

# 時間分割 *in-situ* XRD測定法を利用した マーガリン製造工程において 冷却プロセス依存的に生じる 油脂結晶の相挙動の解明

ミヨシ油脂株式会社 食品油脂研究所

○仲西 賢剛 御器谷 友美 石黒 隆

公益財団法人高輝度光科学研究センター

佐藤 眞直

広島大学大学院 生物圏科学研究科

上野 聡

# 目次

序論 油脂とは  
飽和脂肪酸、部分水素添加油について

背景 OPO/POP 2成分系  
マーガリン製造工程

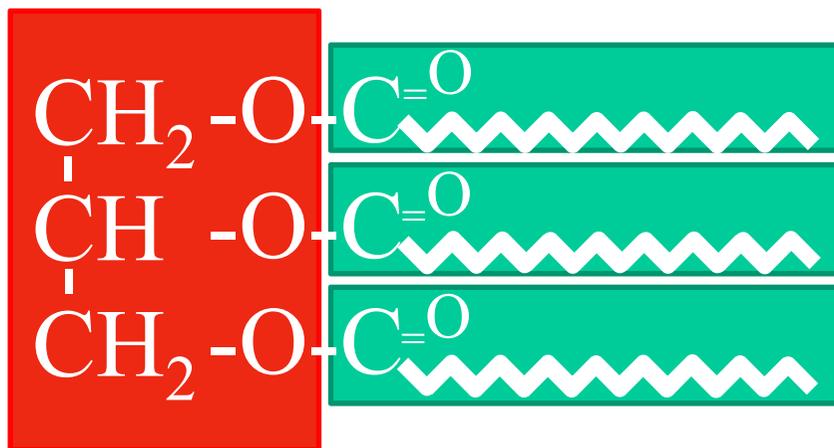
実験 事前実験 DSC冷却曲線  
※油脂結晶について  
実験1 A:徐冷実験  
B:急冷実験  
実験2 急冷後の加熱実験

結論

# 序論1

## 油脂とは

- 液体の油と、固体の脂の総称



グリセリン骨格  
+  
脂肪酸基 3つ

脂肪酸例)



## 序論2

# 飽和脂肪酸

(SFA: Saturated Fatty Acids)

- 心筋梗塞や糖尿病のリスクを高める可能性
- 油脂製品の保形性や可塑性のために必須

SFA含有量	
<食品の種類>	<g/100g>
有塩バター	50
ショートニング	34
ソフトマーガリン	22
鳥皮(もも肉)	16
カマンベールチーズ	15
豚肉(三枚肉)	13
ウィンナー	10

低減は困難

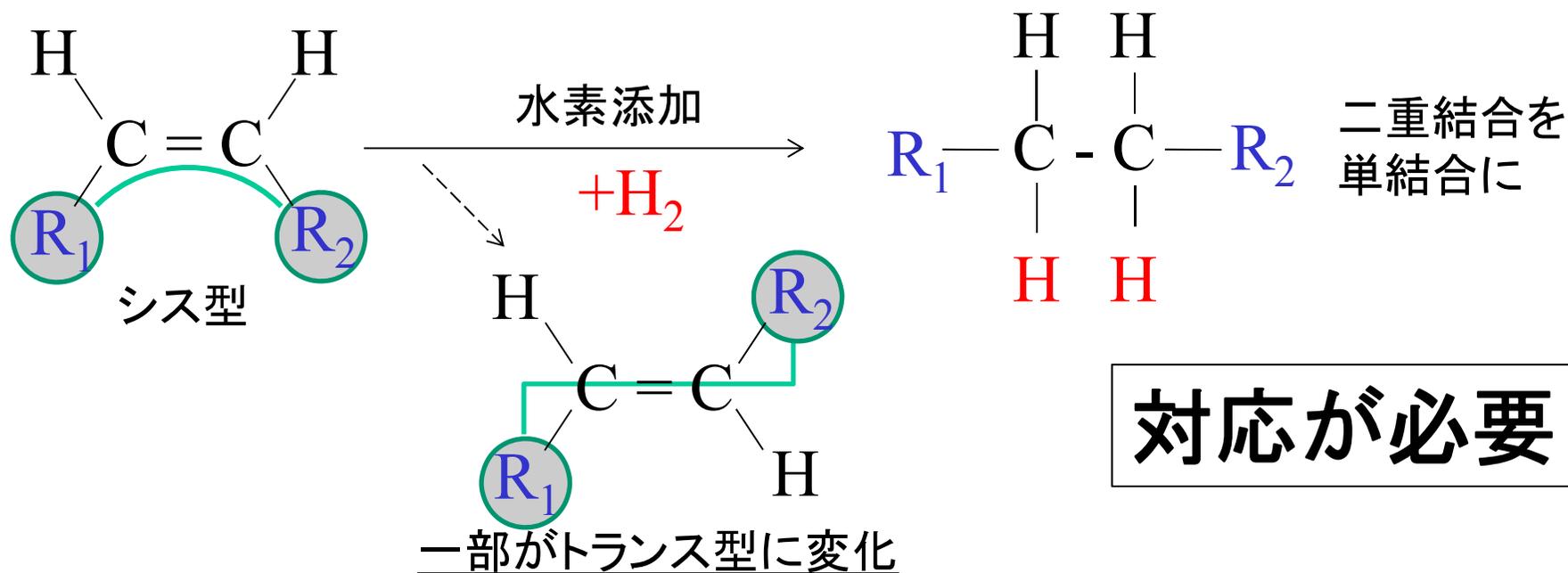
[ 香川芳子 “食品成分表 2014” ]

# 序論3

## 部分水素添加油脂

(PHO: Partially Hydrogenated oils)

- トランス脂肪酸を多く含む
- アメリカのFDAによりGRAS対象外に
- 冠動脈性心疾患のリスクが増加
- 油脂製品の食感や香り、酸化安定性に必要



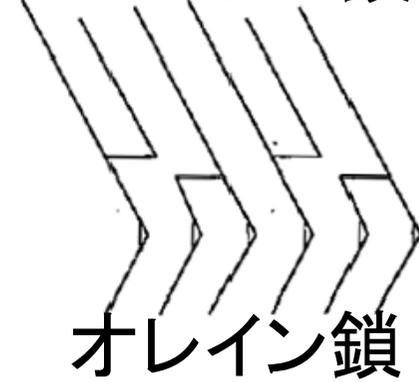
**対応が必要**

# 背景1

## OPO/POP 2成分系の 分子間化合物 (MC)

- 2鎖長 $\beta$ 型の結晶を形成
- OPO:POP=1:1の比率でMCを形成

パルミチン鎖



MC の形成モデル

適度な硬さ、多形安定性に優れる  
SFAやPHOの代替として期待

MCにより  
SFA,PHOの低減可能か?

[A. Minato et al.,  
*J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74, 10 (1997) 一部改変]

※OPO: 脂肪酸基にオレイン、パルミチン、オレイン酸が結合した油脂  
POP: 脂肪酸基にパルミチン、オレイン、パルミチン酸が結合した油脂

## 背景2

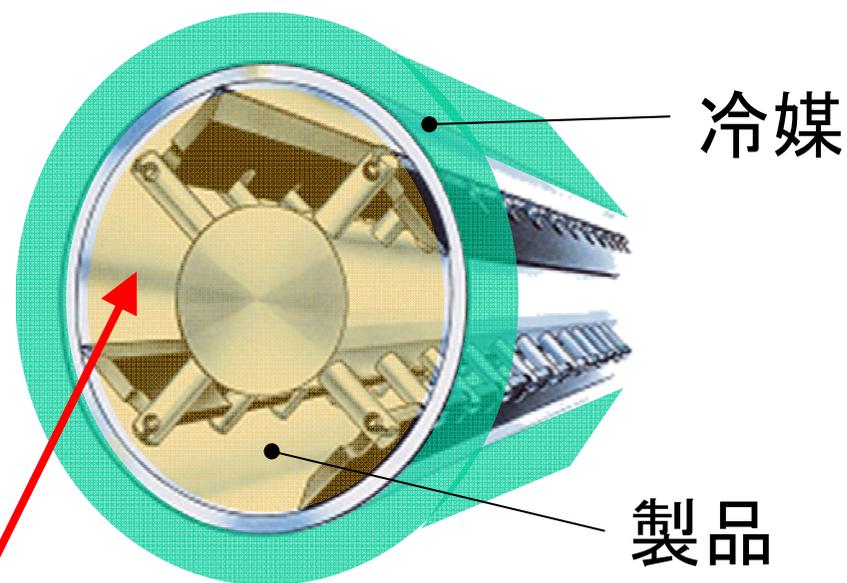
# マーガリンの製造法

乳化 → 殺菌 → 結晶化、練り → 充填



かき取り式熱交換器

[Modified from SPX Home Page, 08/2013]



2重構造の冷却管

[Modified from R-CAP Home Page, 08/2014]

**冷却速度：100 °C/min以上**

# 目的

<冷却速度>

これまでの研究 : 15 °C/min以下

工業的プロセス : 100 °C/min以上

未解明

徐冷条件下と急冷条件下での  
MC結晶化挙動、結晶多形を比較

# 試料

高純度トリグリセリド (純度 > 99 %)

OPO : 1,3-dioleoyl-2-palmitoyl-*sn*-glycerol

POP : 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol

(月島食品工業(株)製)



# 事前実験 (実験0)

## 示差走査熱量計 (DSC)

- DSC 8500 (PerkinElmer co., LTD)

### 冷却曲線測定 < DSC測定 >

温度範囲: 100 ~ -50 °C

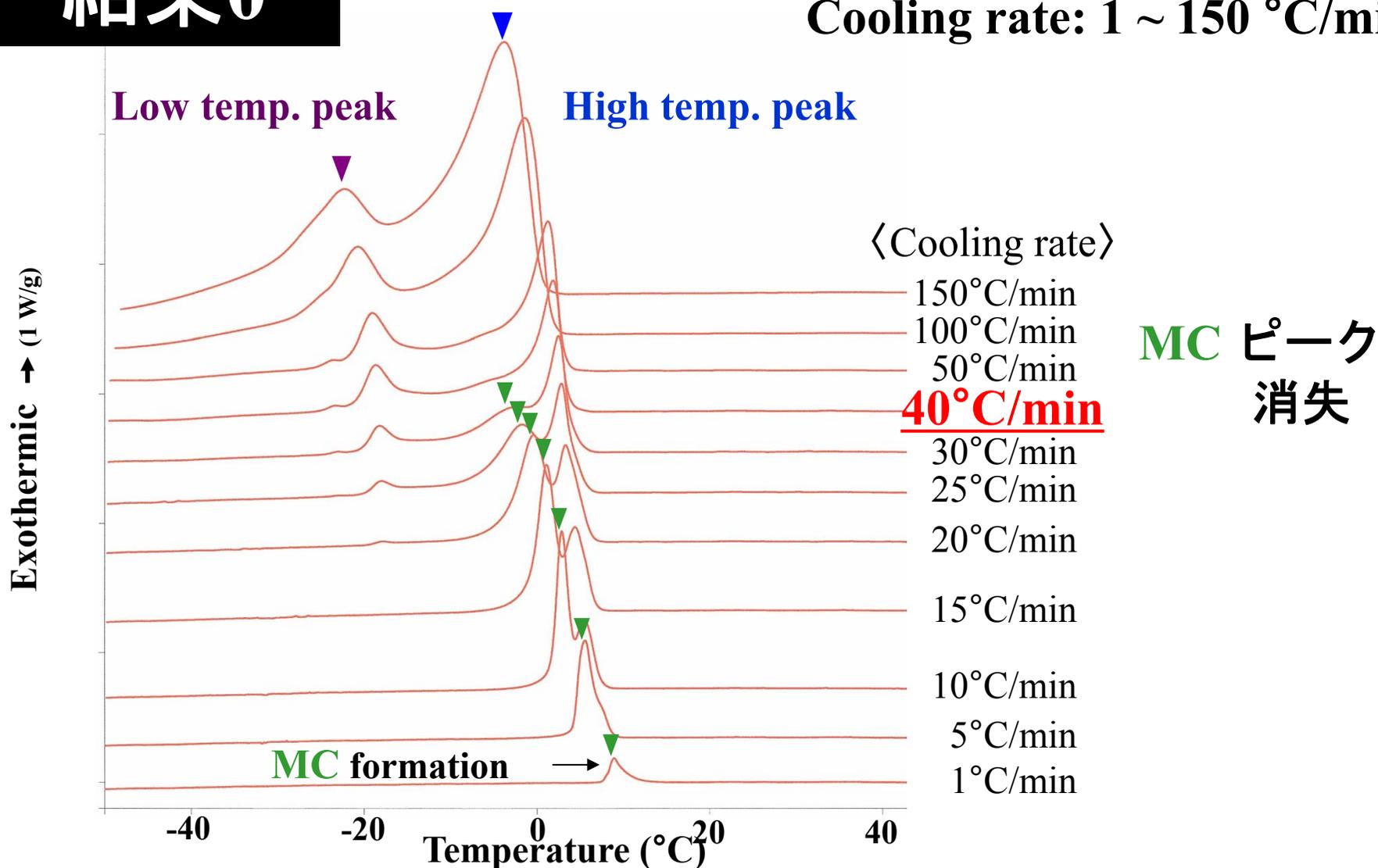
冷却速度: 1,5,10,15,20,25,  
30,40,50,100,150 °C/min

試料 : OPO:POP = 1:1 (w/w)



# 結果0

Cooling curve measurement with OPO:POP=1:1  
Cooling rate: 1 ~ 150 °C/min



徐冷条件: MC 形成

急冷条件: 2つの新しいピークを観察

# 本実験

事前実験より 徐冷条件: MC 形成  
急冷条件: 2つの新しいピークを観察

徐冷下、急冷下でどのような結晶多形が生じたのか?

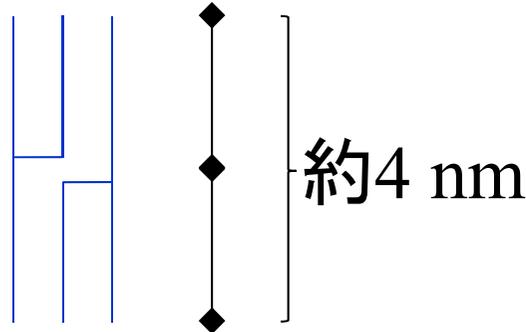
数秒で変化してしまう相変化をその場観察し  
徐冷時と急冷時の多形変化を比較

# 参考

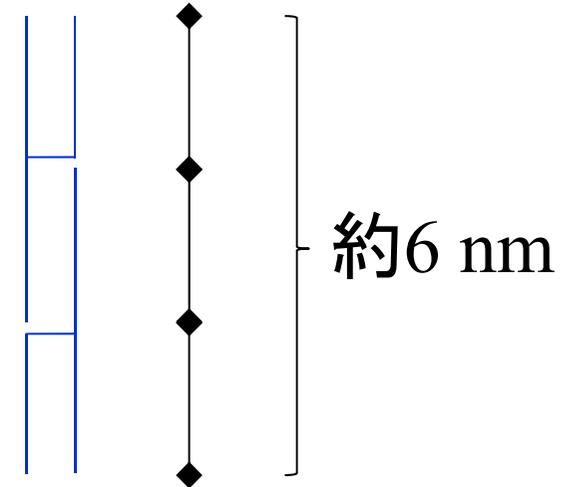
## 油脂結晶について

長面：鎖長構造

2鎖長



3鎖長



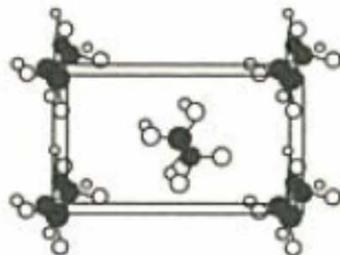
短面：副格子構造

六方晶  
(H)



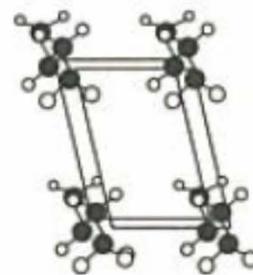
$\alpha$  型

斜方晶垂直( $O_{\perp}$ )



$\beta'$  型

三斜晶平行( $T_{\parallel}$ )



$\beta$  型

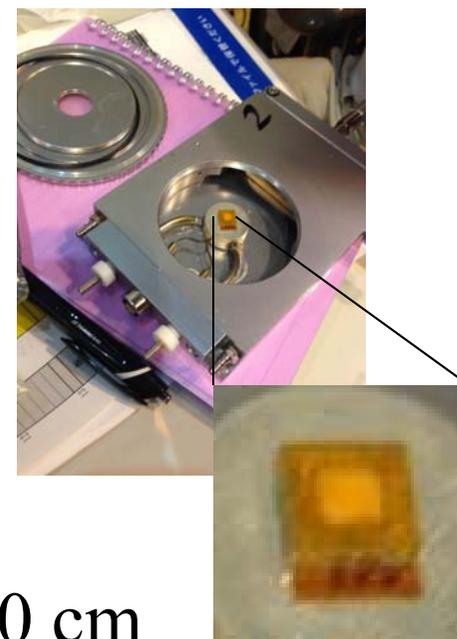
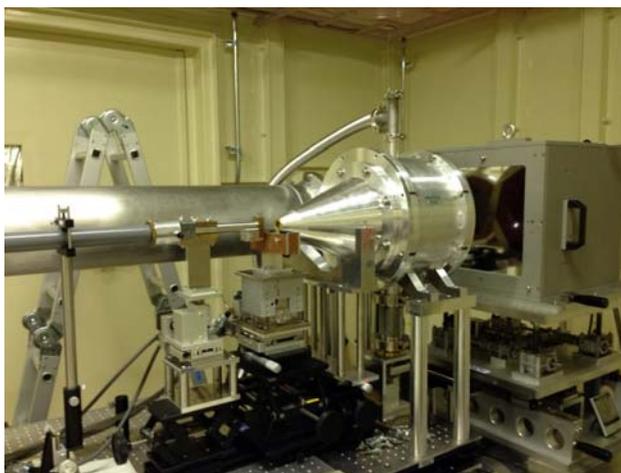
$\alpha$  型 : 約0.42 nm

$\beta'$  型 : 0.41, 0.38 nm等

$\beta$  型 : 0.46 nm等

# 実験装置

## ✓ BL19B2 SAXS/WAXS同時測定 (SR-TXRD)



- X線エネルギー: 24 keV
- カメラ長: 70 cm
- 検出器: PILATUS 2M
- 冷媒: N<sub>2</sub> liquid
- セル: 10 x 10 x 1 mm, Aluminum
- 測定時間: 3秒毎に1秒間

# 実験

✓ 時間分割X線回折測定 <SR-TXRD>

A. 徐冷条件下 (5 °C/min)

B. 急冷条件下 (40 °C/min)

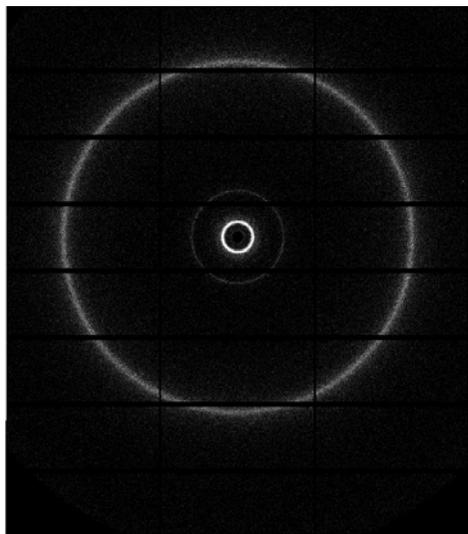
温度範囲: 100 ~ -50 °C

試料 : OPO, POP, OPO:POP=1:1 (w/w)

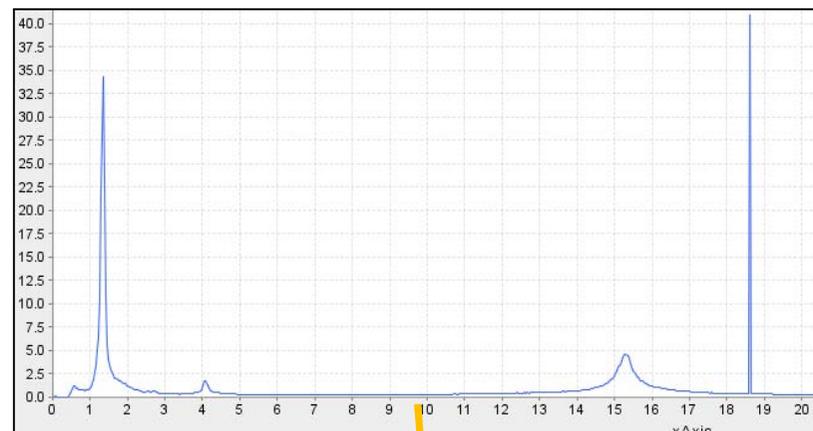
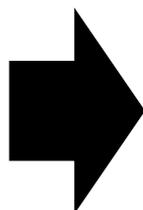
# 実験 解析

## 一次元化されたデータ例

### 得られたデータ例

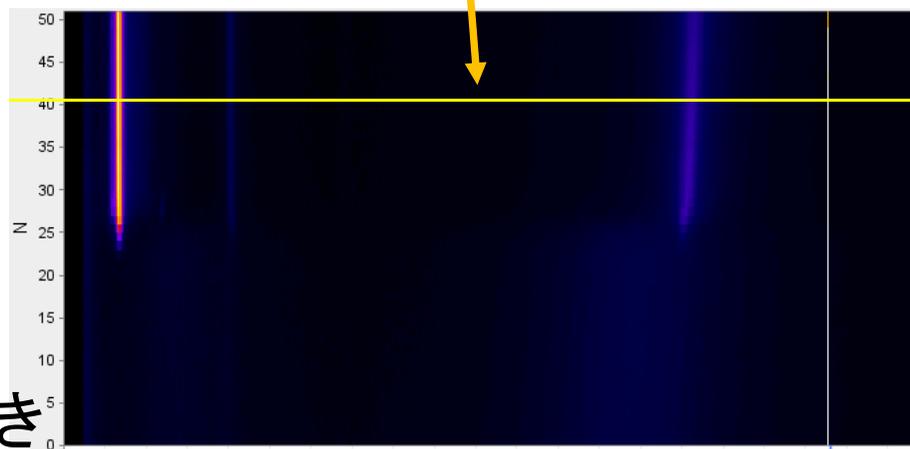


円周方向に平均化して  
一次元処理



X軸:  $q$  値 ( $\text{nm}^{-1}$ ) ( $q = 2\pi / d$ )  
Y軸: 平均化された強度 (Count)

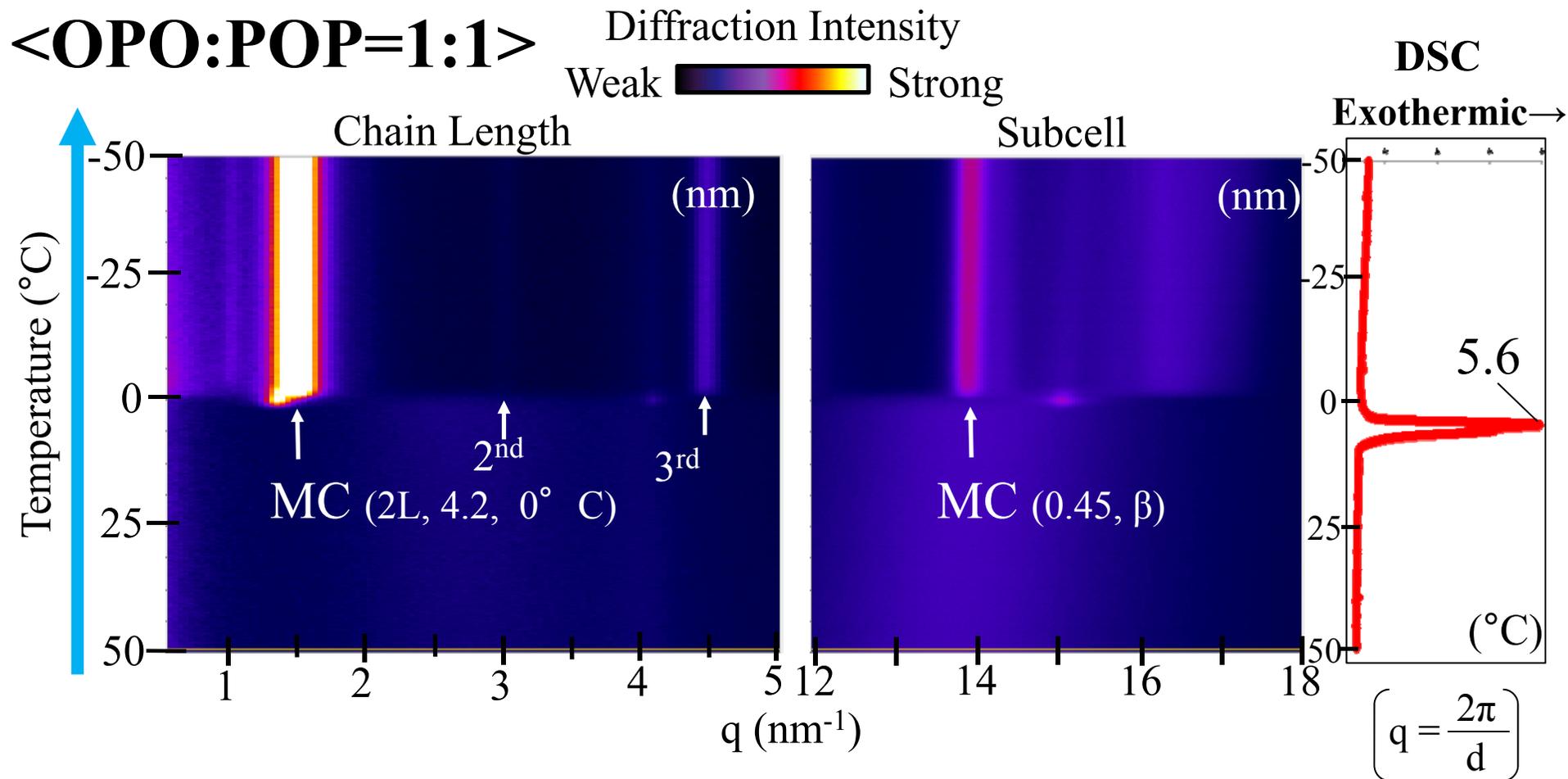
### 等高線プロット例



下から順に重ね書き

# 結果 1-A

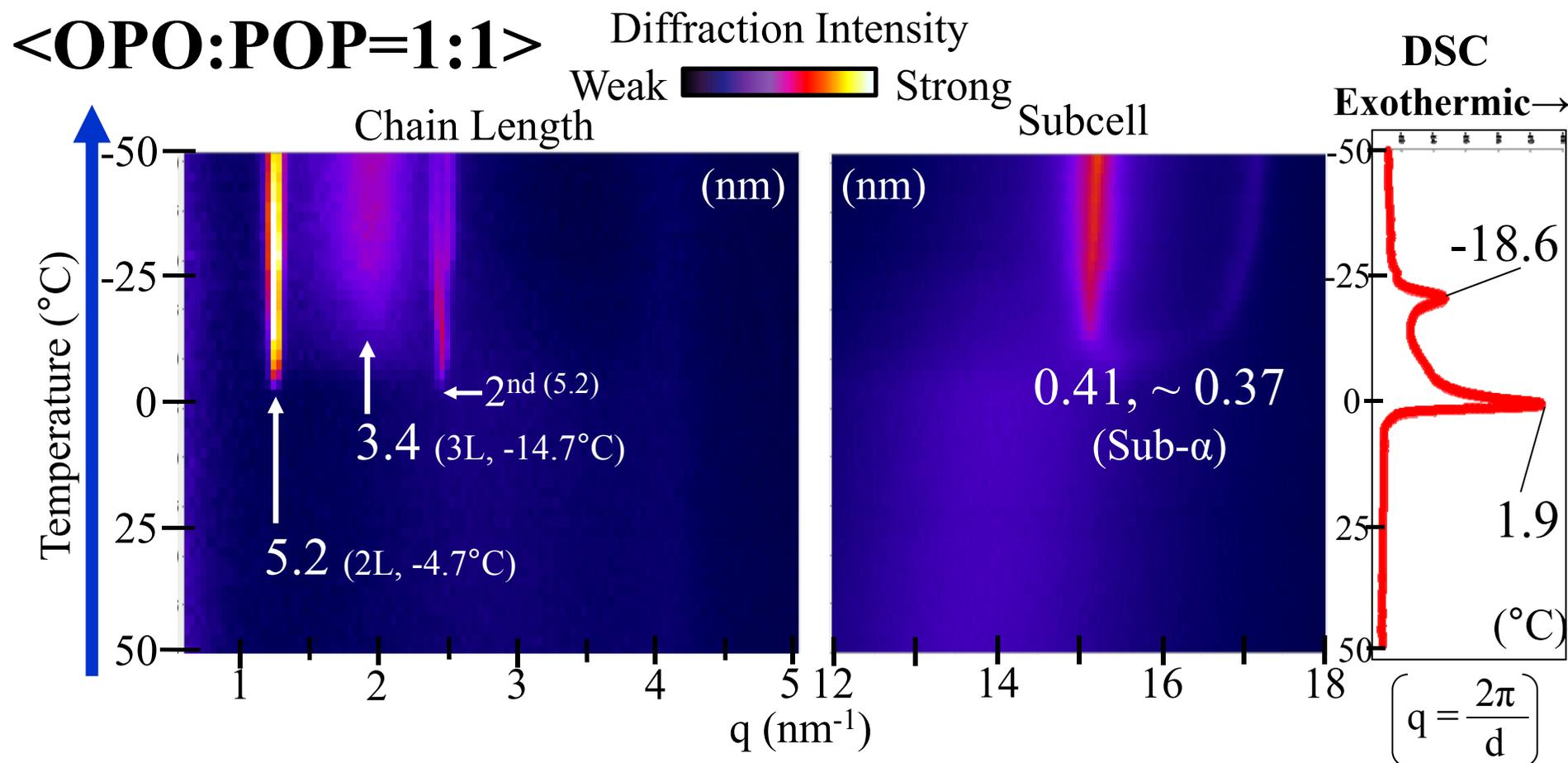
結晶多形解析 徐冷条件 (5 °C/min)



徐冷条件においてMC形成

# 結果 1-B

結晶多形解析 急冷条件(40 °C/min)



MC観察できず

OPOとPOPがそれぞれ単独で結晶化

# 要約

<OPO:POP=1:1>

➤ MCの結晶化は冷却速度に依存

徐冷条件下 (5 °C/min)

- MC形成

急冷条件下 (40 °C/min)

- MC観察できず
- OPOとPOPが別々に結晶化

## 実験 2

加熱によって安定な多形に転移することで  
MCが形成するのでは？

✓ 時間分割X線回折結晶構造解析

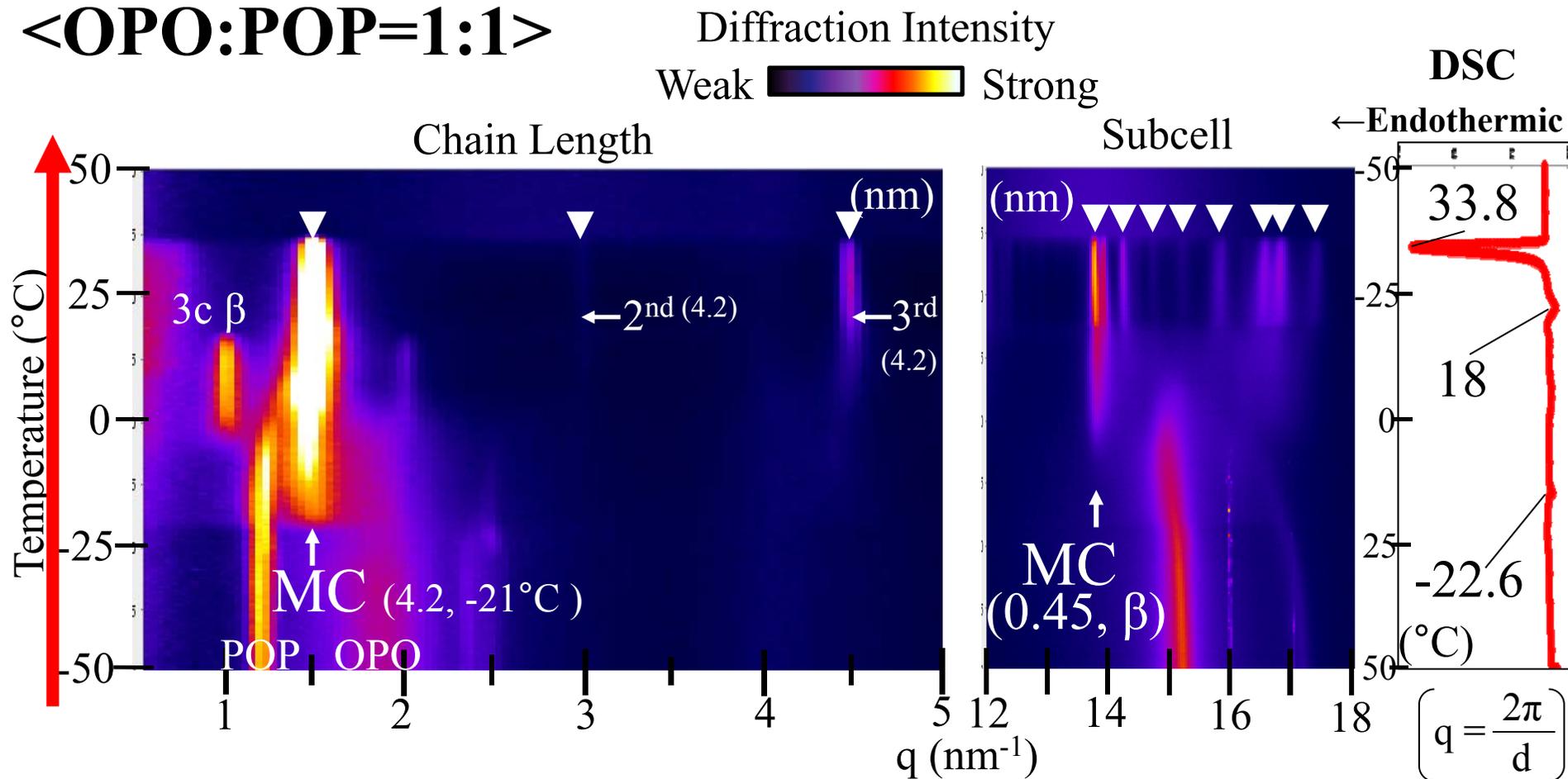
急冷後加熱条件 <SR-TXRD>

温度範囲 : -50 ~ 100 °C  
冷却加熱速度 : 40 °C/min 冷却後10 °C/min加熱  
試料 : OPO:POP=1:1 (w/w)

# 結果 2

## 結晶多形解析 急冷後加熱

<OPO:POP=1:1>



規則性の高いMCが形成

# 結論

## ➤ 徐冷条件下

- MCが形成

## ➤ 急冷条件下

- MC観察できず
- OPOとPOPが個々に結晶化

## ➤ 急冷後の加熱条件下

- 徐々にMCが形成され、  
最終的には規則性の高いMCが形成

MCの形成に必要な冷却速度や  
冷却後の加熱温度が明らかに

# 謝辞

(公財)高輝度光科学研究センター支援の  
産業新分野支援課題として、SPring-8の  
BL19B2で実施しました。「課題No.2014A1704」

本研究に、ご助力ご助言くださった、  
皆様に心より感謝申し上げます。

ご清聴ありがとうございました。

**End of presentation**