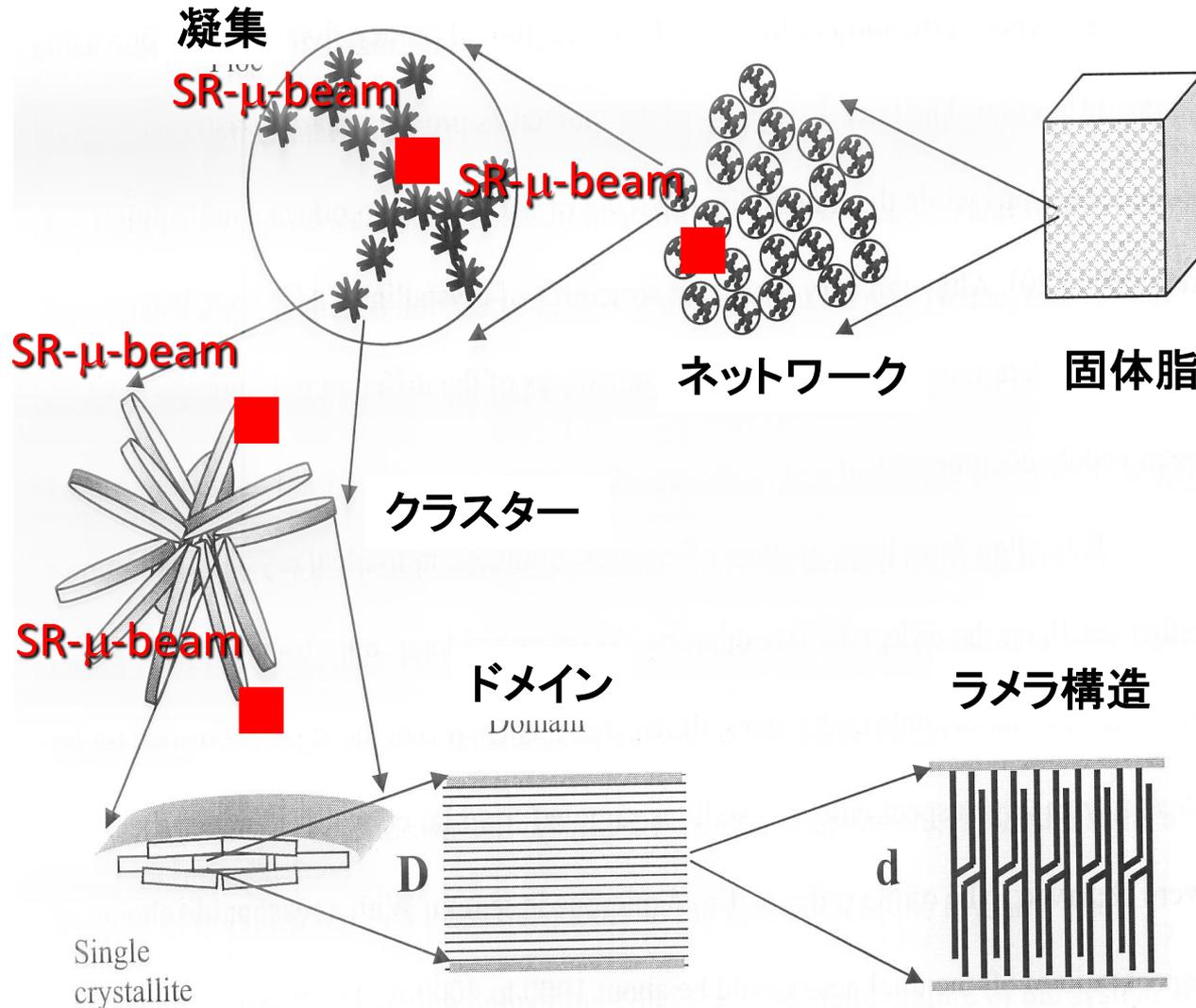
L. Tanaka et al., *Food Biophysics*, **4**, 331-339 (2009).

(2) コーヒークリーム (O/Wエマルション)における
油滴中の油脂結晶化

S. Arima et al., *Langmuir*, **25**, 9777-9784 (2009).

油脂結晶の空間的な解析

G. Mazzanti (2004)



マイクロビームX線回折装置系 (Photon Factory BL-4A)

Optical Microscope

Light Source

Sample
in LINKAM

mirror

入射ビーム

Energy : 11 keV
($\lambda \sim 0.11$ nm)

Vacuum
Chamber

mirror

- ◆マイクロビームの位置は固定
- ◆試料位置が移動
- ◆試料中のマイクロビームの位置を光学顕微鏡でチェック

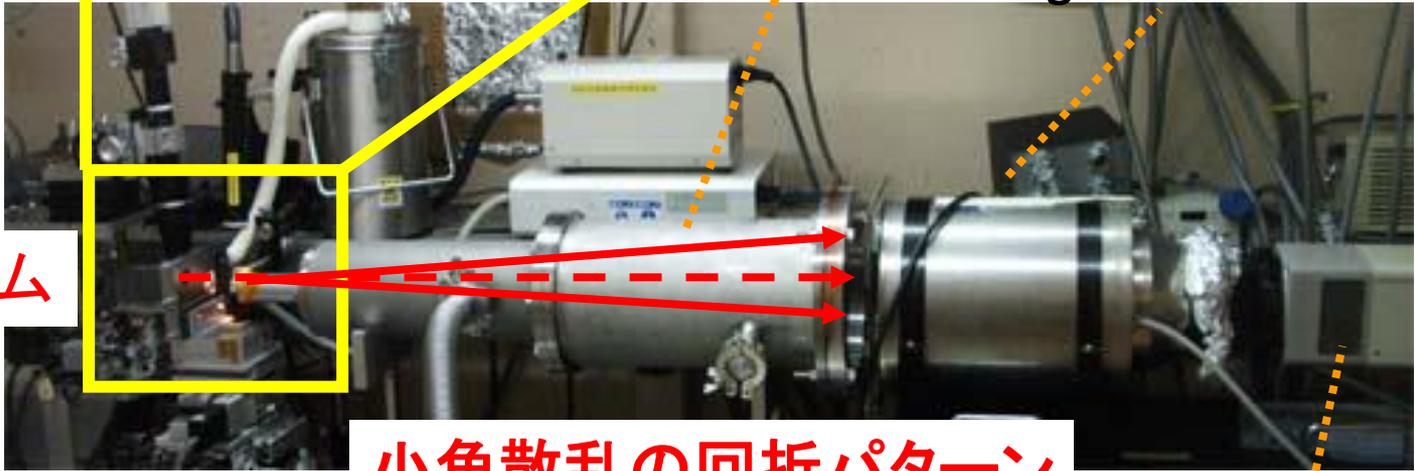
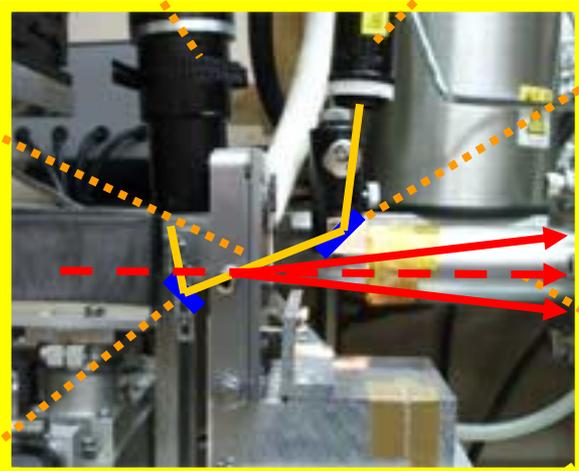
Image Intensifier

入射ビーム

Size : $5 \times 5 \mu\text{m}^2$

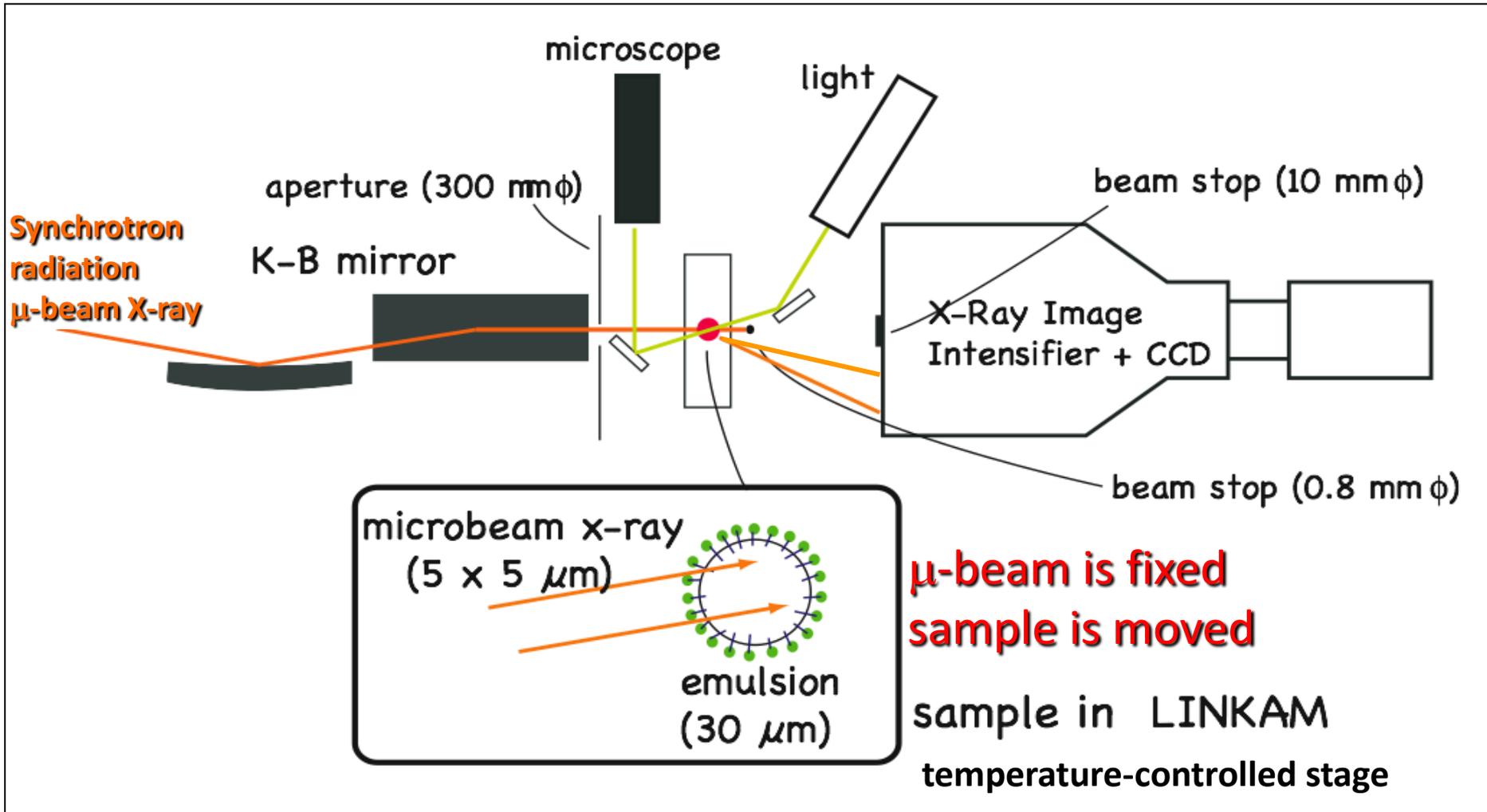
小角散乱の回折パターンを測定

CCD Camera



マイクロビームX線回折法の光学系

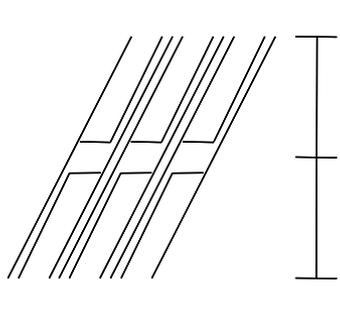
BL-4A station at Photon Factory, Tsukuba, Japan



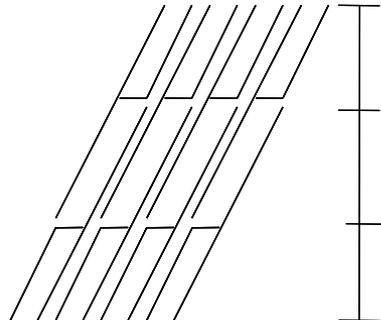
なぜ小角散乱(SAXS)/広角散乱(WAXS)同時測定なのか？

鎖長構造

1ラメラを形成するのに
要する脂肪酸鎖の数



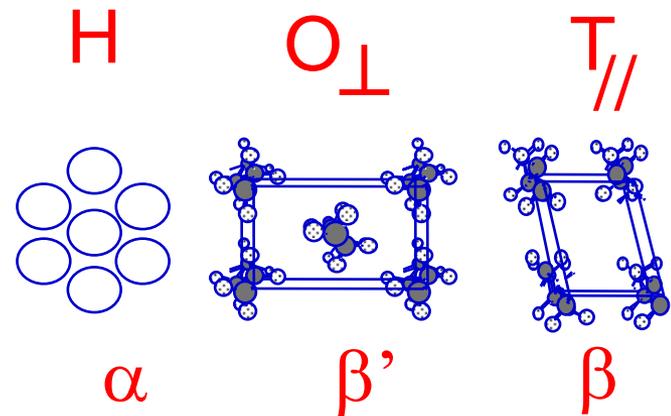
2鎖長構造



3鎖長構造

副格子構造

炭化水素鎖の横方向のパッキング



X線回折：小角領域 広角領域

小角領域と広角領域の回折パターンが同時に得られる = 多形の同定

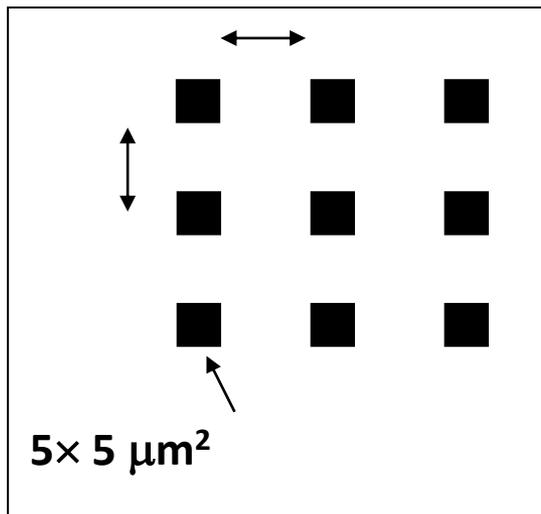
マイクロビームX線回折法による微細構造解析

1. 二次元検出器による微細構造解析

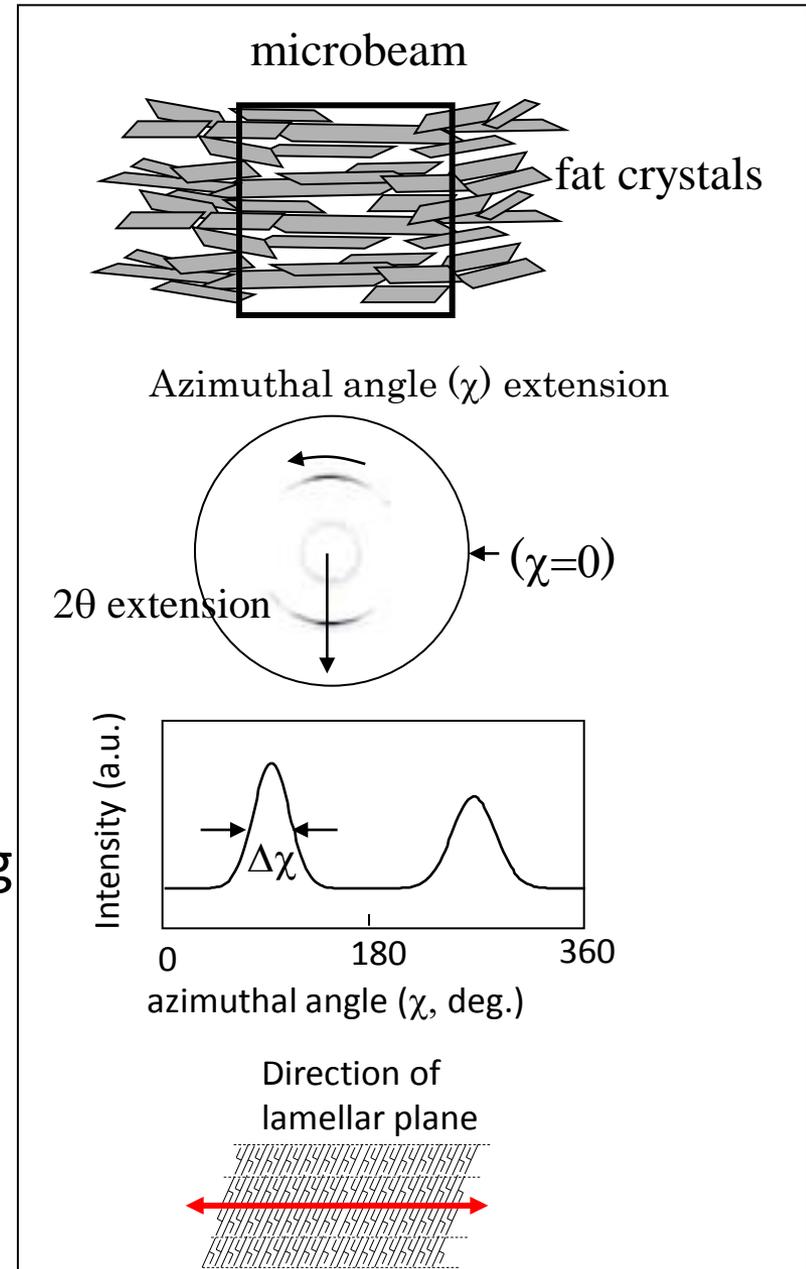
- ◆ 多形・ラメラ構造 (2θ 展開)
- ◆ ラメラ面の配向性 (χ 展開)
(方位角展開)

2. 空間分布の解析

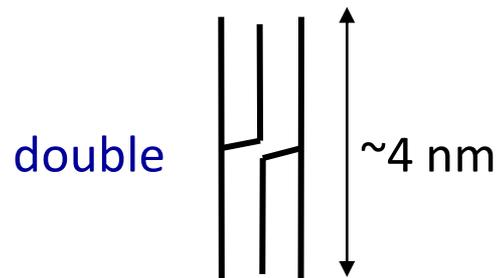
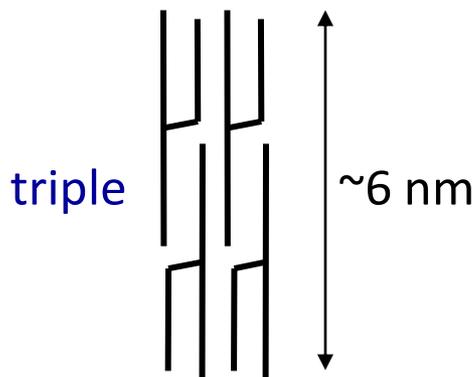
- ◆ ビームサイズ $5 \times 5 \mu\text{m}^2$
- ◆ スキャンニング $\geq 5 \mu\text{m}$



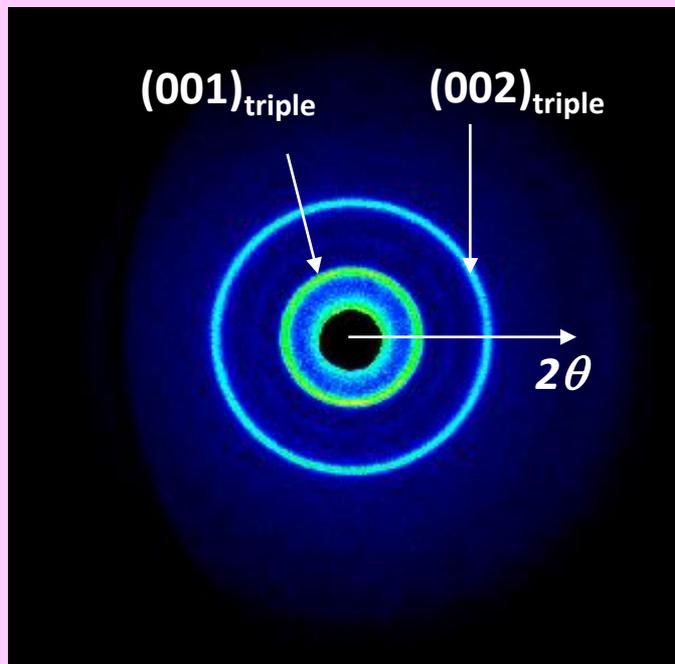
Scanning



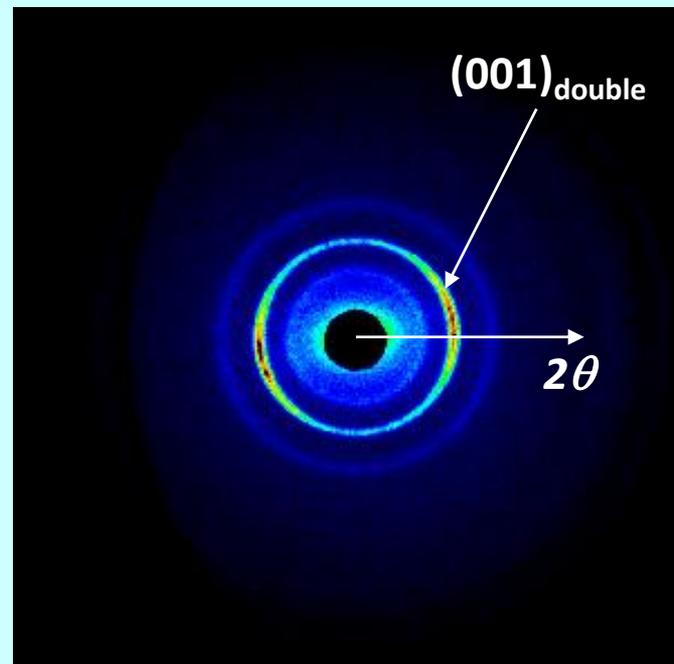
マイクロビームX線回折法による鎖長構造の回折ピーク



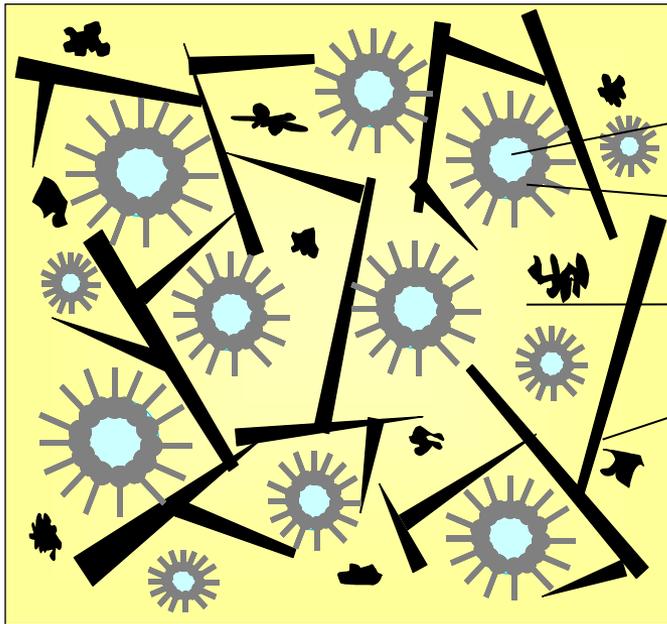
triple >> double



double >> triple



マーガリン・ファットスプレッドの問題点



水滴
乳化剤
液状油
油脂結晶

マーガリンの構造モデル

トリアシルグリセロール (TAG)の
結晶多形

β' form

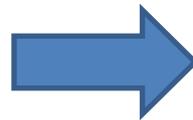
- ・3次元ネットワーク構造
- ・液状油を含有



良好な口どけ
高い展延性

トランス脂肪酸含有油脂は体に悪い

水素添加法による
成分油脂の硬化を
行うことが忌避され
ている



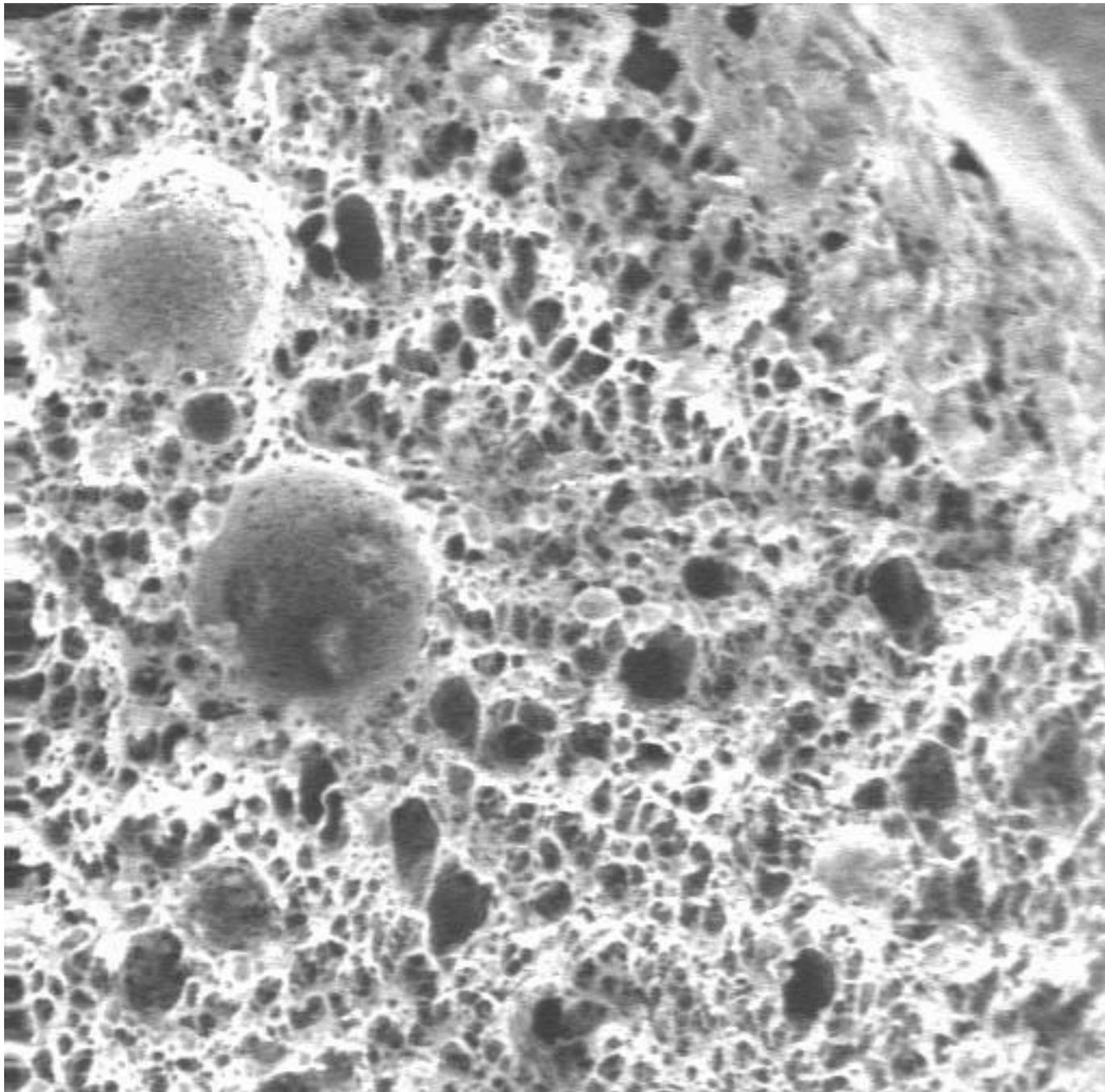
パーム油 の利用

問題点



粗大結晶の顕在化

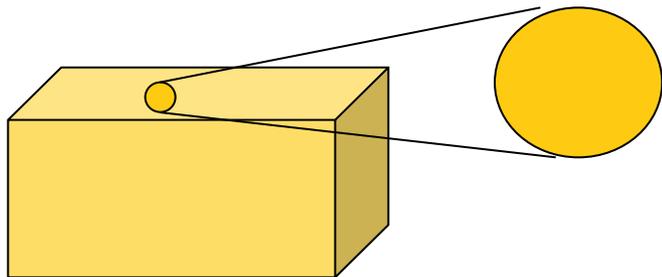
マーガリンの
SEM 像



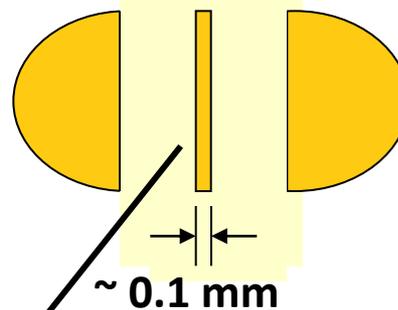
9.0 μm

マイクロビームX線回折測定における試料準備

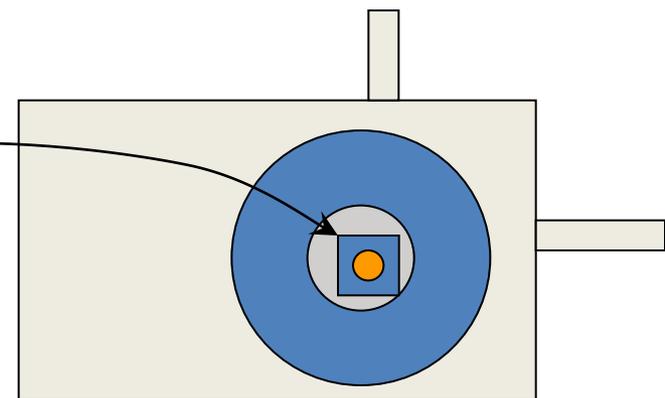
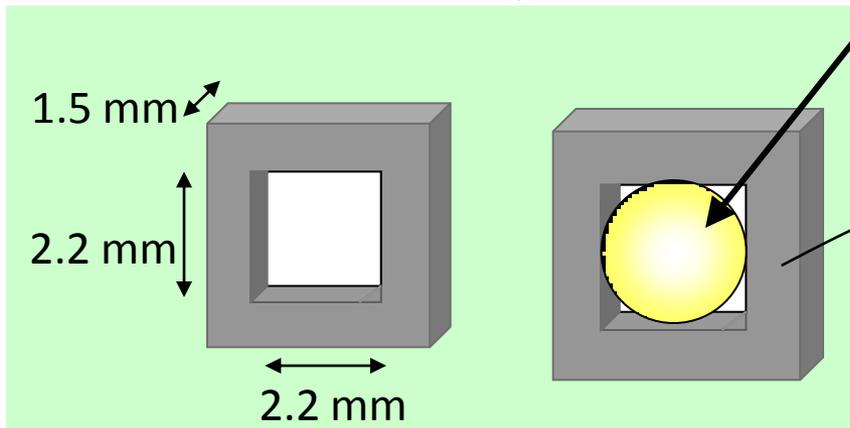
粗大結晶 $\sim 2\text{ mm}\phi$



スライス

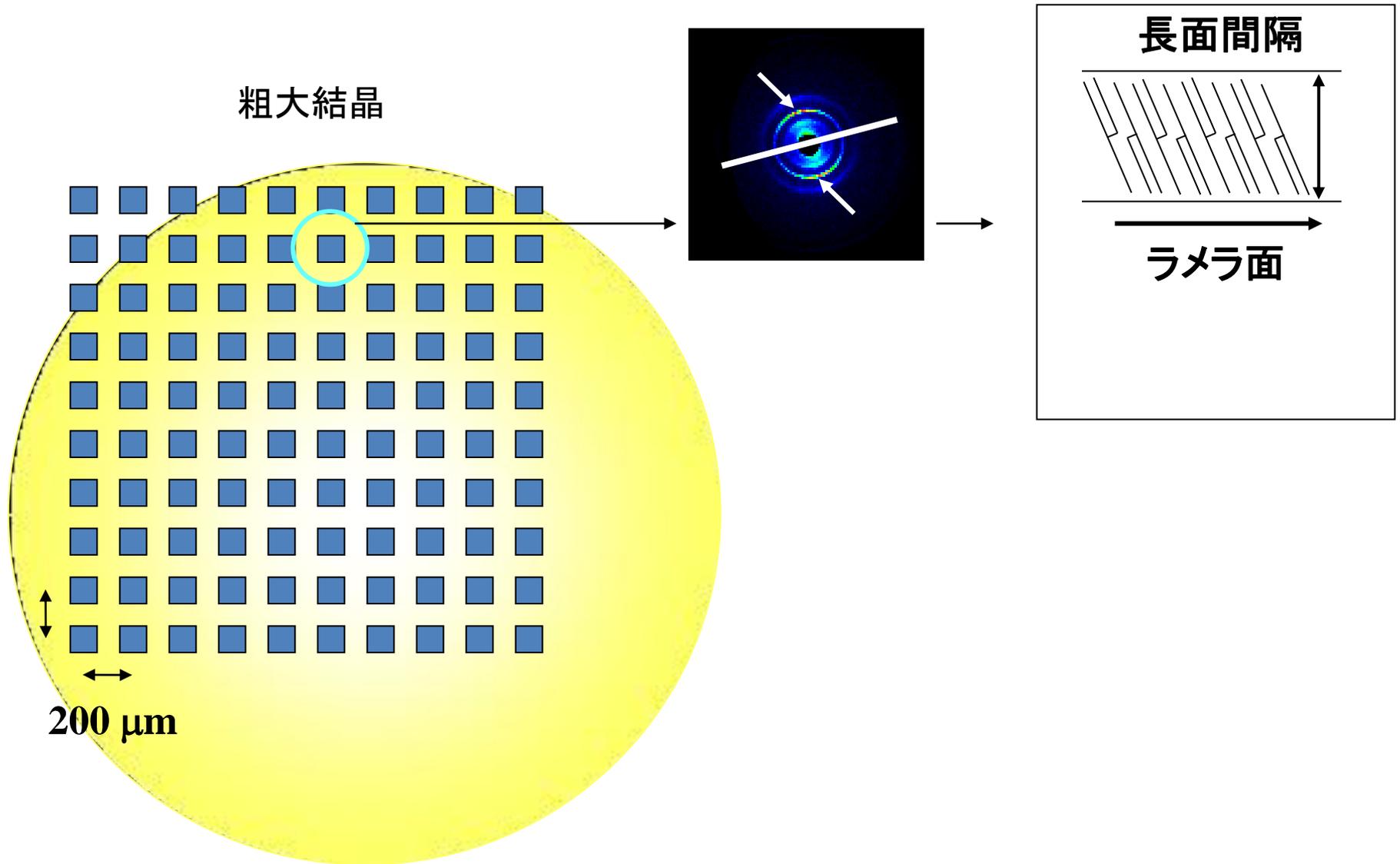


Sample cell for μ -beam

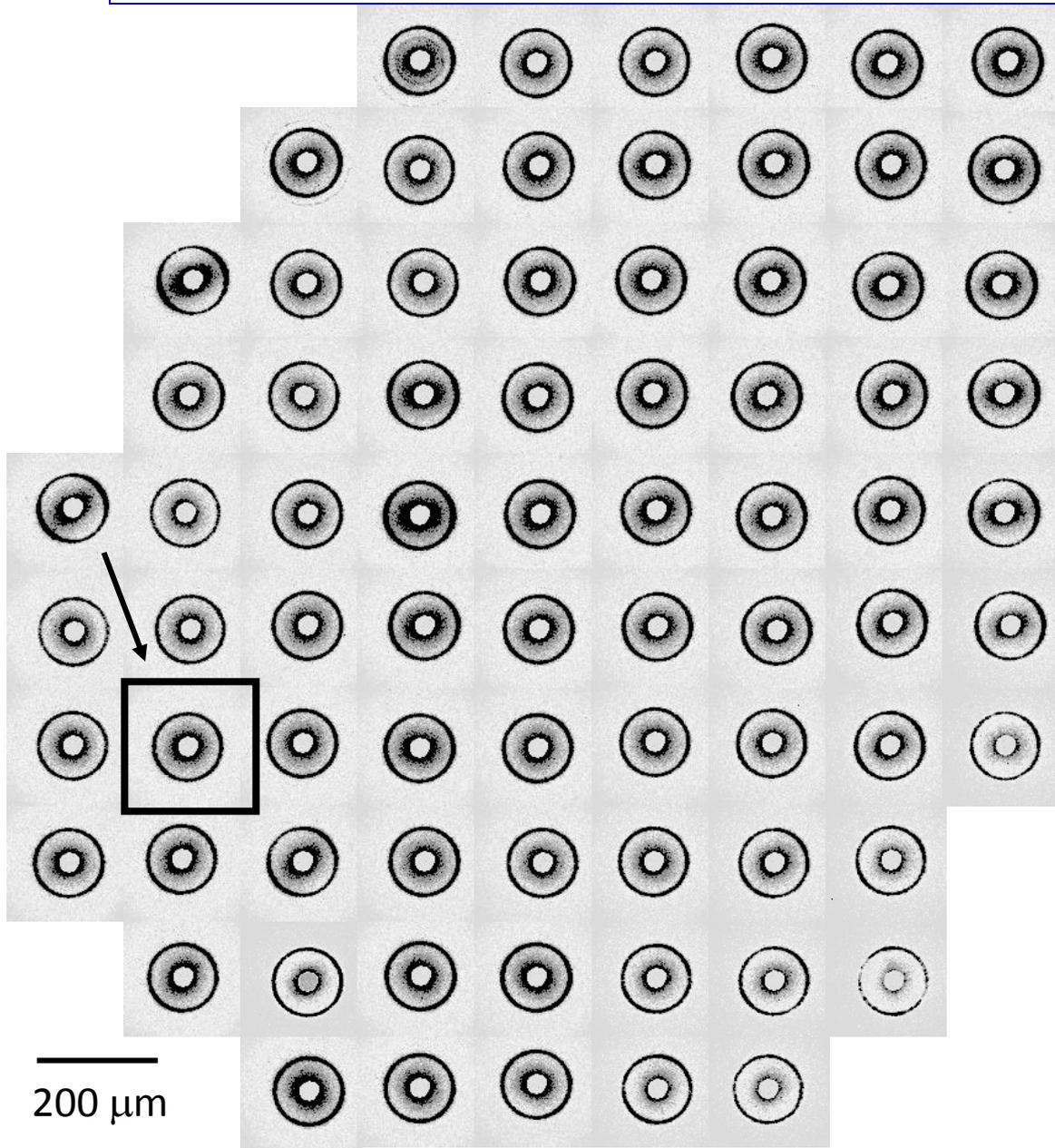


LINKAM
($5\text{ }^{\circ}\text{C}$)

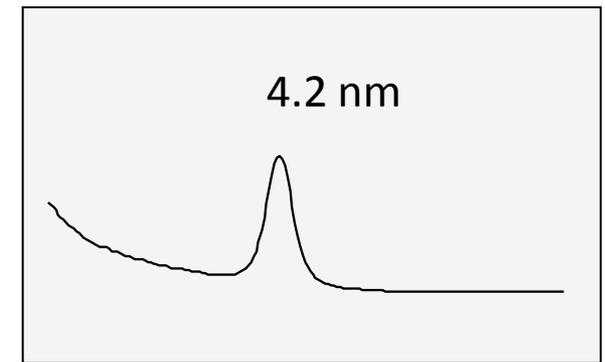
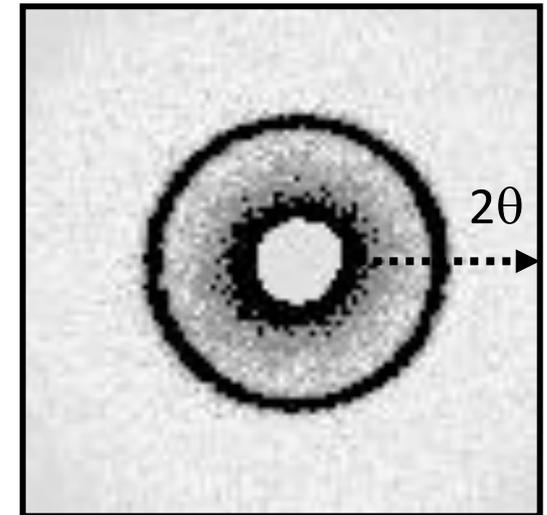
マイクロビームX線回折測定



マイクロビーム測定1：粗大結晶以外の場所

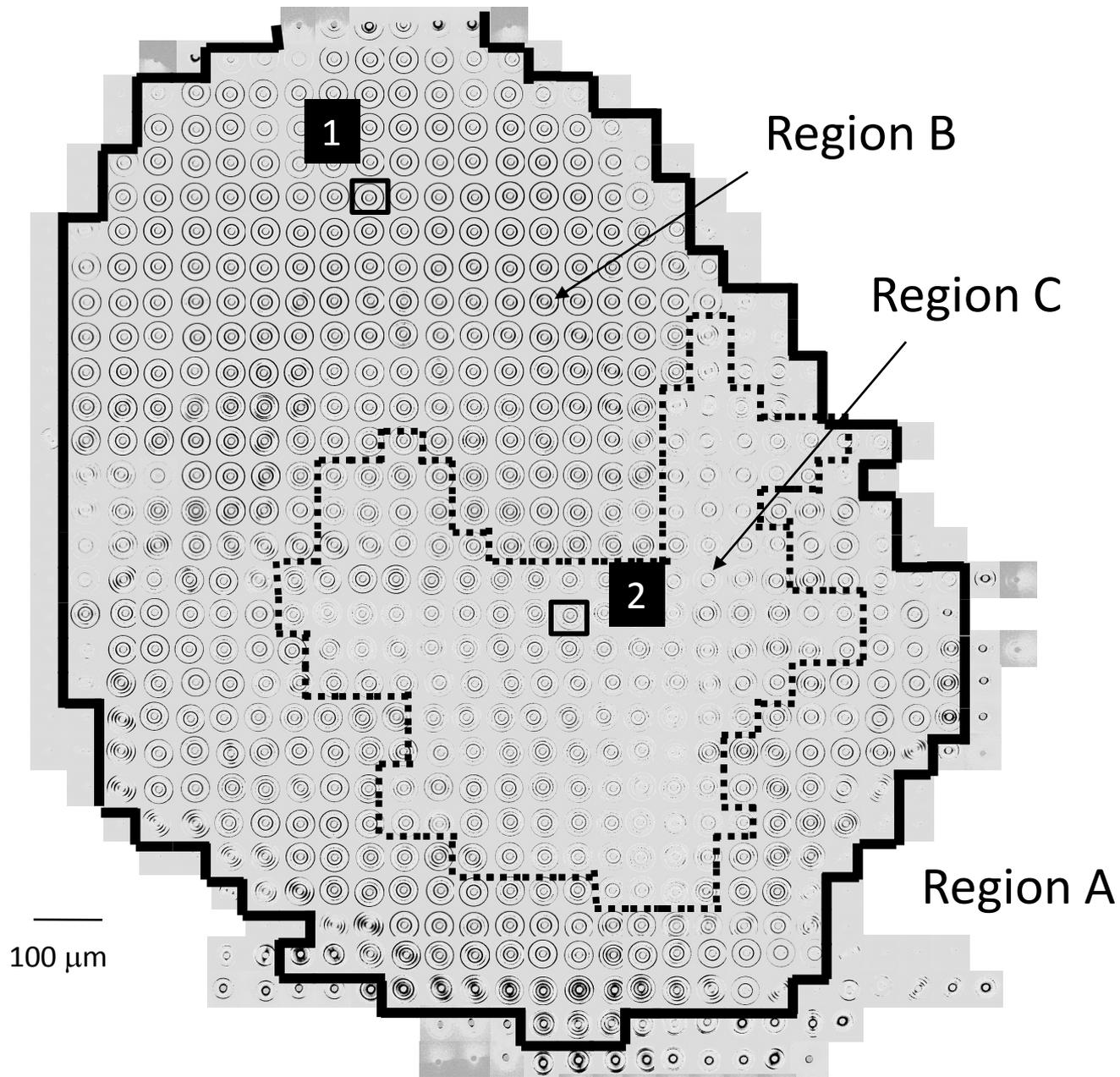


(b)



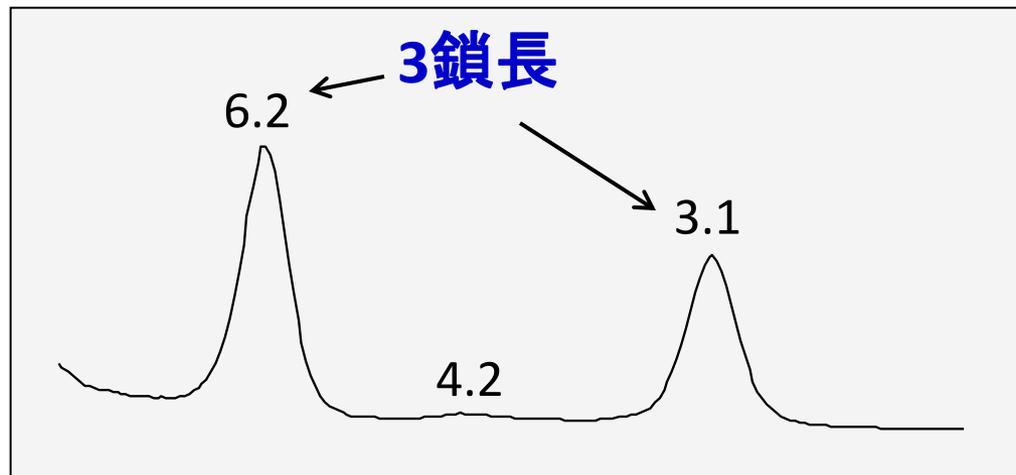
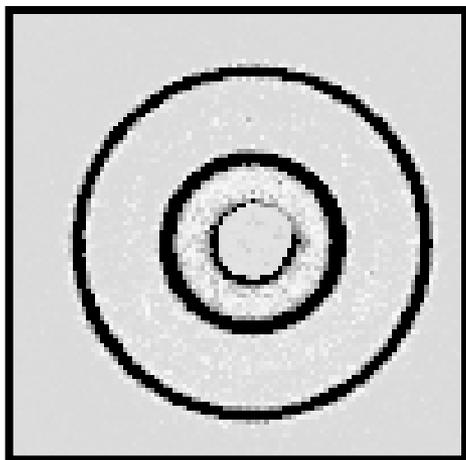
2θ (degree)

マイクロビーム測定 2 : 粗大結晶



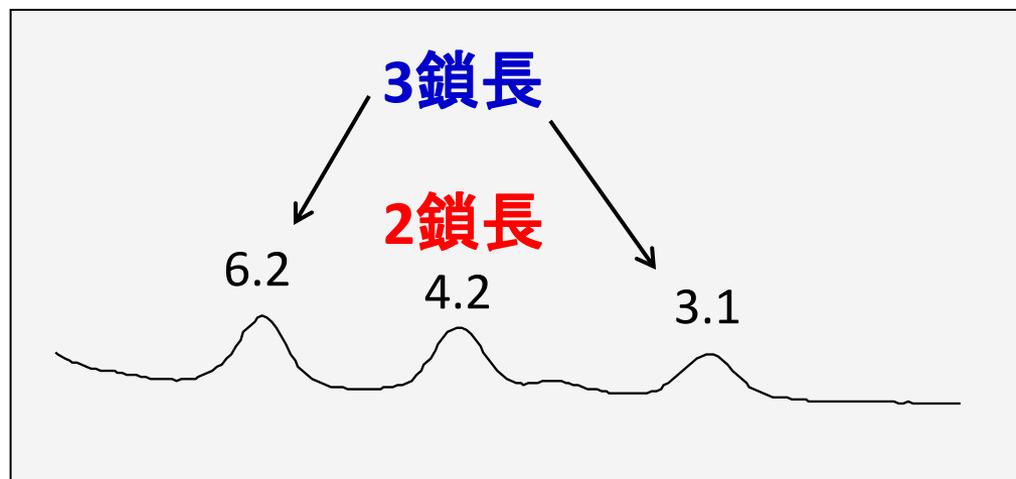
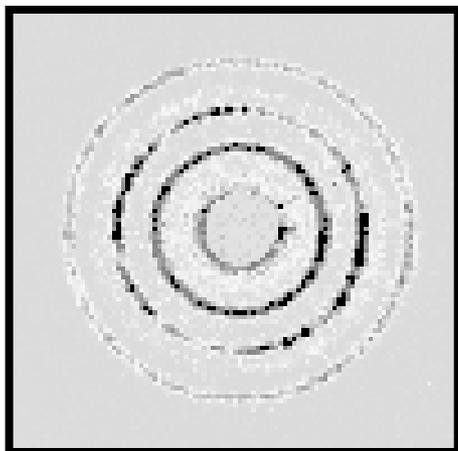
外側

1



内側

2



考察

(1) 結晶多形: β -3 and β' -2 の由来は何か?

	TAG (polymorph)	Melting point (°C)
パーム油	POP β -3	36.7
	PPP β -2	66.4
	PPP β' -2	56.6
	POP+PPO β' -2	29.0
ナタネ極度硬化油	SSS β' -2	60.0

高融点 β' -2 ---- PPP + SSS
低融点 β -3 --- POP

考 察

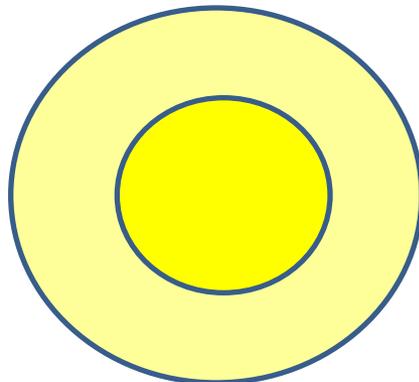
(2) 粗大結晶の構造？

二層構造

内核：PPP, SSSなど高融点油脂(多形： β' -2)

POPなど低融点油脂(多形： β -3 + β' -2)

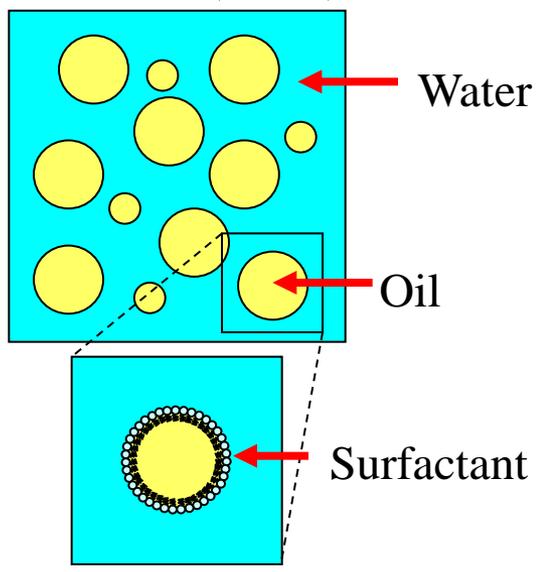
外郭：POP (多形： β -3) が支配的



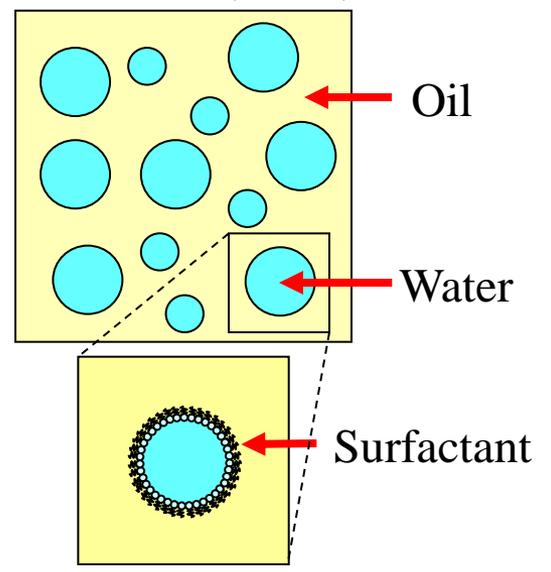
エマルションの定義

互いに溶解しないふたつの物質の液体状態において、一方の液体がもう一方の液体中に小さな液滴となって分散したものを

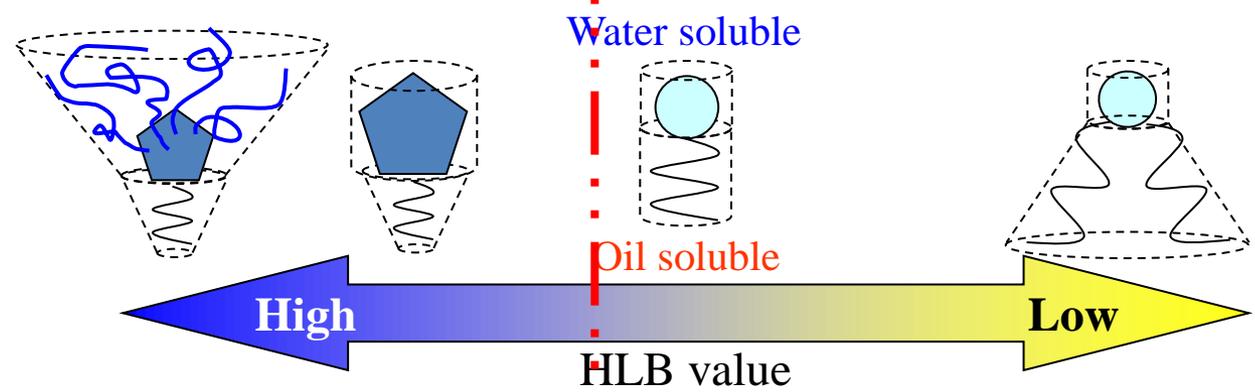
Oil-in-Water (O/W) emulsion



Water-in-Oil (W/O) emulsion

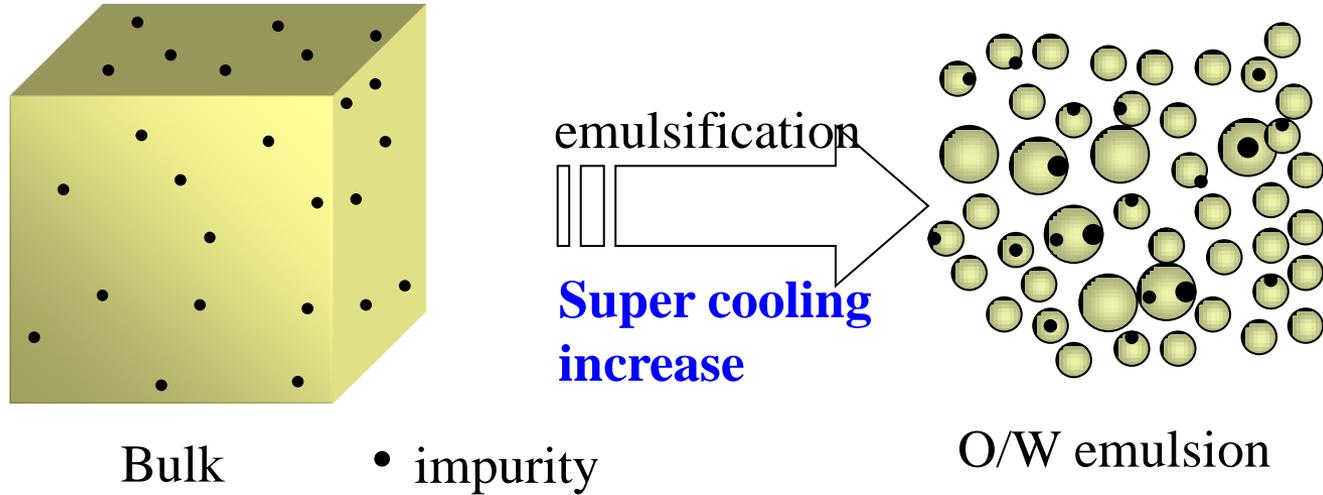


・エマルションの形成と界面活性剤の関係

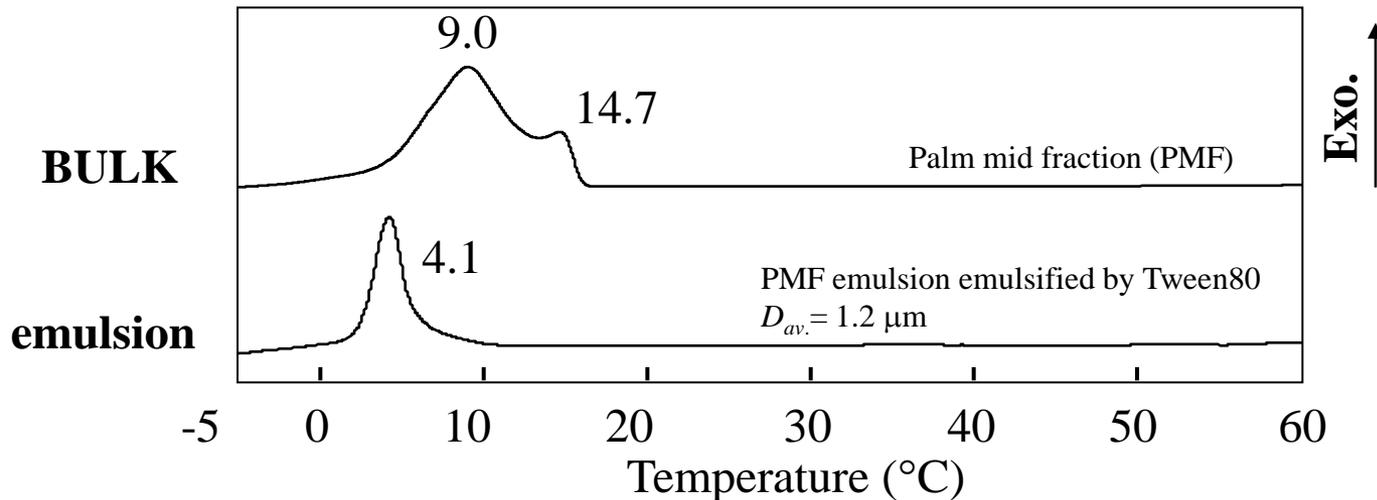


O/W エマルションにおける油脂結晶化

・バルク系とエマルション系の相違

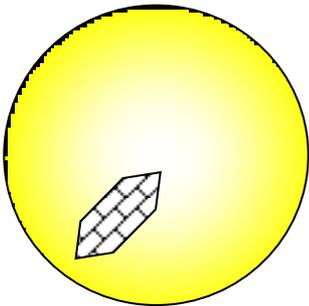


・バルク系とエマルション系の油脂結晶化

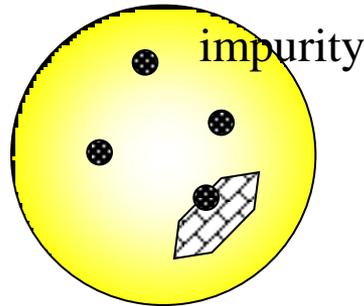


O/W エマルションにおける油脂結晶化

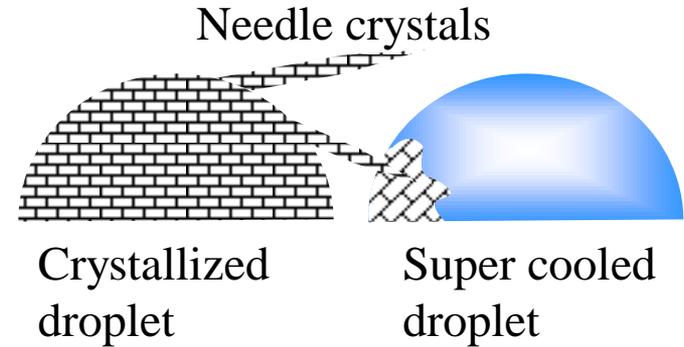
(a) 均一核形成



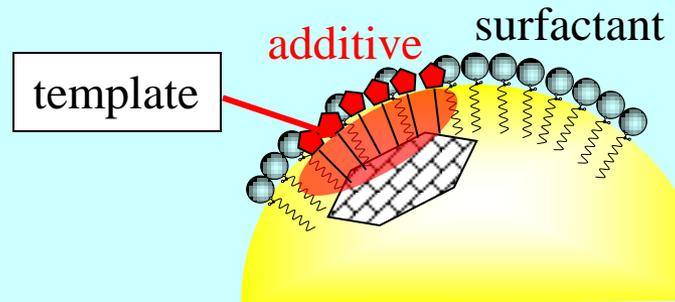
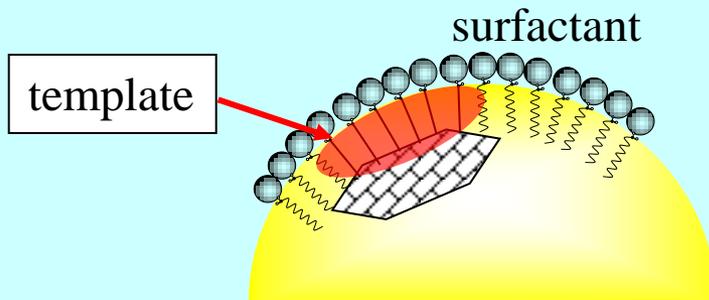
(b) 不均一核形成



(d) 油滴間不均一核形成

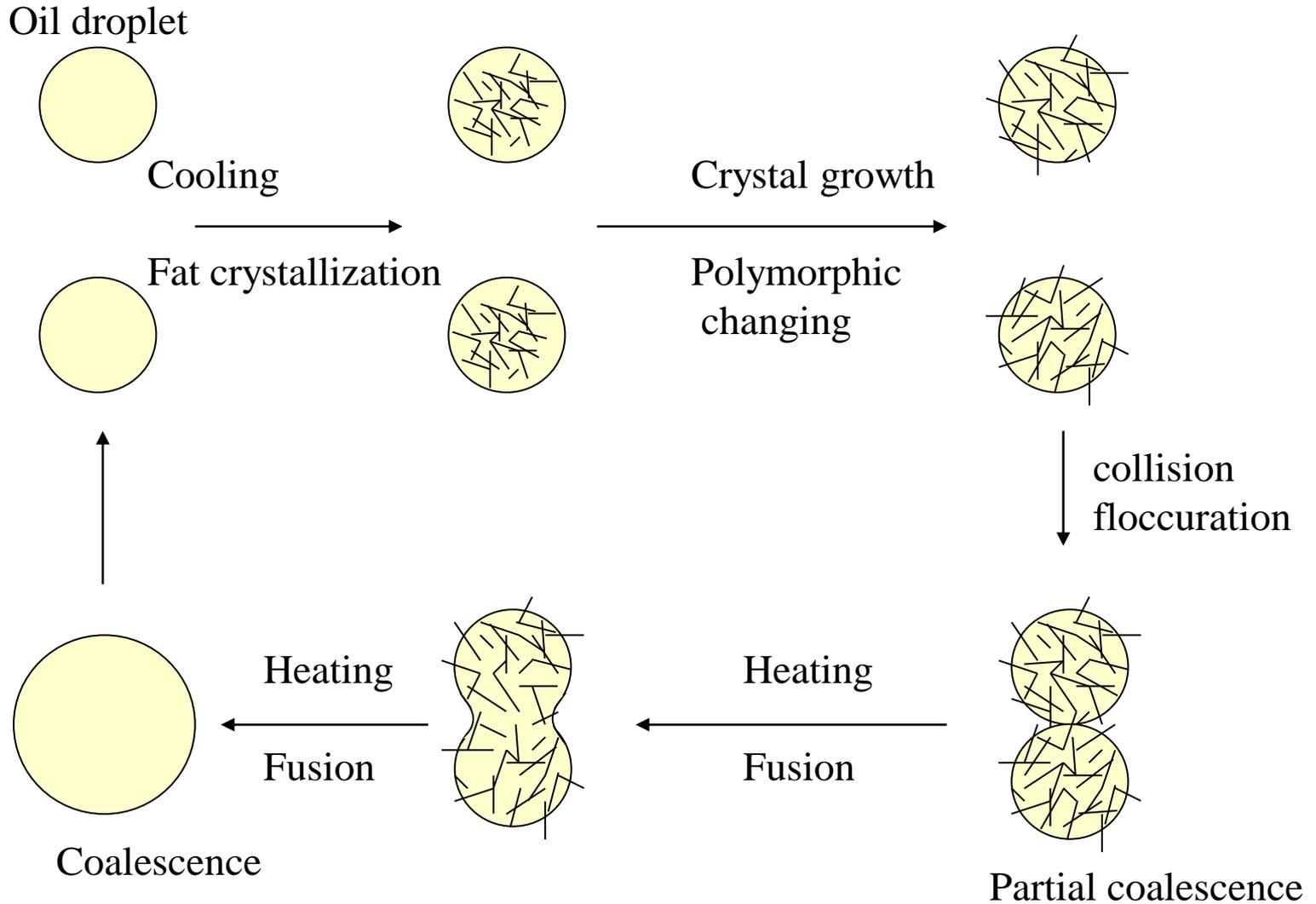


(c) 界面不均一核形成



界面活性剤や添加剤の脂肪酸鎖が油水界面における油脂の結晶化を制御

油脂結晶化によりO/Wエマルションが不安定化する現象



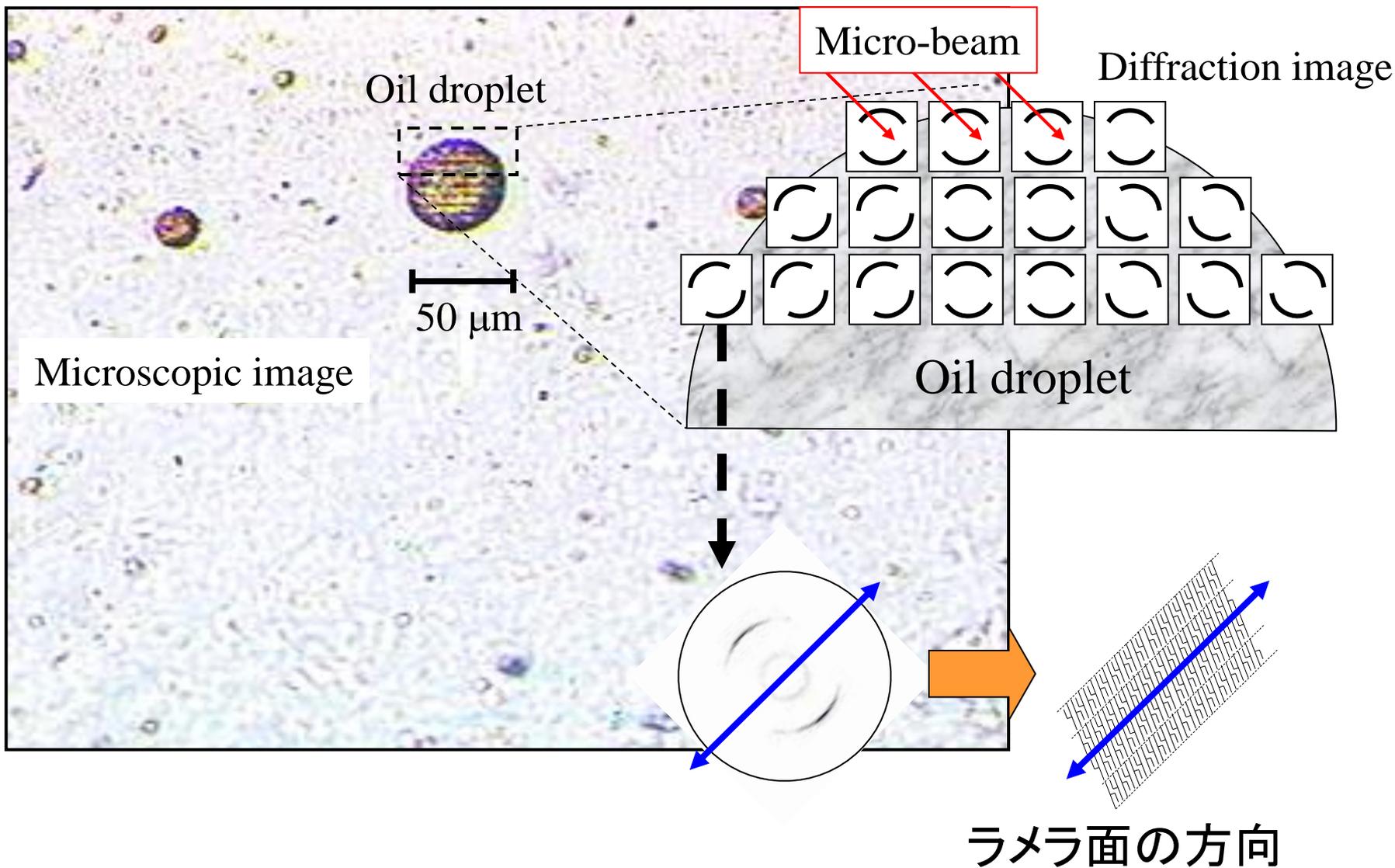
エマルションの不安定化を避けるには油脂結晶化(核形成と結晶成長)を抑制することが重要

油脂結晶化によりO/Wエマルジョンが不安定化する現象



エマルジョンの不安定化を避けるには油脂結晶化(核形成と結晶成長)を抑制することが重要

放射光マイクロビームX線回折測定による O/Wエマルション中の油脂結晶化の構造解析



実験試料と調整方法

試料

油相: パーム油中融点画分(PMF) [Fuji oil Co.]

水相: 蒸留水

Oil : Water = 20:80 (w/w)

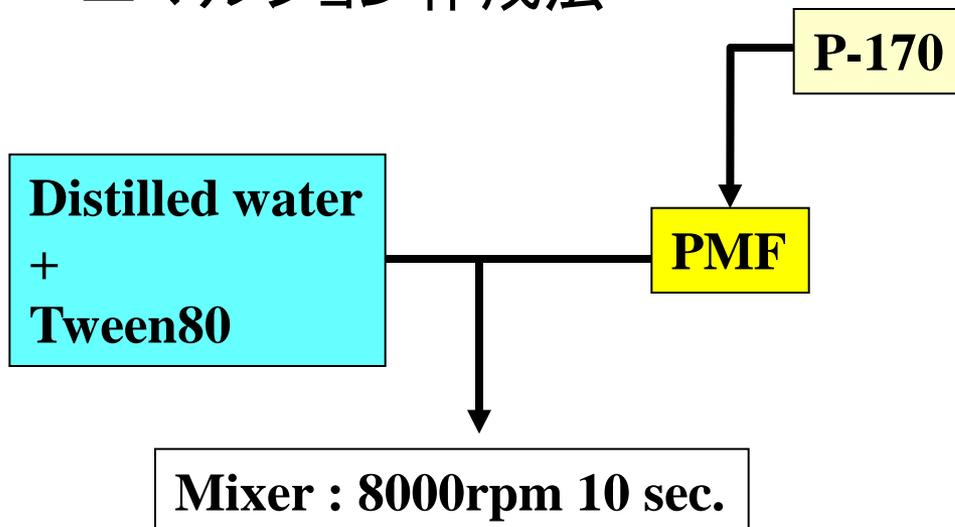
界面活性剤: Tween 80 [SIGMA-ARDRICH]

脂肪酸鎖: オレイン酸 (C:18-1) (2 wt. %)

添加剤: ショ糖脂肪酸エステル (P-170) [Mitsubishi chemical Co.]

脂肪酸鎖: パルミチン酸 (C:16) (0.2 wt. %)

エマルション作成法



▪ emulsified by only Tween80

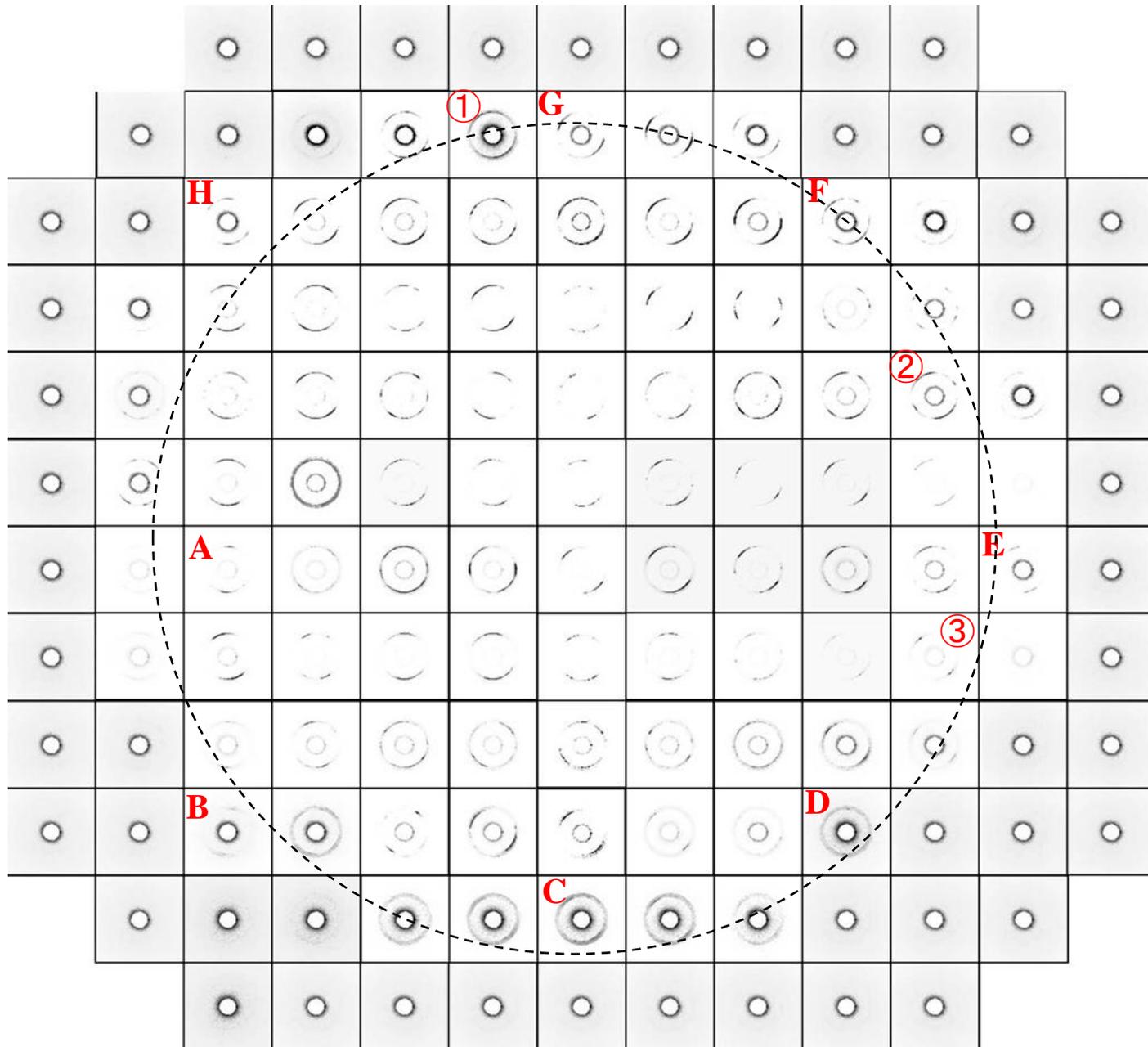
= **TW80 emulsion**

▪ emulsified by Tween80 and P-170

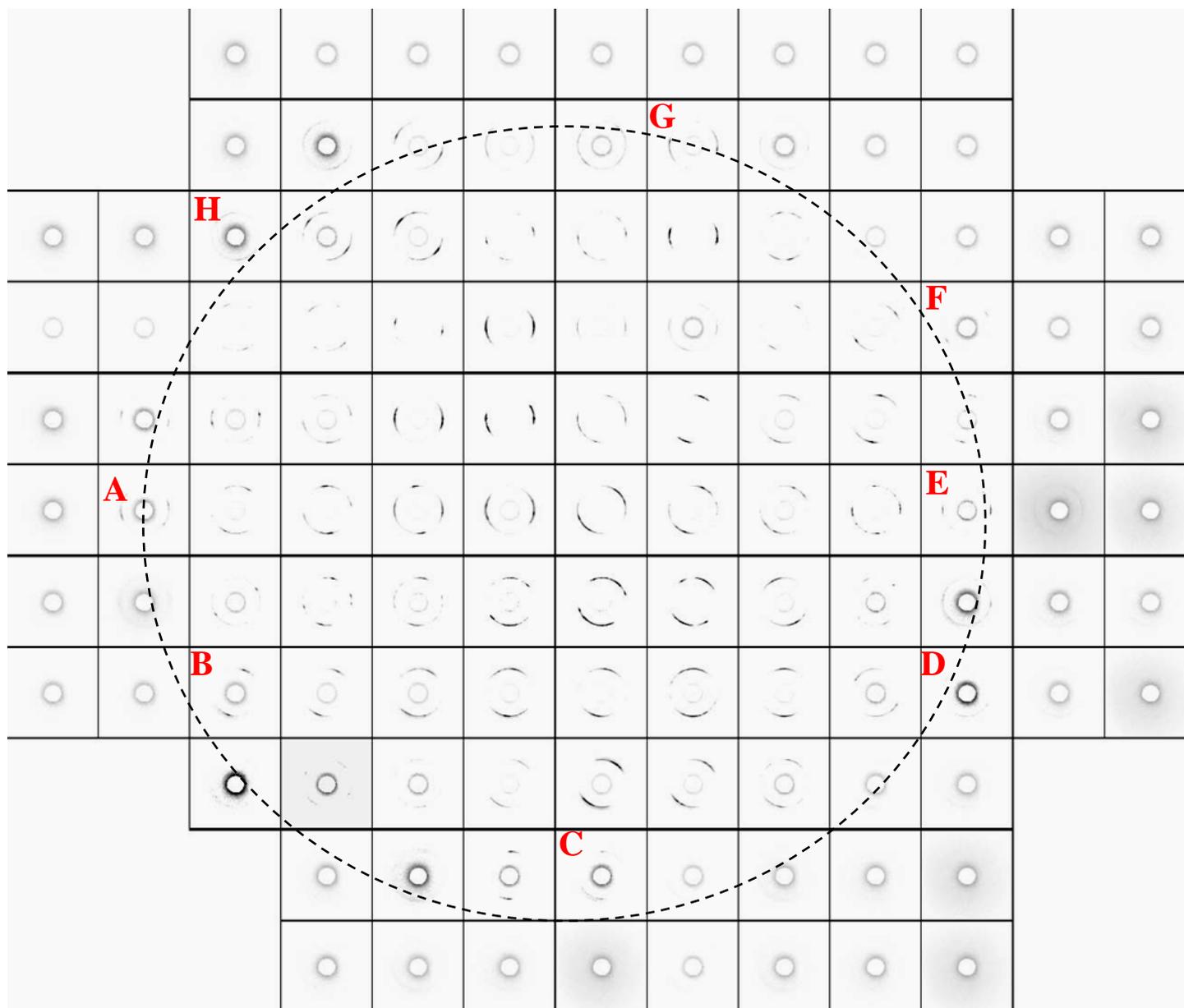
= **TW80 + P-170 emulsion**

平均粒系: 38.1 μ m

TW80 エマルシヨンの放射光マイクロビーム測定結果

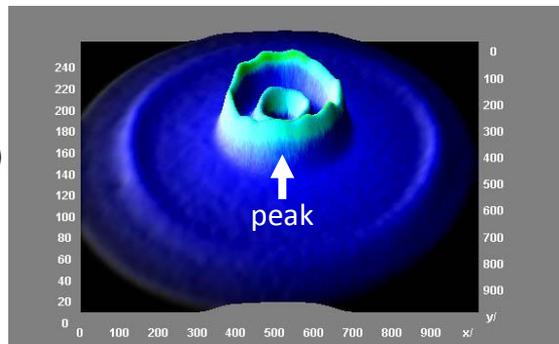


TW80+P-170 エマルシヨンの放射光マイクロビーム測定結果

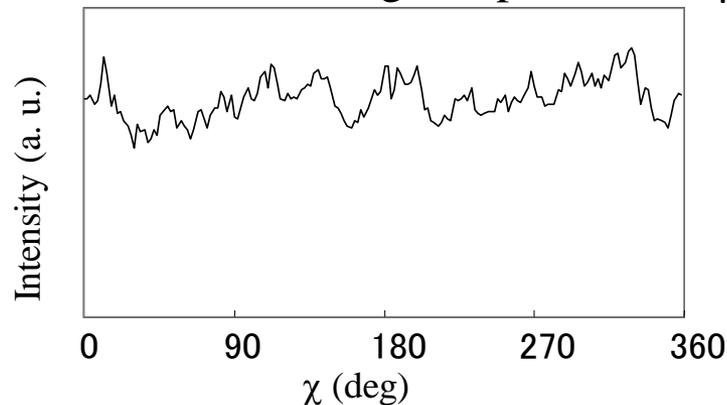


典型的な3種のX線回折パターンの3次元像と方位角展開解析結果

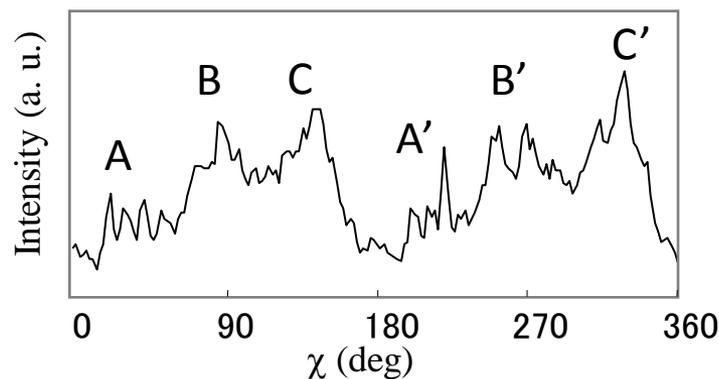
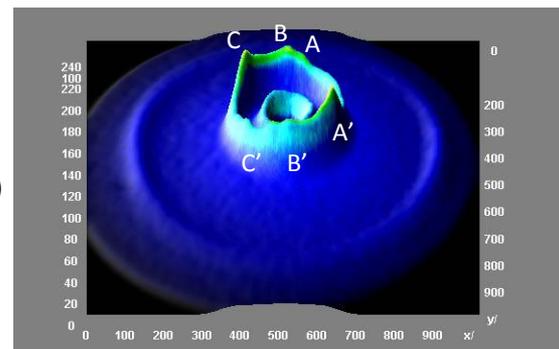
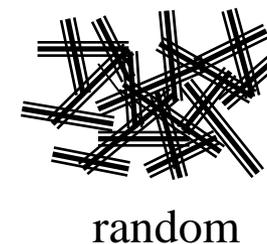
Diffraction image



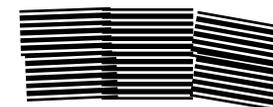
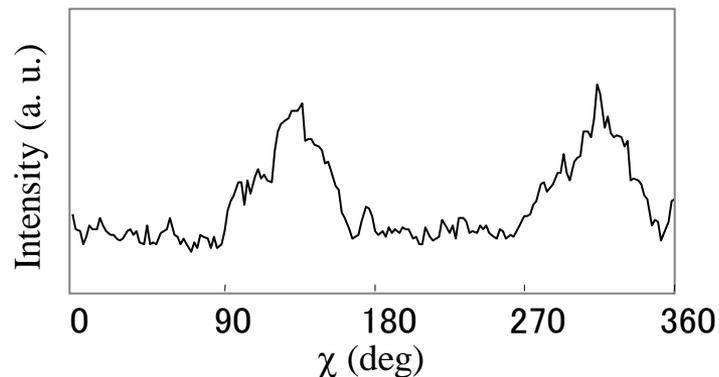
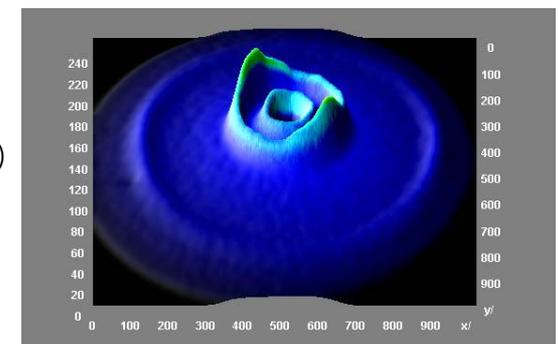
Azimuthal angle expansion



Orientation of lamella plane



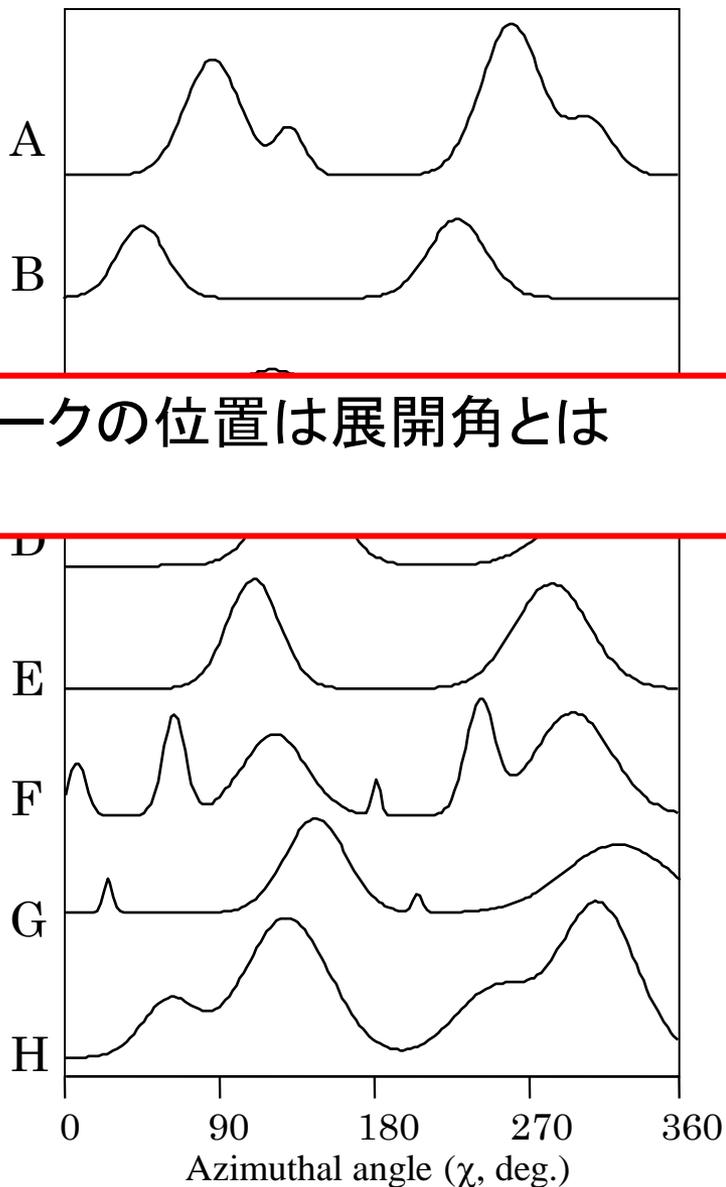
Little orientation



orientation

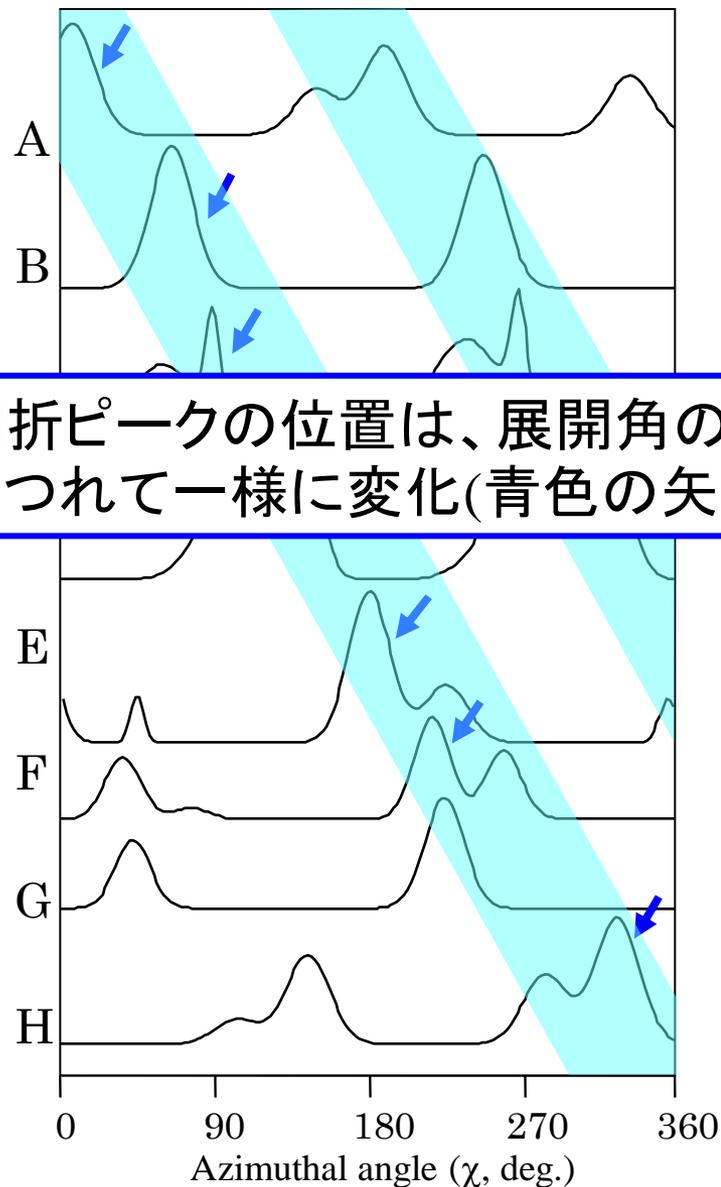
エマルション油滴のマイクロビームX線回折測定結果の方位角展開

TW80 emulsion



回折ピーク的位置は展開角とは無関係

TW80+P-170 emulsion



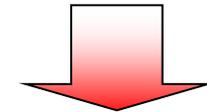
回折ピーク的位置は、展開角の変化につれて一様に変化(青色の矢印)

油水界面と油脂結晶のラメラ面の方向との関係

・TW80 emulsion

position	χ value (deg.)	$\Delta\chi$ (deg.)
A	80, 132, 260, 312	23.9, 12.5, 26.7, 17.7
B	45, 225	19.9, 24.0
C	116, 296	46.0, 43.7
D	140, 320	27.0, 30.0
E	100, 280	22.5, 42.1
F	10, 62, 124, 190, 242, 304	9.4, 8.8, 28.3, 3.8, 13.4, 31.5
G	24, 162, 204, 342	3.9, 25.2, 3.6, 43.4
H	56, 144, 236, 324	35.4, 32.3, 31.5, 33.3

- 方位角 χ には解析位置の変化に伴う一様な変化は見られない
- 方位角の半値幅 $\Delta\chi$ は大きい

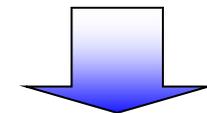


油脂結晶のラメラ面の方向は
油水界面から影響を受けない

・TW80+P-170 emulsion

position	χ value (deg.)	$\Delta\chi$ (deg.)
A	12, 140, 192, 320	12.2, 28.0, 12.0, 6.3
B	70, 250	11.2, 10.6
C	54, 90, 234, 270	22.4, 5.7, 25.8, 6.5
D	102, 146, 282, 326	23.9, 13.5, 32.5, 15.4
E	46, 176, 226, 356	9.3, 9.1, 12.1, 12.4
F	38, 58, 218, 238	11.6, 20.4, 12.7, 20.0
G	46, 226	14.4, 16.3
H	92, 144, 272, 324	8.2, 16.7, 15.8, 21.2

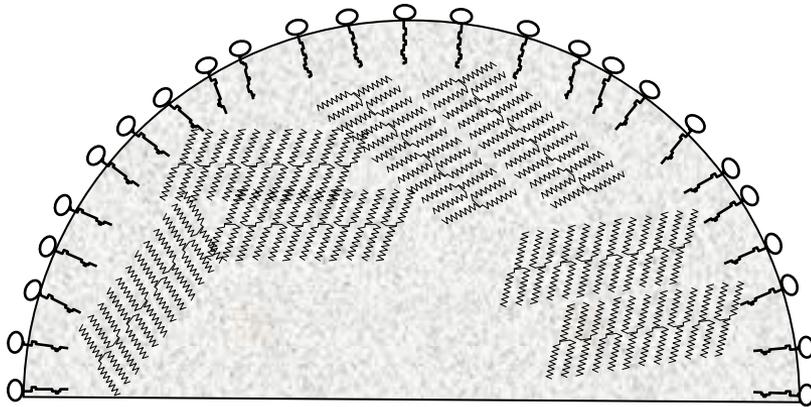
- 方位角 χ は解析位置の変化に伴い20-60° の範囲で一様に変化
- 方位角の半値幅 $\Delta\chi$ は比較的小さな変化



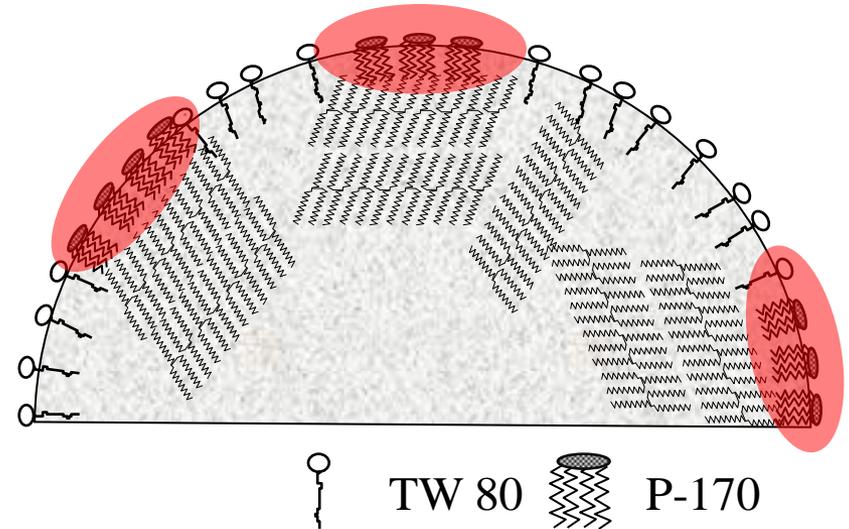
油脂結晶のラメラ面の方向は
油水界面から影響を受けている
(ラメラ面は油水界面に平行)

結論 -界面不均一核形成のモデル-

TW80 emulsion



TW80+P-170 emulsion
template



TW80 emulsion (脂肪酸鎖: 不飽和脂肪酸鎖)

- 油脂の結晶化: 油水界面でおよび油滴内部でランダムに結晶化
- 脂肪酸鎖は結晶化に影響しない

TW80+P-170 emulsion (脂肪酸鎖: 不飽和脂肪酸鎖および飽和脂肪酸鎖)

- 添加剤(P-170)による油水界面での**鑄型**形成
- 油脂の結晶化: 油水界面で鑄型に沿って結晶化(ラメラ面は界面に平行)

本講演のまとめ

放射光マイクロビームX線回折法を用いた食品エマルションの微細構造の研究について紹介を行った。

- (1) ファットスプレッド (W/Oエマルション)における粗大結晶の構造解明
- (2) コーヒークリーム (O/Wエマルション)における油滴中の油脂結晶化

→ いずれの場合も、偏光顕微鏡観察等により結晶化に関する間接的な証拠はあったが直接調べる術がなかった

→ マイクロビームX線回折法により、直接観察が可能となった