

食品油脂の構造と物性

広島大学大学院生物圏科学研究科 佐藤清隆 (kyosato@hiroshima-u.ac.jp)

1. はじめに-食品産業のトレンド

現代の激しい社会変動の中にあって、食品産業のトレンドは下記のように多岐にわたっており、それが食品産業における技術革新のバックグラウンドとなっている。

- ◆簡便さ:人々はますます多忙となり、便利な食事を求める
- ◆グローバル化:急速な技術移転と国際競争
- ◆健康志向:抗肥満・アンチエイジングなど
- ◆持続可能性:生産性を下げずに、省エネ・省資源・脱廃棄物をすすめる
- ◆純正志向:成分を表示し、純正さをブランドイメージとする
- ◆高齢化・少子化:「食を通じた健康」へ期待する
- ◆食料-環境-エネルギーが直結:4つのF (Food, Feed, Fiber, Fuel)が一体化する
- ◆食料戦略:バイオ燃料が引き金となり、高価格時代が到来する

食品を製造する側に立った場合、以上の諸問題をすべて同時に満たす食品の開発は不可能であり、いくつかのトレンドの組み合わせに焦点を当てることになる。その一例として、油脂の分野では表1に示すような社会的なニーズが広く認識されている。そのいくつかを概説すると、バランスのとれた飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸の摂取、ならびに不飽和脂肪酸ではDHAやEPAなどの ω -3型不飽和脂肪酸の摂取が推奨されている。また、融点の上昇、酸化安定性の向上、ならびにマーガリンなどにおける固体脂ネットワークの形成のために、植物油の部分水素添加による加工油脂が用いられてきたが、生成するトランス脂肪酸が循環器病の原因となるために、トランス酸を他の固体脂に代替する技術が焦点の課題となっている(トランス酸代替)。さらに、コレステロールの吸収と拮抗作用を示す植物ステロールの油脂への添加(コレステロール低下機能)や、体内脂肪として蓄積されにくい油脂の開発(構造脂質)など、次々と新しいトレンドとそれに合致した油脂製品が開発されている。このような背景には、近年において「油全体が健康の敵」と見なすのではなく、「良い油と悪い油を見分ける」という理解が進んだためと考えられる。

表1 油脂に対する社会的ニーズ

- | |
|-----------------------|
| (1) 健康・天然志向 |
| ◆バランスのとれた脂肪酸の摂取 |
| ◆高含有 ω -3脂肪酸 |
| ◆トランス酸含量の低下 → トランス酸代替 |
| ◆コレステロール低下機能 |
| ◆栄養機能性成分の付与 |
| ◆低脂肪化 |
| ◆天然材料へのシフト |
| (2) 油脂への高付加価値の付与 |
| ◆フレーバー油 |
| ◆吸収性向上(ナノテクノロジー) |
| ◆構造脂質 |

これらのニーズを満足させた食品を製造するためには、原料となる油脂素材の精製や分離・抽出や、生物学的・化学的な方法による脂肪酸組成の変調などの技術開発が必要である。それは、食品のもつ3つの主な機能、すなわち1次機能としての「エネルギー源」、2次機能としてのおいしさ、そして3次機能としての「健康の維持・増進」と調和させることが必要であるが、油脂の構造と物性は2次機能としての「おいしさ」と深く結びついている。

2. 食品の製造と物性制御

言うまでもなく、体に優れた機能性を示す有用物質が見出されたとしても、それが直ちに食品として製品化されるのではない。図1に示すような幅広い研究開発があつて、初めて製品化される。まず有用物質の発見と分離、栄養や体内動態の評価、つづいてよりすぐれた性質への改善や

精製などの研究が必要である。これらをいわば「上流」とすると、「下流」にあるのが「プロセッシング」であり、本稿の主題の「物性制御」はこの段階で重要となる。

多くの油脂食品は、多成分からなる原材料が高温で融解ないしは溶解状態で混合され、その後の冷却過程を経て製造される。食品の物理状態によって異なるが、ほとんどの油脂食品では溶解混合された状態から単純に冷却されるのではなく、冷却過程で攪拌やせん断力が加えられたり、冷却-昇温-再冷却が繰り返されたり、水や乳化剤を添加して攪拌操作などが行われる。

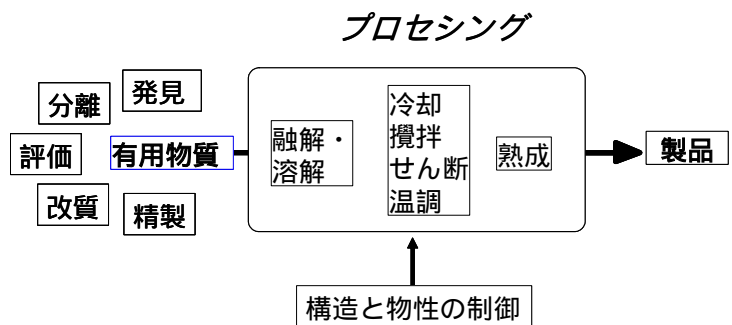


図1 油脂製品の製造の流れ

またそのような操作を経て生産された製品も、すぐに消費者の元へ届けられるのではなく、熟成のための保存期間を必要とする場合が多い。熟成には発酵などの生物学的熟成、フレーバー変化などの化学的熟成、およびテクスチャー変化などの物理学的熟成がある。融解・混合から熟成に至るまでのプロセッシング過程における物性制御の目的は、食品の物理的機能性の向上にあり、それは(1)有用物質の生体機能性の保持、(2)最終製品としての安定化、そして(3)使用時の機能性(おいしさ)の向上に大別される。

本稿では食品油脂における構造と物性と機能性の関係をさまざまな油脂食品について概観し、講演においては放射光X線回折を用いた最近の研究成果を紹介する。

3. 物理状態と機能性

食品における使用時の機能性は『おいしさ』に代表される。『おいしさ』は食品の特性だけでなく、心理的・生理的・社会的要因などの総合的なバランスで決まる。しかしなんと言ってもその出発点は食品の化学的物理的特性であり、それは図2にまとめられる。このうち、本稿の主題となる物理的特性は「組織(テクスチャー)」と「外観」に大別されるが、ここでは「組織」をさらに「状態」と「構造」に分けて考える。それぞれの性質は食品素材の構造的性質によって左右され、さらにその構造的性質は、分子レベルのミクロ構造と集合体レベルのマクロ構造に階層化される。前者は食品構成成分の分子量、化学結合、異性体、結晶・液晶多形などであり、後者は溶媒を含む成分間の相互作用によって生じた液晶、結晶、ミセル、ベシクルなどの分子集合体の配向や集合様式に該当する。

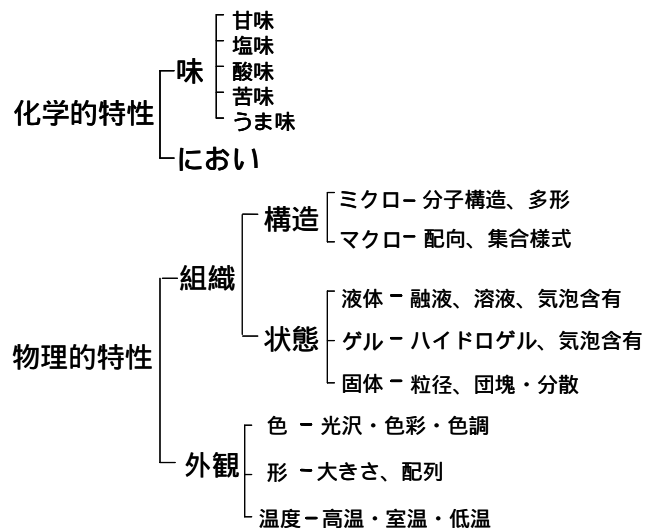


図2 食品の化学的物理的特性


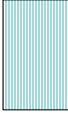
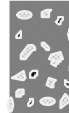

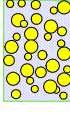
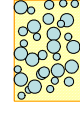
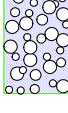
| | 液体 | 液晶 | 固体 | ゲル | エマルション | | ホイップ |
|----|---|---|---|---|--|---|---|
| | | | | | O/W | W/O | |
| 状態 |  |  |  |  |  |  |  |
| 物性 | 透明度・色・粘度 | 配向性・粘度 | 融解・凝固 内部組織 | 保形性 内部組織 | 分散性 包含性 | 分散性 内部組織 | 分散性 保形性 |
| 例 | ドリンク | クリーム | チョコ | ゼリー | 牛乳 | バター | アイス クリーム |

図3 油脂の物理状態と物性

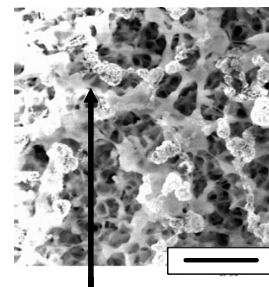
図3に、さまざまな方法で形成される液体、液晶、固体、ゲル、エマルション、ホイップなどの物理的状态にある食品とその特性を整理する。この中で、放射光 X 線回折を用いて解明される分子集合体からなる状態は、液晶、固体、ゲル、エマルション、ホイップである。

油脂を含む液晶状態には、水と油脂と乳化剤からなるリオトロピック液晶やマイクロエマルションがある。固体状態は液体を冷却・乾燥・加圧して得られるが、代表的な固体状食品はチョコレート、キャラメル、タブレット菓子(錠菓)などである。固体状態には、結晶とアモルファス(ガラス)があるが、たとえば砂糖菓子の場合、結晶粒子を用いた粒状性の食感やガラス状態を用いたソフトな食感を変調できる。また、結晶状態の場合では結晶粒子の形態やサイズ、凝集性・配向性が食品の口中での滑らかさや舌触りに関係している。さらに、結晶の融点や融解速度はシャープな口融けや清涼感につながっている。たとえば、チョコレートやマーガリンにおいては、結晶性油脂の融点や微細構造がそれに該当する。

ゲル状態とは、少量の固体状成分が多量の液状成分を吸収して一定限度の容積まで膨潤した、固体と液体の中間に位置する状態である。ゲルは小さい応力下では弾性を示し、大きな応力下では流動性を示すので、ゲルにおいては保形性やテクスチャーが重要な特性である。液体が水(あるいは水溶液)の場合をハイドロゲル、液体油の場合をオレガノゲルという。豆腐やゼリーなどのハイドロゲルが食品ゲルとしてはもっとも汎用されているが、最近、離型油や防水膜、さらには液状ショートニングなどへ利用するためにオレガノゲルが注目されている。

エマルションは相互に溶解しあわない液体(ほとんどが水と油)が、界面活性物質の乳化作用によって分散したものであり、食品でもっとも多く存在する物理的状态である。水と油のどちらが分散相(あるいは連続相)となるかによって、水中油(oil-in-water, O/W)型と油中水(W/O)型に分かれる。それぞれの代表が牛乳(O/W型)やバター(W/O型)である。いずれの場合も、分散相の体積分率や分散粒子の大きさとその分布が、エマルションの分散性とテクスチャー、ならびに分散相に溶解させた味覚物質の包含性に影響を与え、おいしさにも影響する。なおエマルションの物性の中で、液体から固体への転移(すなわち結晶化)は、重要な問題である。正常なエマルション状態では連続相も分散相も液状であ

マーガリン



油脂結晶ネットワーク

図4 マーガリンの構造
(スケールバーは20 μm)

るが、通常は低温で油相や水相の結晶化が起こればエマルションの分散性が低下する。たとえば、マヨネーズなどでは水や油の結晶化が乳化破壊の原因となるので、それを防御しなければならな

い。一方ホイップクリームやアイスクリームでは、後述するように、気泡表面を結晶性の油脂微粒子で包含するために、エマルションの結晶化が不可欠である。

図4には、マーガリンの中の油脂の状態を示す。マーガリンはW/O型エマルションで、水滴や液体油を半固体の油脂が取り囲み、油脂結晶のネットワークがマーガリンの可塑性を決めている。ファットスプレッドは水相がマーガリンに比べて増加しているが依然としてW/O型エマルションであり、バターもW/O型エマルションである。このようなW/O型エマルション型の食品における油脂の役割は、脂溶性物質の可溶化、水滴の包含および融解温度の調整である。一方、チョコレートでは、連続相のココアバターは室温において80~90%が結晶で、液状部分は10~20%である。チョコレートが室温ではパリッとわれ、口中では速やかに融解するのは、そのようなココアバターの性質のためである(図5)。これに対しバター(乳脂)の場合には、融解挙動がシャープにならないだけでなく、低温(冷蔵温度)においては固くなりすぎて、展延性に欠けるという欠点がある。

W/O型あるいはO/W型のエマルション構造は、口の中で生じるおいしさの時間変化に反映している。たとえばバターやマーガリンにおいては、水溶性のフレーバーや塩分は連続相である半固体脂に封じ込まれているが、脂溶性のフレーバー成分などは連続相に溶解している。したがって、食した直後の味は連続相である油相に含まれる成分で支配される。しかし、その直後に口中で油脂結晶が融解し、咀嚼によって機械的にW/O型エマルション構造が壊され、また唾液が多くなるにつれて、W/O型エマルションからO/W型エマルションに転相が起こり、その結果として水溶性の成分の味覚が顕在化する。

アイスクリームやホイップクリームのように、水の微細結晶や水相の内部に気泡を含む状態も、食品として重要な物理状態である。たとえばホイップクリームにおいて、製造・貯蔵・運搬過程ではO/W型エマルションで安定化させておいて、最終段階でO/W型エマルションを破壊して(解乳化)気泡を抱き込ませる(起泡化)。技術的には、製造・貯蔵・運搬過程のように温度がゆらぐ条件でエマルションを安定化させることと、起泡時に速やかなエマルションを破壊し起泡することを両立させなければならない。また起泡後も、長期間にわたって表面の艶、良い味、ならびに硬さ(保形性)を保たなければならない。気泡の安定化は、乳化剤や蛋白質だけではなく、気泡の周りに吸着した脂肪球や油脂結晶粒子が、水相(連続相)内の気泡の表面に吸着することによって補強されている。牛乳を使ったフレッシュクリームでは乳脂肪球、植物性油脂を使った場合には、添加した固体脂がそのような吸着層を形成している。

アイスクリームは、多量の糖分を含む過冷却水の中に氷晶、ラクトース結晶、および気泡が分散している(図6)。アイスクリームのおいしさを支える重要な物性は、外観、粘調度(口当たり)、フレーバーの放出および冷感性であり、それは過冷却水の中に分散した全体積の約30%を占める氷晶と約50%を占める気泡により生じる。特に氷晶と気泡の大きさが問題で、約50μm以下の大きさのものが望まれる。それ以上

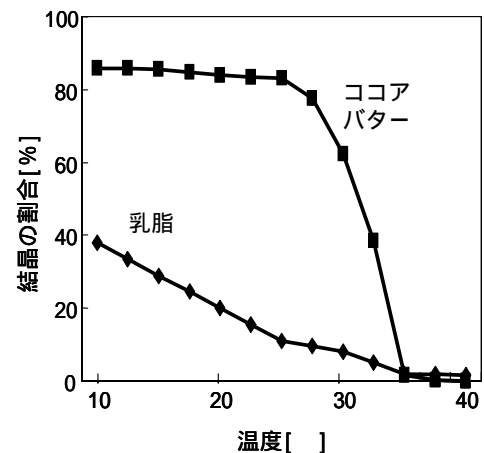


図5 食用固形油脂の結晶量の温度変化

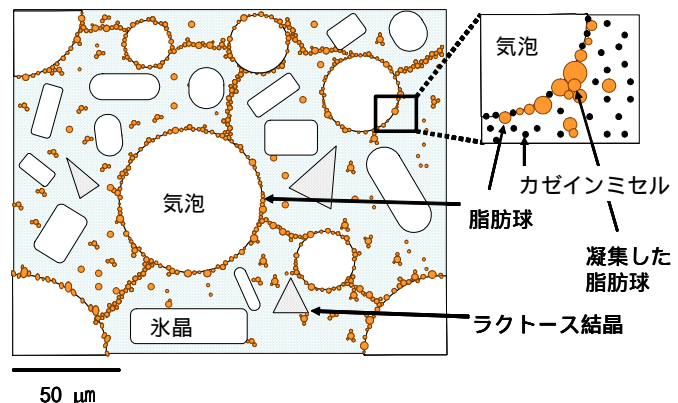


図6 アイスクリームの構造モデル

に大きくなると、氷晶の場合はざらつき感が生まれ、気泡が大きすぎると舌触りが悪くなる。微小な気泡の役割は、アイスクリームの軽量化と口中での変形しやすさ、柔らかな粘調度、冷凍感の緩和である。特に口中で氷晶が溶けたあとでも、アイスクリームがすぐにつぶれなくて柔らかな感触を生むのは、気泡が乳たんぱく質と脂肪球により安定に分散して、口中でしばらく形を保っているためである。この脂肪球は、それぞれの粒子が単独で気泡の周りに吸着しているのでは気泡を安定化できないので、凝集化させる必要がある。

4. 熟成と物理的状态

油脂食品の製造における最後の重要な物性制御が、熟成である。多成分の食品素材を高温で混合し溶解した後に、冷却や乾燥によって製造した直後の食品の状態は、熱力学的に考えると準安定である。熟成後には製品は「完成」するが、熱力学的な安定性という観点からみると、熟成後においても依然として準安定状態である。すなわち、多成分の素材が個々の成分に分離し、それぞれの成分が与えられた温度・圧力のもと

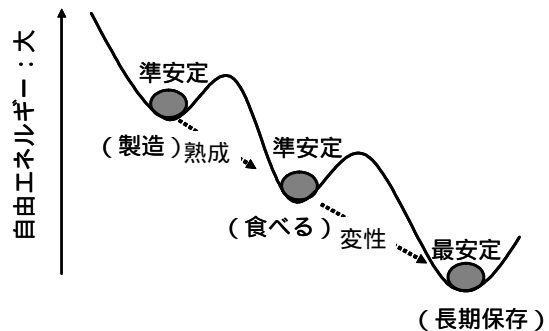


図7 食品の物理的熟成の考え方

で最も安定な構造になった時が最安定状態であるが、それでは食品としての機能性は失われる。したがって、多くの食品は、食べている「完成状態」でも依然として準安定状態なのである(図7)。

たとえば、結晶性食品であるチョコレートは、固体脂に水溶性と脂溶性の微粒子が分散したサスペンション状態であるだけでなく、固体脂は準安定な結晶構造でなければ、チョコレートの美味しさを決める分散性や融解特性が発揮されない。ゲルも少量の固体成分が液体を包含して膨潤した準安定状態であり、エマルションは界面活性物質によって水と油が分散し、ホイップ状態も気泡が連続相に分散した準安定状態である。したがって物理的熟成とは、製造直後のエネルギーの高い準安定状態から次にエネルギーの低い準安定状態への転移を促進することに他ならない。これに対して最安定状態への移行は物理的変性となり、おいしさの減退につながり、製品の価値を著しく損なう。複雑系としての食品の構造と物性の制御の難しさは、このように微妙な準安定状態の間の転移の制御に起因するといえよう。

5. 放射光 X 線回折の有用性

言うまでもなく、放射光 X 線回折の利点は、X 線源の輝度が高いこと、幅広い波長を持つこと、高い指向性を有することに代表される。前節で概観したさまざまな物理状態における油脂食品の構造と物性とそのダイナミカルな状態変化を解明するために、放射光 X 線回折の特性が発揮される。とりわけ食品油脂の構造と物性の解明にとっては、(1) 水を含む系での測定、(2) ダイナミックな解析(秒単位)、(3) 微量の結晶を感知、(4) 外部場(せん弾力、圧力、電場、超音波など)におけるその場観察、(5) 微細な局所解析などが利点となっている。

したがって放射光 X 線回折法は、現在、油脂物性の最先端の研究に不可欠な手段として国内外で活発に利用されている。本講演では、さまざまな油脂食品とそのモデル系について、放射光 X 線回折法を用いて基礎的および応用的な観点から行われた最近の研究例を紹介する。

<参考文献>

1. 西成勝好編、食品ハイドロコロイドの開発と応用、シーエムシー、(2007)、pp. 89-111.
2. 上野聡、化学と生物、45 (2007) 550.