

食品産業の世界的なトレンド

- ◆**簡便さ**:人々はますます多忙となり、便利な食事を求める
- ◆**グローバルゼーション**: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

- ◆すべてのトレンドに同時に対応することは不可能
- ◆「食」への強い期待にこたえる技術の開発が必要

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

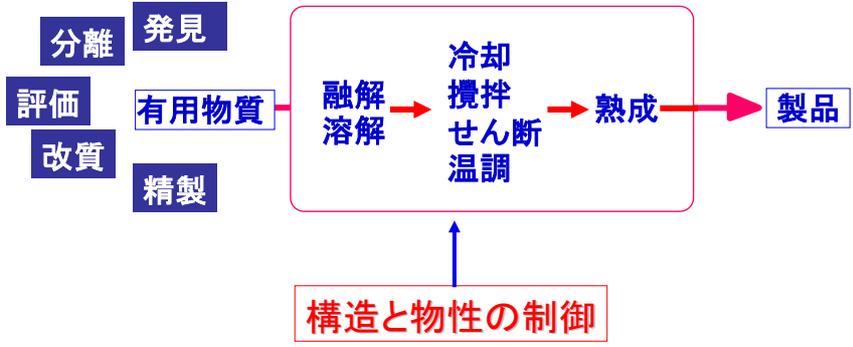
(2)油脂への高付加価値の付与

- ◆フレーバー油
- ◆吸収性向上(ナノテクノロジー)
- ◆構造脂質

2

油脂製品の製造の流れ

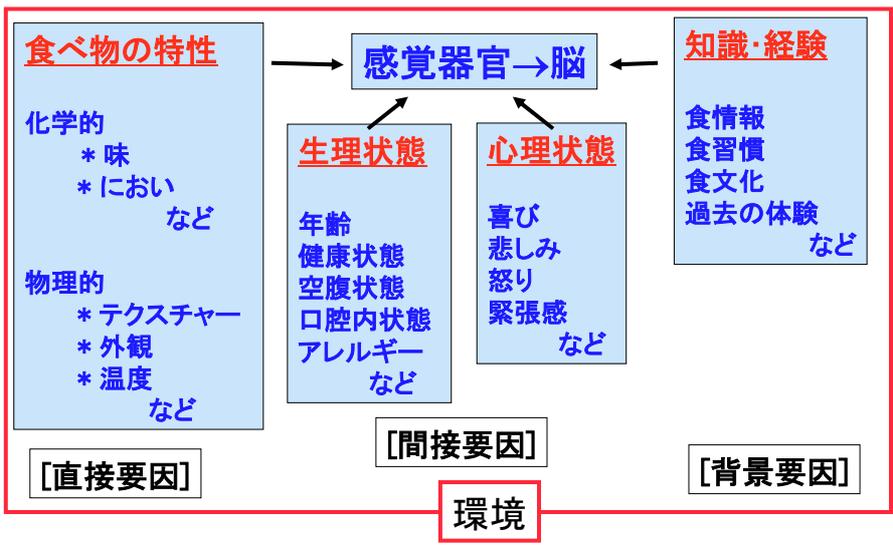
プロセッシング



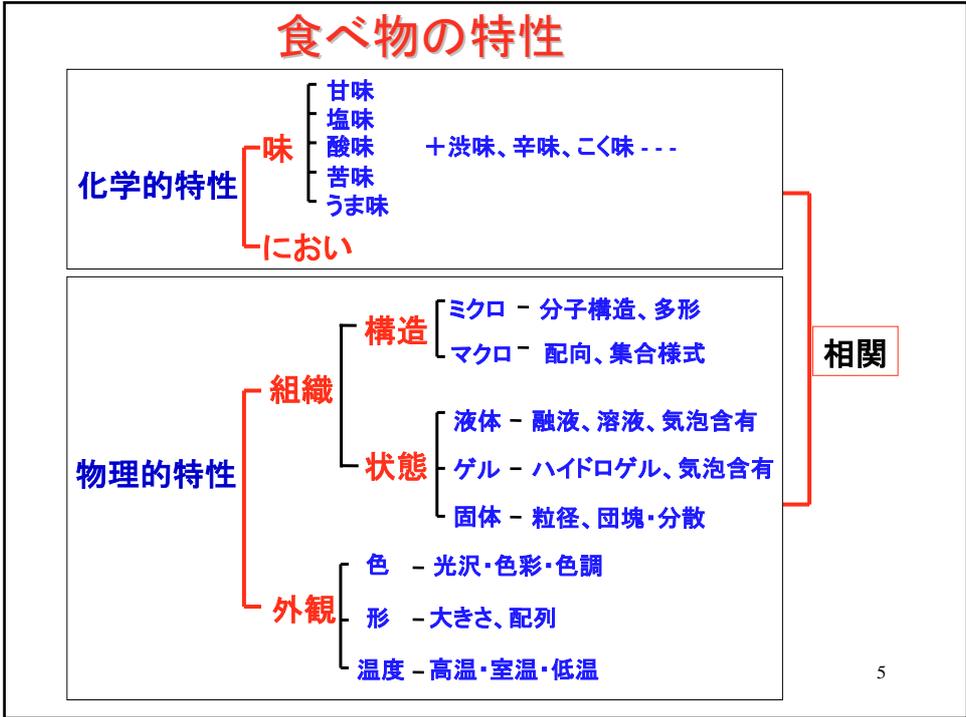
- ◆成分の生体機能性の保持
- ◆最終製品として安定化
- ◆使用時の機能性の向上（おいしさ）

3

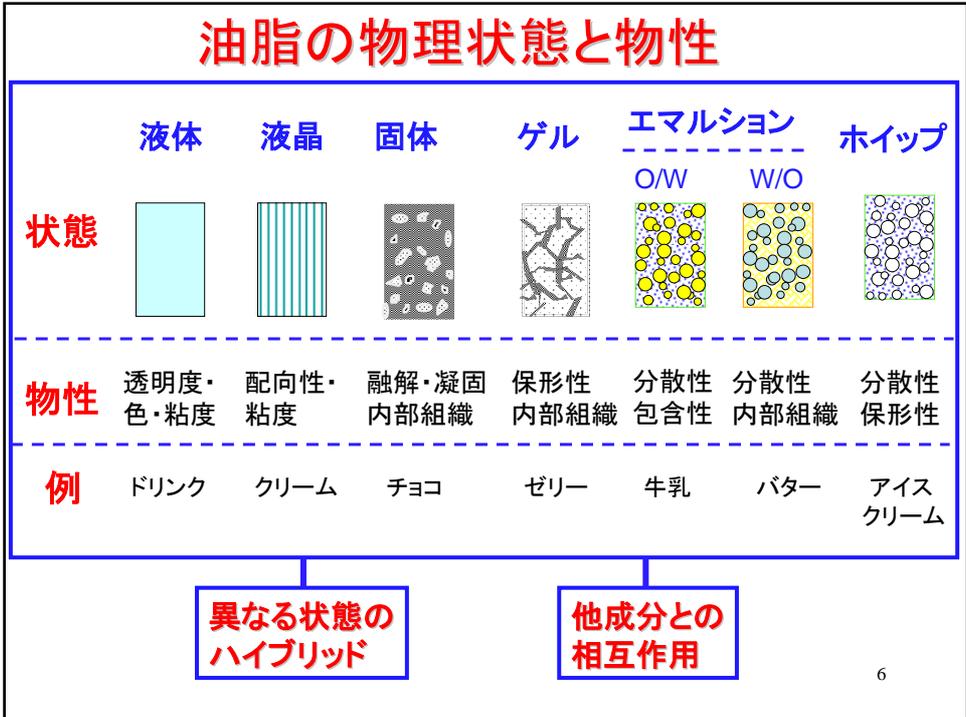
おいしさの判定



4



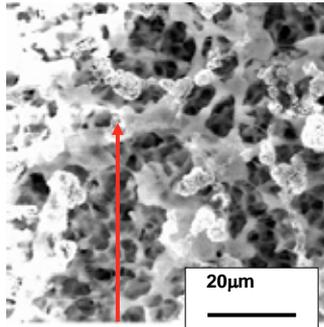
5



食品のおいしさに及ぼす油脂の役割

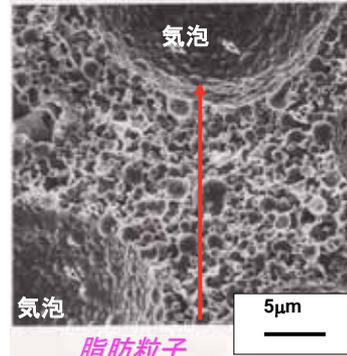
- * 脂溶性物質の可溶化
- * 凝固・融解・展延性
- * 液油・水滴の包含
- * 気泡の安定化

マーガリン



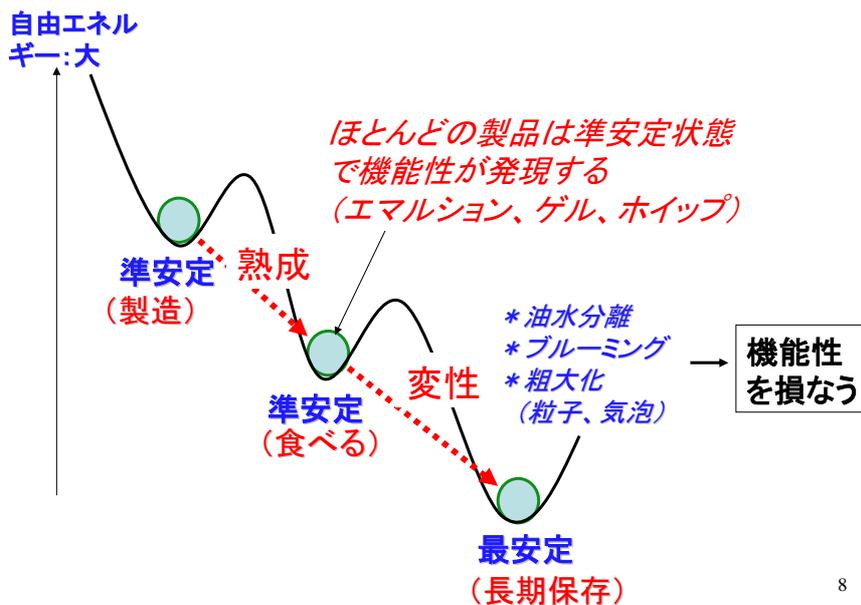
結晶ネットワーク

ホイップクリーム



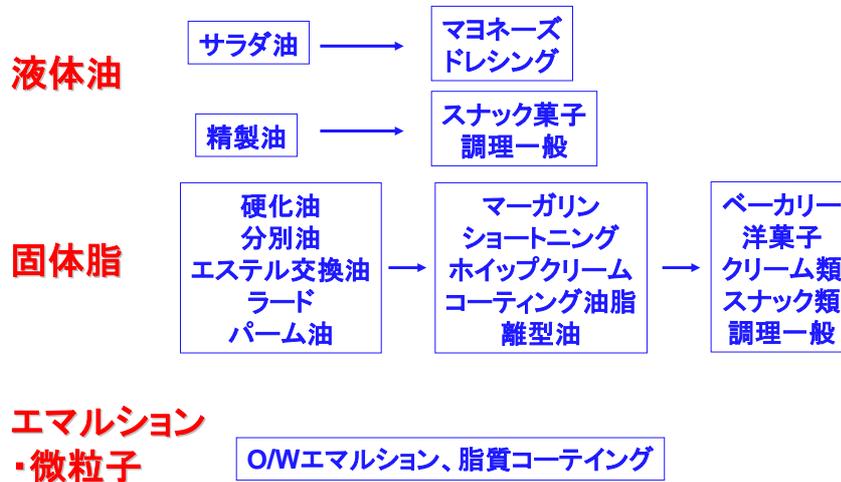
脂肪粒子

油脂食品の物理的状態と熟成



8

油脂を含む食品の製造フローチャート

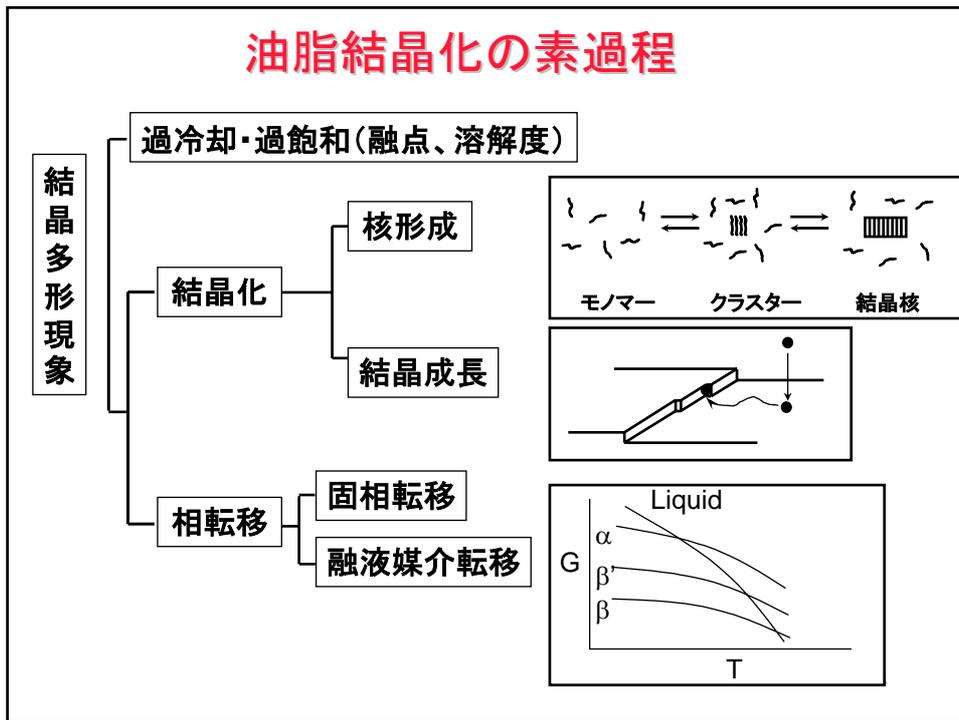


9

固体脂における結晶ネットワークの形成

時間	物理現象	サイズ	プロセス
≦ 秒	過冷却・過飽和液体	< ~5 nm	
	↓		↑
≦ 分	核形成	~50 nm	冷却
	↓		↓
≦ 時間	結晶成長	200 nm ~ 1 μm	
	↓		
≦ 日	再結晶化	1 μm ~ 20 μm	熟成
	↓		
≦ 月	相分離・粗大化	20 μm ~ 100 μm	変性

油脂結晶化の素過程



放射光X線回折の固体油脂への応用

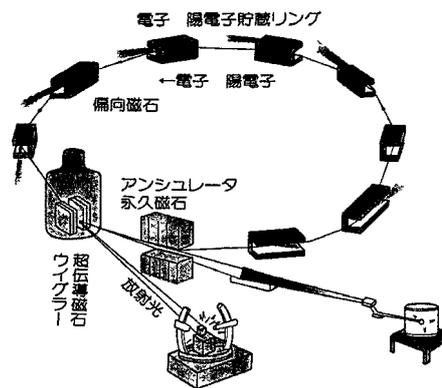
(1) 結晶化のその場観察

- * 複雑な多形現象
- * 外部刺激下のその場観察
 - 温度変化
 - せん断力
 - 超音波など

(2) エマルション中で水の存在を気にせずに測定可能

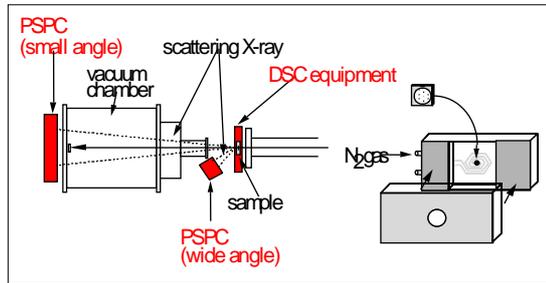
(3) マイクロビームの利用

放射光の発生原理

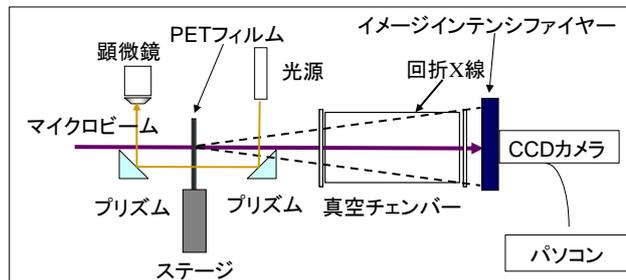


偏向磁石や挿入型光源(ウィグラーやアンシユレータ)から放射光を取り出して 実験を行なう

放射光X線回折(小角-広角)-DSC同時測定法



放射光マイクロビームX線回折(小角)測定法

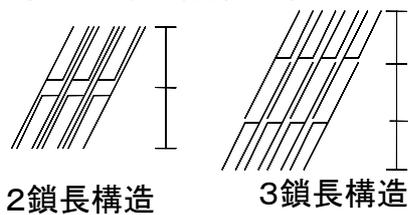


13

小角・広角散乱同時測定の必要性

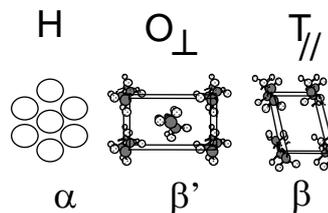
鎖長構造

1ラメラを形成するのに
要する脂肪酸鎖の数



副格子構造

炭化水素鎖の横方向のパッキング

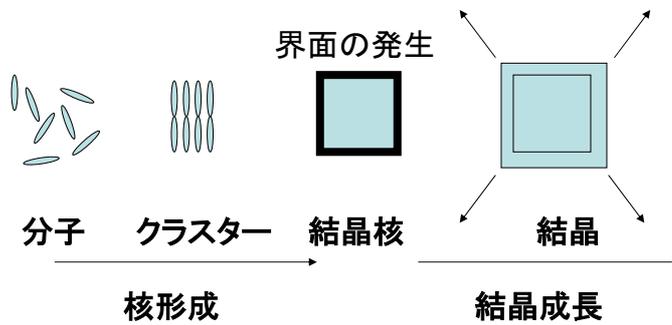


X線回折: 小角領域 広角領域

小角・広角領域の回折パターンが同時に得られる=多形の同定

14

結晶化過程:核形成と成長



結晶核形成速度の調節

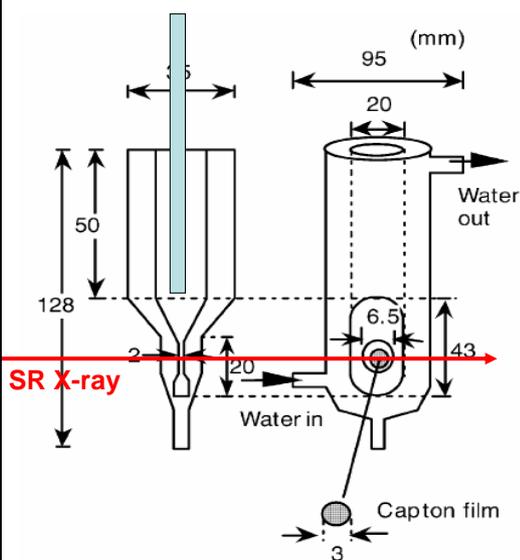
せん断力
 テンプレート
 シーディング
 超音波
 電場・磁場
 高圧力

15

油脂結晶化に及ぼす超音波効果

超音波発振子

S. Ueno et al., J. Phys. Chem.B, (2003)



油脂:
 トリ라우リン (LLL)
 トリパルミチン (PPP)

	LLL		PPP	
融点(°C)	β'	β	β'	β
	35.0	46.5	56.6	66.4

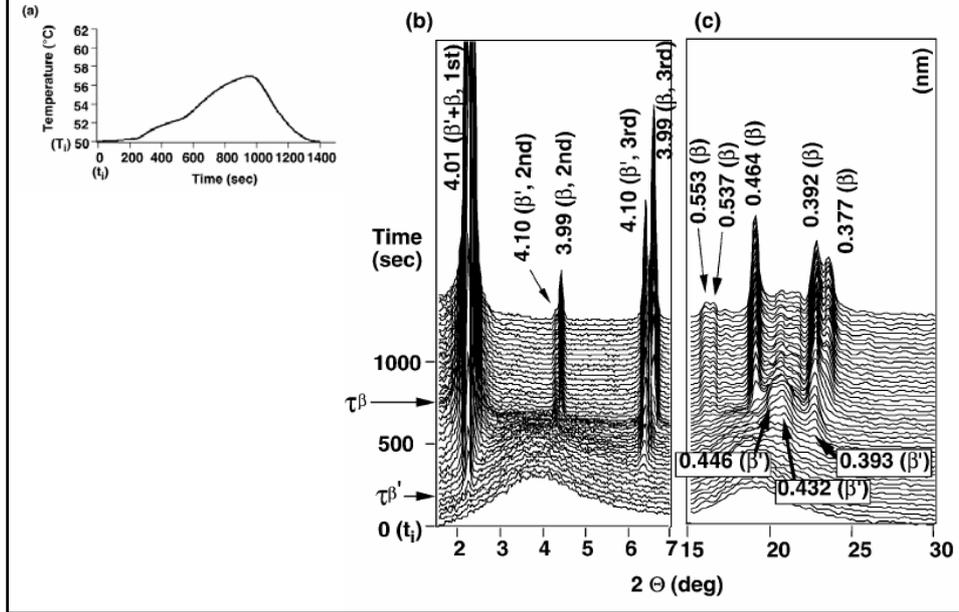
超音波照射 (20 KHz, 100 W)

照射温度(過冷却)
 照射時間 2 sec

英国: Daresbury Lab. 8.2 station
 $\lambda=0.154$ nm,
 小角-広角同時測定

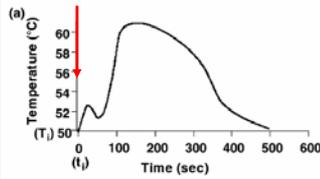
16

PPPの結晶化 (超音波照射なし)



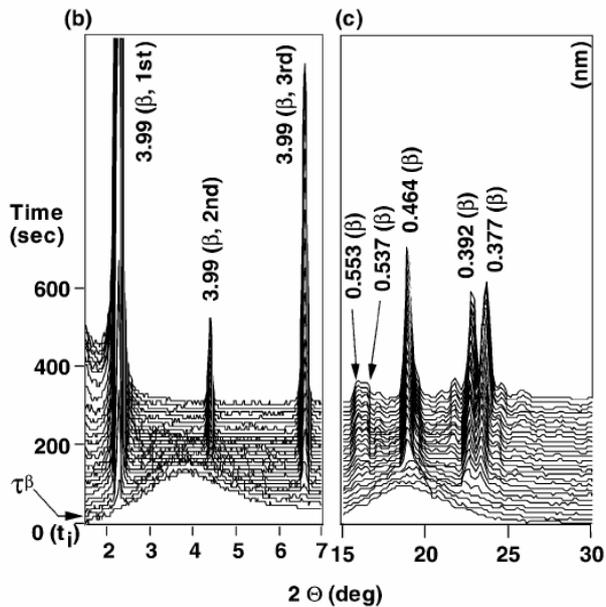
PPPの結晶化 (超音波照射あり)

超音波照射



照射効果のまとめ

- (1) 結晶化時間の短縮
- (2) 核形成速度の上昇
- (3) 安定多形(β)の優先核形成
- (4) 最適の照射時間
長すぎると効果が低減



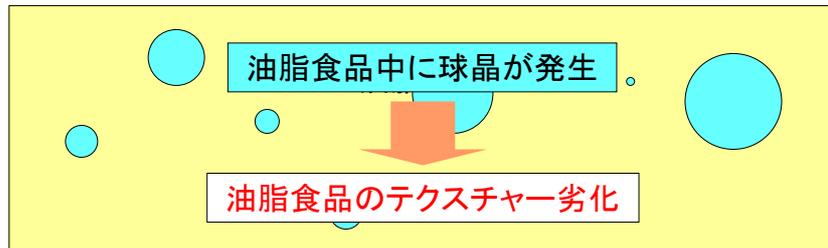
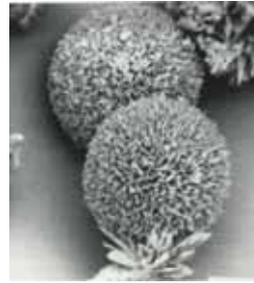
油脂の球晶構造の解明

球晶とは...

単結晶の集合体 = 粗大結晶

高分子 \longleftrightarrow 低分子

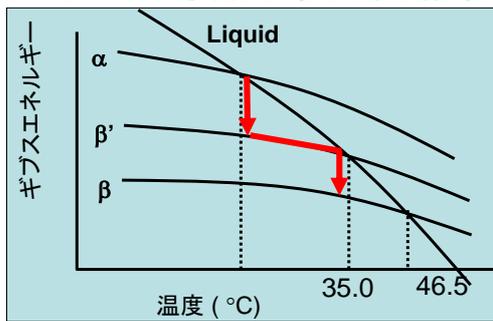
一般的に球晶形成のメカニズムは異なる



(例) W/Oエマルション中の粗大結晶の発生

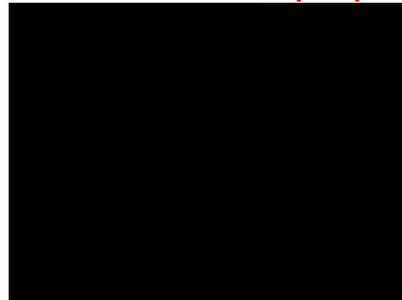
19

トリラウリンの球晶成長と固相転移



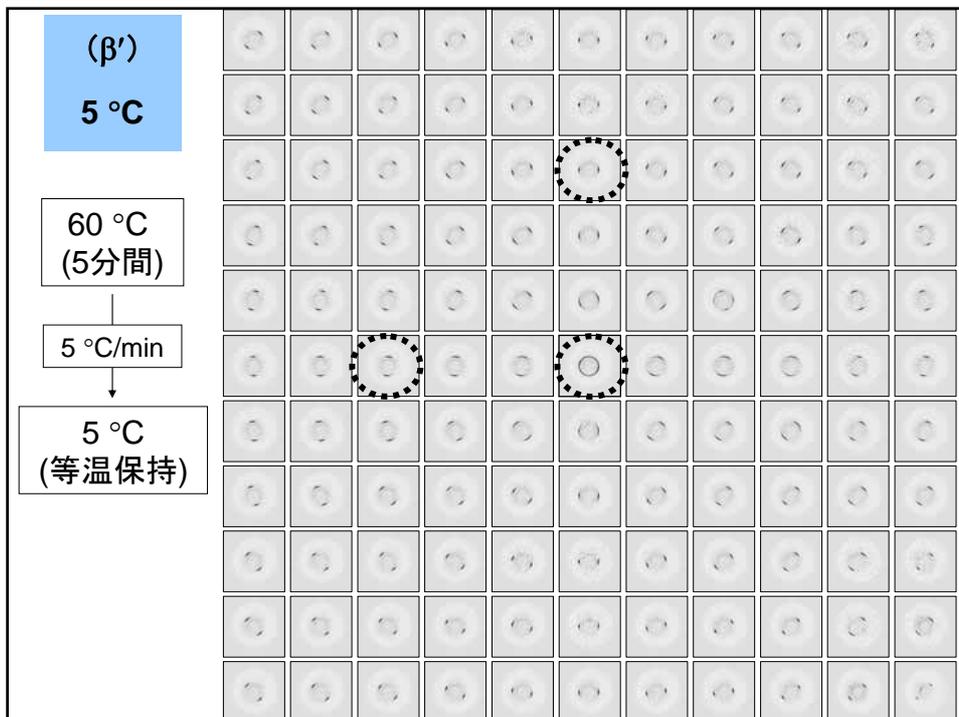
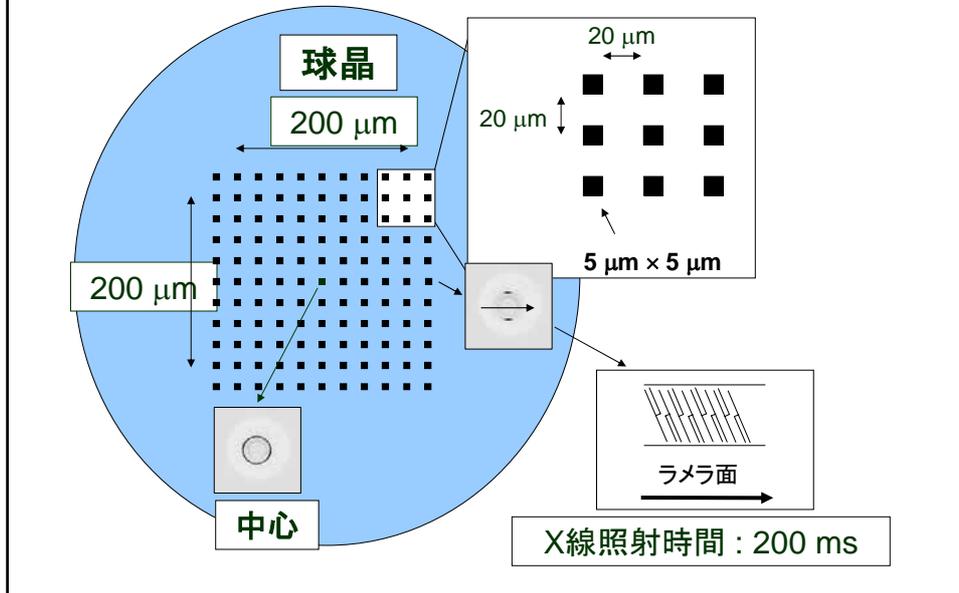
Liquid $\rightarrow \beta'$

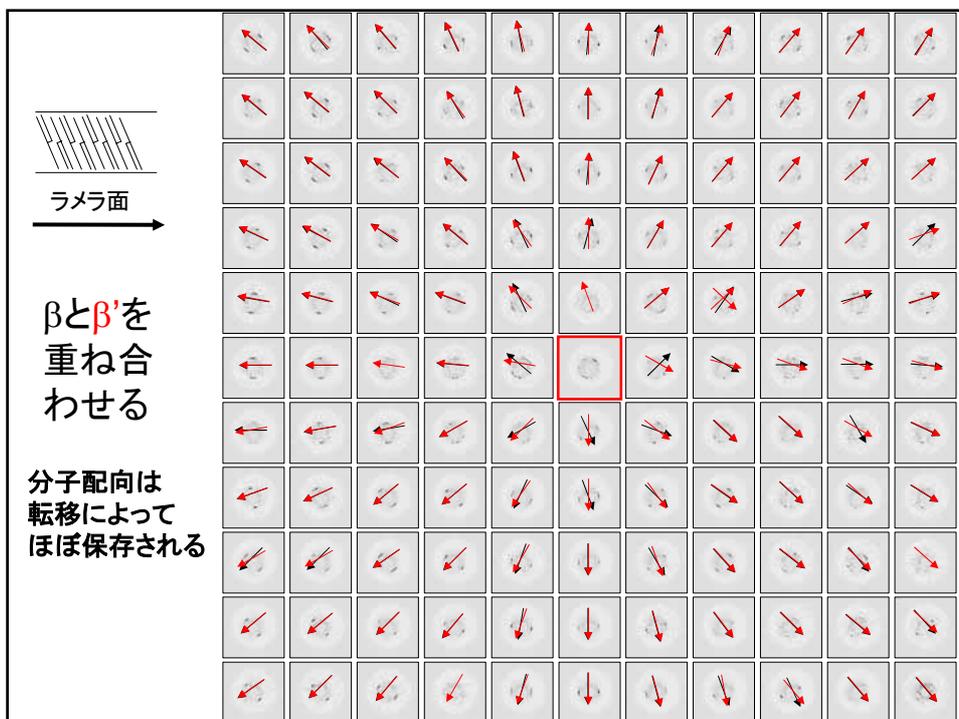
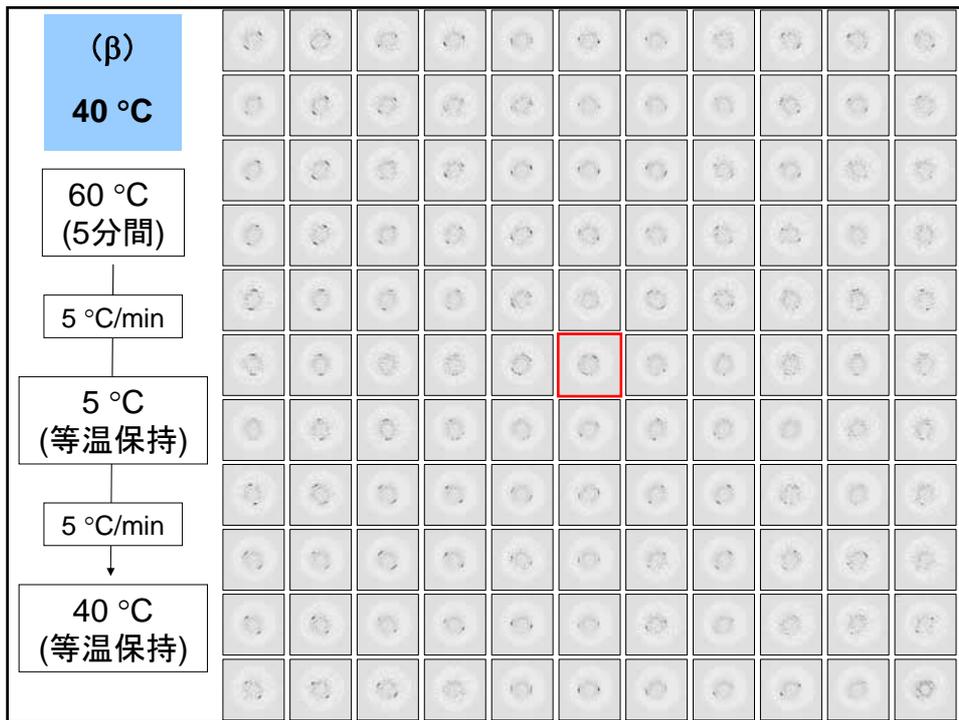
$\beta' \rightarrow \beta$



放射光マイクロビームX線回折による球晶の解析

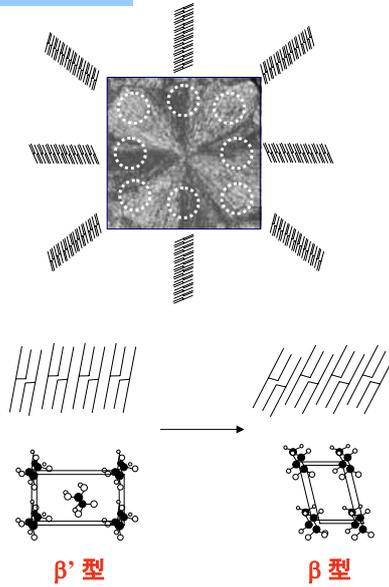
S. Ueno et al., *Cryst. Growth Des.*, in submission





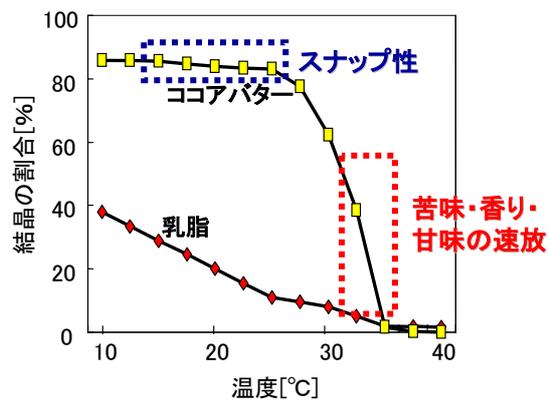
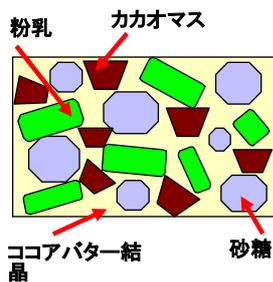
結果と考察

- ◆ 単結晶のラメラ面は球晶の中心から放射状に配列していた
- ◆ β' 型と β 型のラメラ面の方向はほぼ一致していた
- ◆ 球晶を構成する微結晶の内部で β' 型を鑄型にして、 $\beta' \rightarrow \beta$ の固相転移が生じた



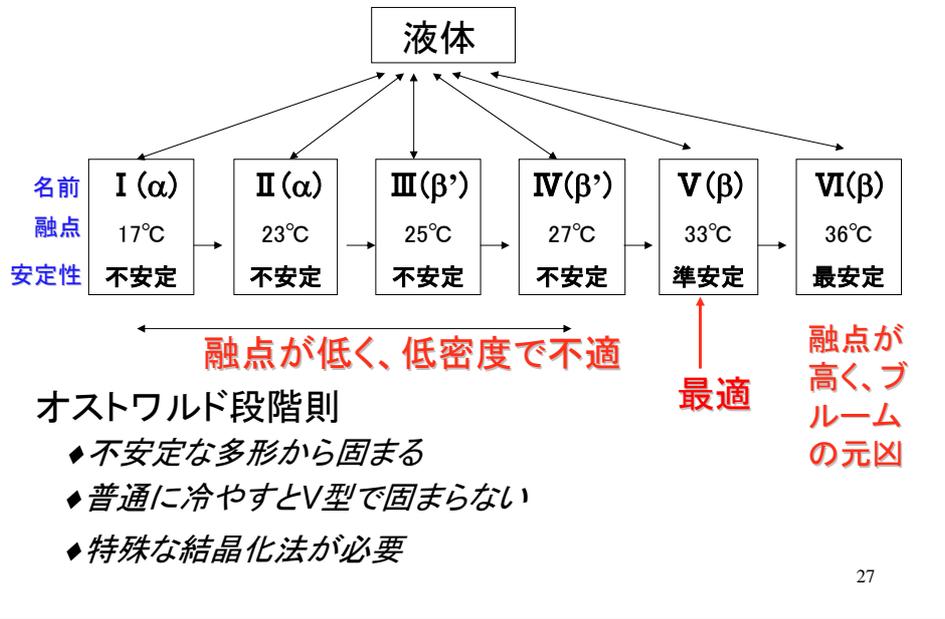
25

チョコレートの融解挙動とおいしさのダイナミクス



26

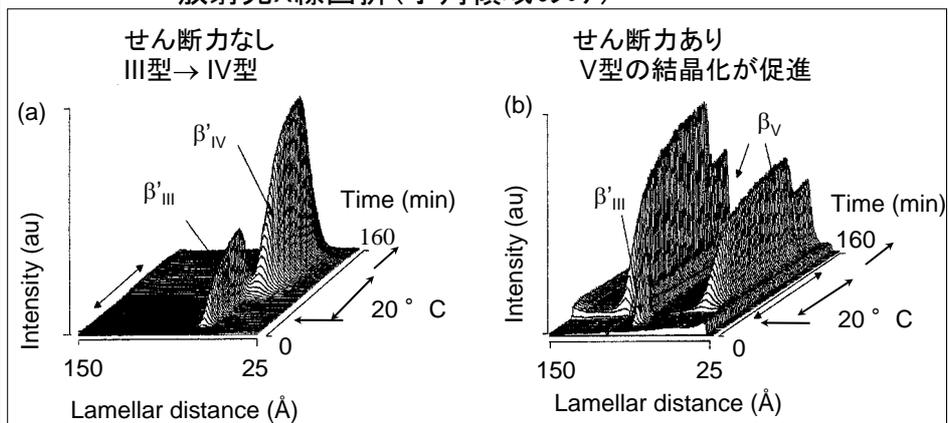
ココアバター (CB) の結晶多形現象



せん断応力下でのCBの結晶化の観察

S. D. MacMillan et al., Cryst. Growth Design (2002)

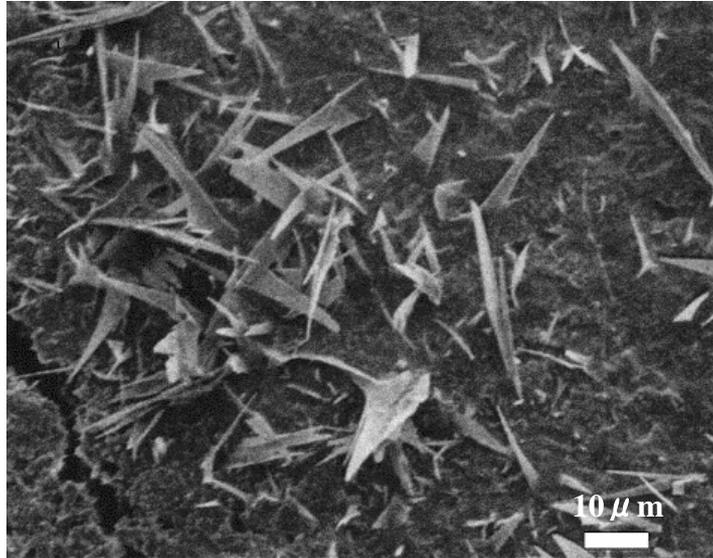
せん断力 (15 sec^{-1}) 下で $60^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$ に冷却
放射光X線回折 (小角領域のみ)



G. Mazzantiら: せん断力によるCB微結晶の配向効果

28

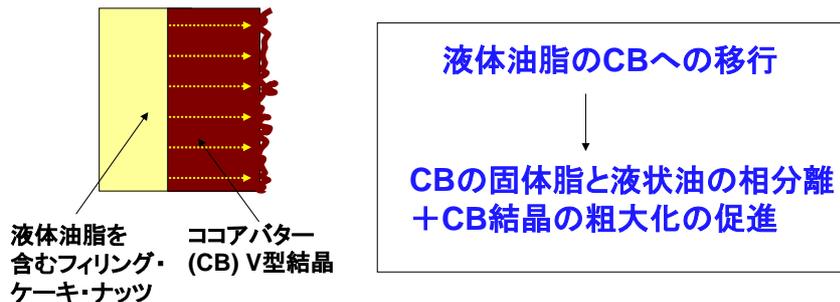
ファット・ブルーム→CBのVI型の粗大結晶化



表面のクライオ走査電顕写真

29

油脂移行によるファットブルーム現象



制御不能 → 駆動力: CBと液体油脂の融点の差

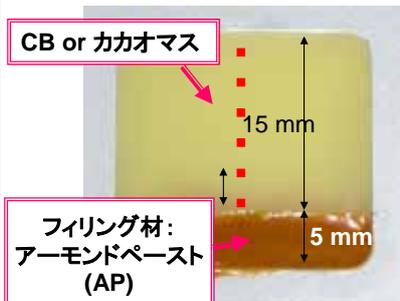
制御可能 → 速度論: CBの結晶性
液体油脂分子の拡散速度
CB再結晶化の核形成・成長速度

30

油脂移行によるCB結晶多形の変化

放射X線回折測定 BL-9C

空間的な差異



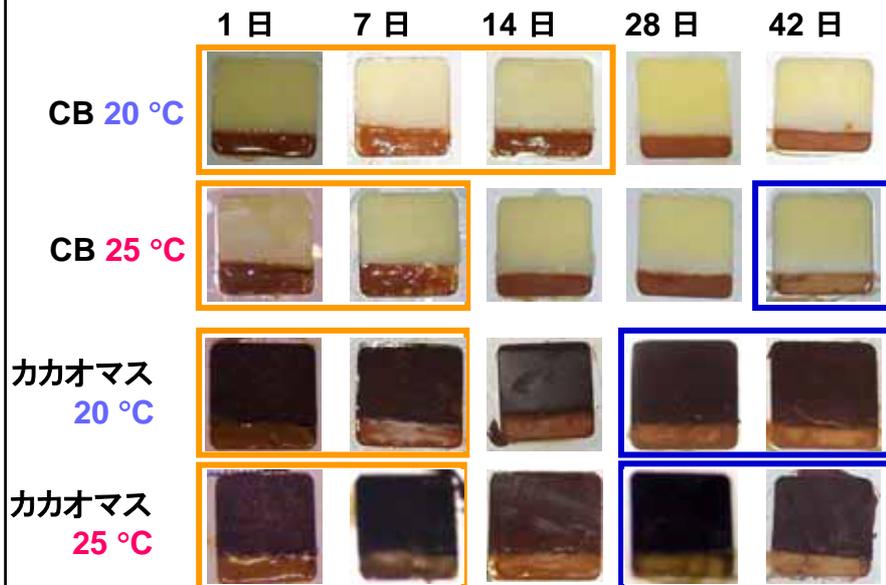
SR-XRD macrobeam
(0.5 X 0.7 mm)
照射時間: 5 秒間

時間的な差異

CB		カカオマス	
20 °C	25 °C	20 °C	25 °C
1 日	1 日	1 日	1 日
7 日	7 日	7 日	7 日
14 日	14 日	14 日	14 日
28 日	28 日	28 日	28 日
42 日	42 日	42 日	42 日
4 ヶ月	4 ヶ月	4 ヶ月	4 ヶ月
5 ヶ月	5 ヶ月	5 ヶ月	5 ヶ月

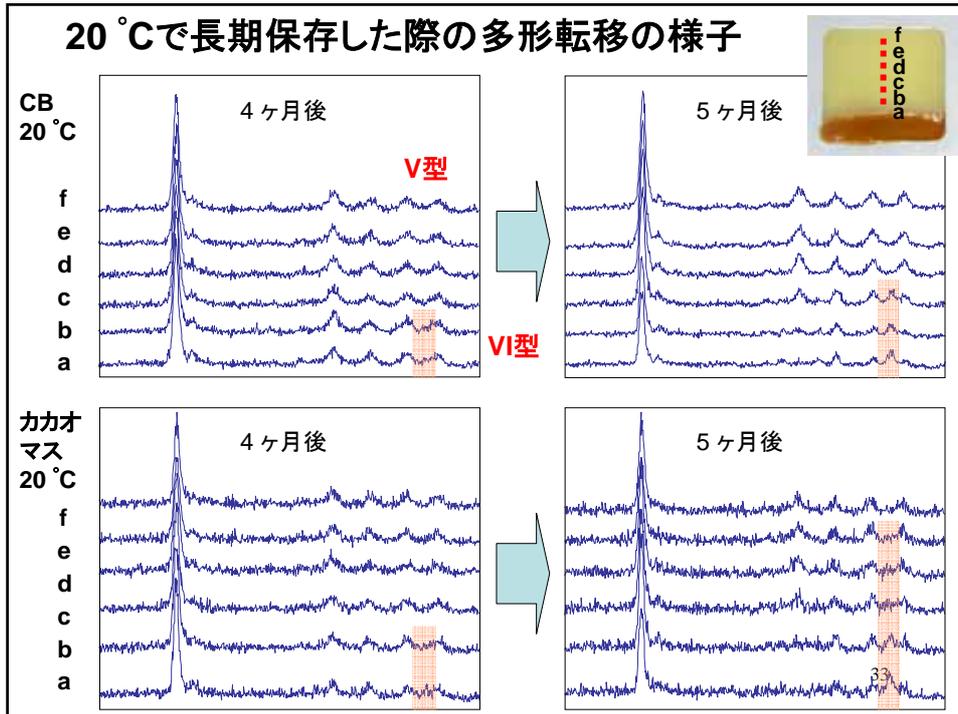
31

目視観察 (42日保存まで)



32

20 °Cで長期保存した際の多形転移の様子

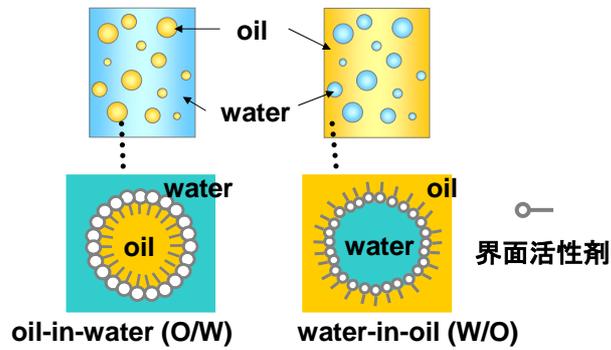


考察

- ♣ 20 °C保存:4ヶ月~5ヶ月保存でVI型へ多形転移
油脂の移行速度が遅いため空間的差異を確認可能
- ♣ 25 °C保存:4週間~6週間保存でVI型へ多形転移
油脂の移行速度が速いため空間的差異を確認不可能

エマルションの油脂結晶化

-エマルション:互いに交じり合わない二液相間で、一方が他方に
-微粒子状に分散した系-



油脂結晶化
の応用例

ホイップクリーム
アイスクリーム

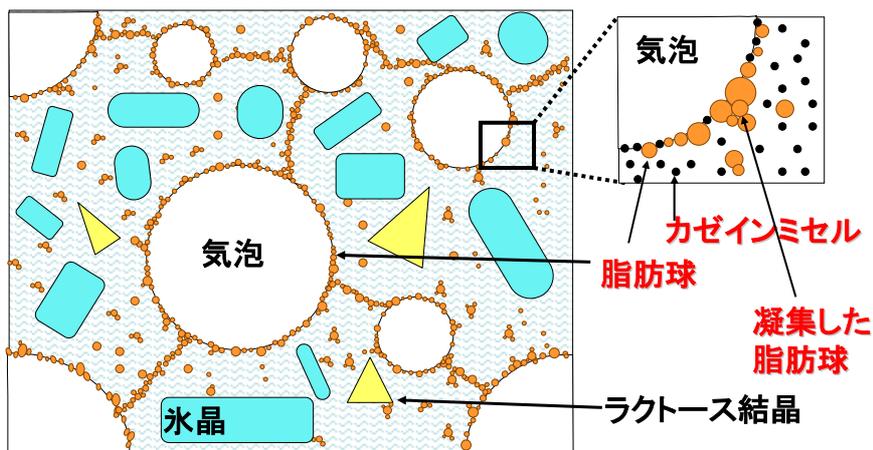
マーガリン
油性クリーム

35

アイスクリームの微細構造モデル

液体-固体-気体が
分散した準安定状態

(約 -5 °C)

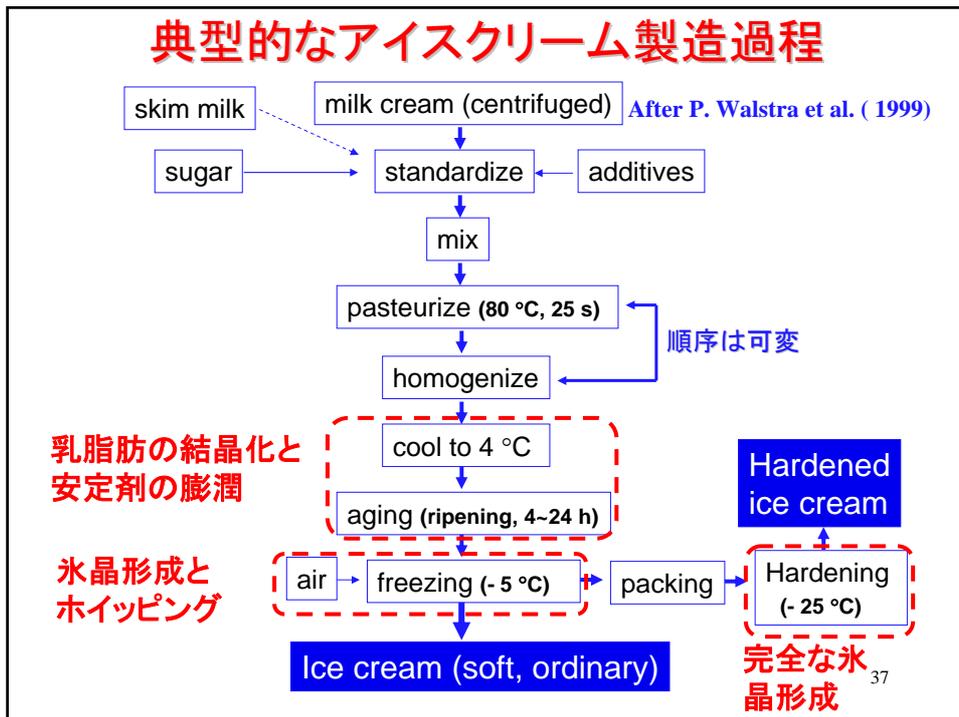


50 μm

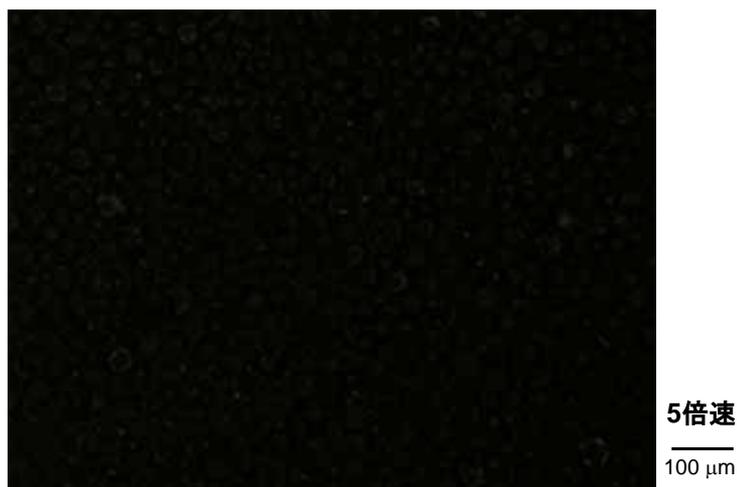
Dairy Technology, P. Walstra et al. edited,
Marcel Dekker, 1999

36

典型的なアイスクリーム製造過程



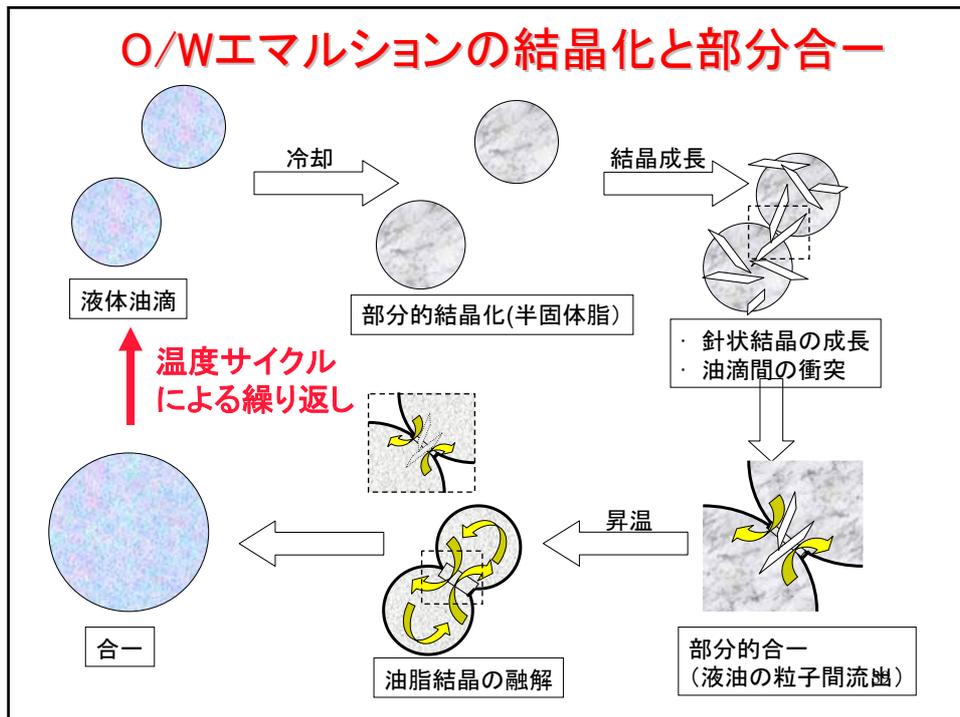
搾乳直後の脂肪球の0°Cにおける結晶化



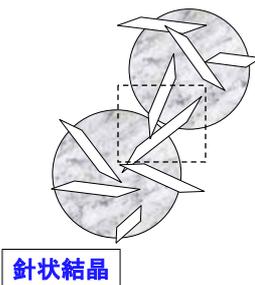
ホモゲナイズした乳脂肪球(粒径<0.8 μm)
の結晶化速度はきわめて遅い

38

O/Wエマルションの結晶化と部分合一

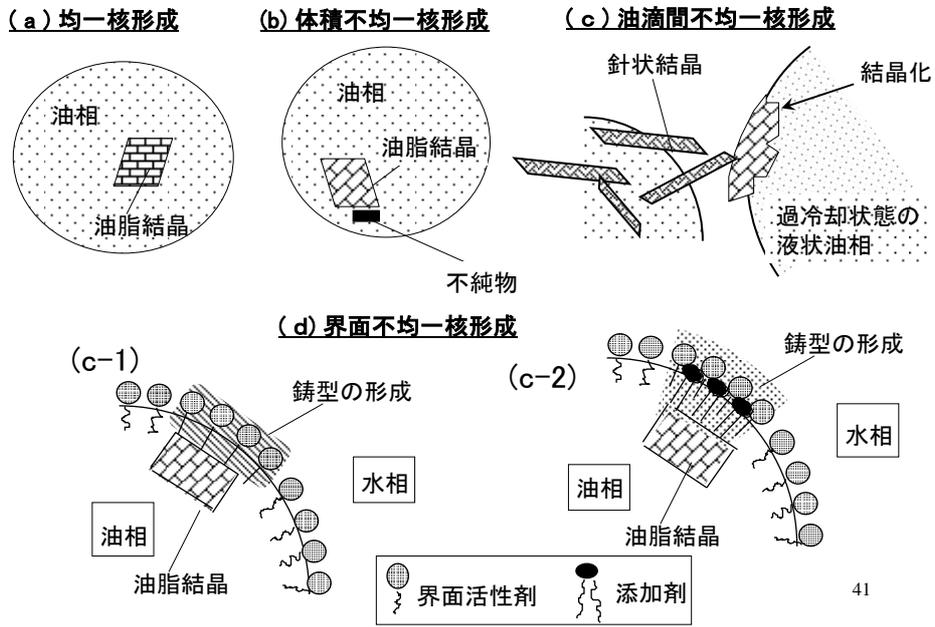


O/Wエマルションの結晶化と部分合一



- 影響する因子**
- 油相/水相の比
 - 脂質の組成(半固体脂)
 - 油脂結晶の形態と分布
 - 乳化剤
 - 添加物
 - 温度揺らぎ
 - せん弾力など

O/W型エマルションにおける油相の結晶化

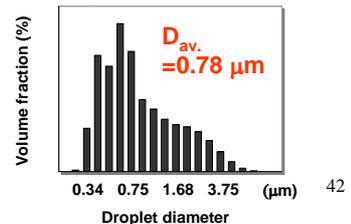
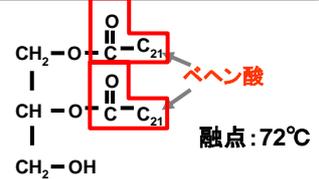
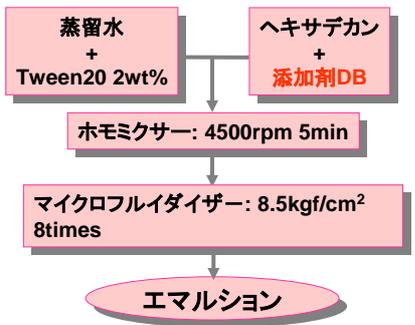


41

N-ヘキサデカンO/Wエマルションの結晶化と添加物効果

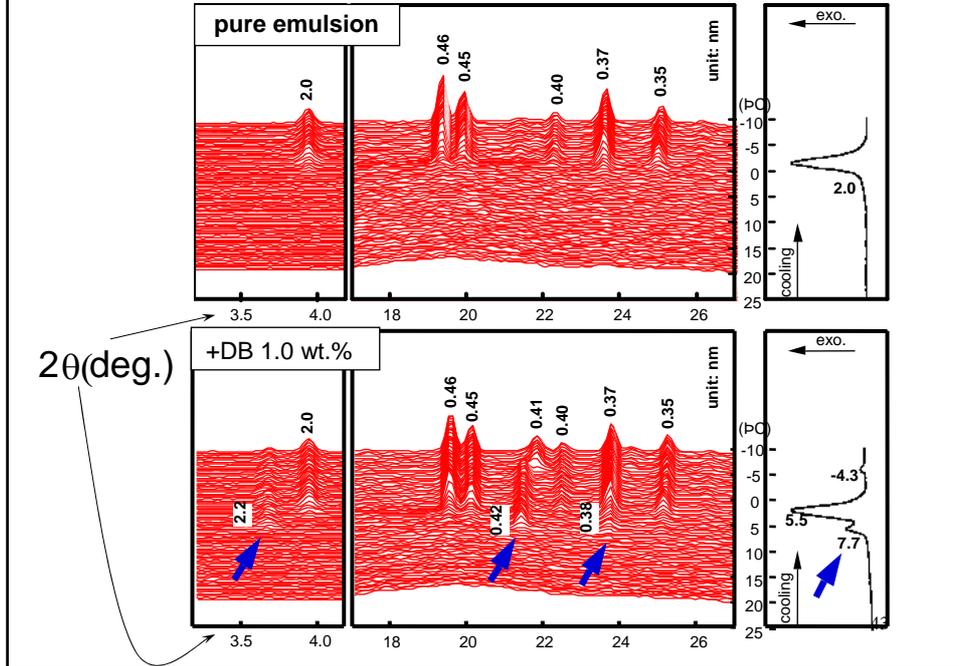
S. Ueno et al., *Cryst. Growth Design* (2003)

油相 : n-ヘキサデカン Oil : water = 20:80 (w/w)
 水相 : 蒸留水
 界面活性剤 : ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート (Tween 20) 2(w/w)% to all
 添加剤 : ジアシルベヘン酸 : C22 (DB)

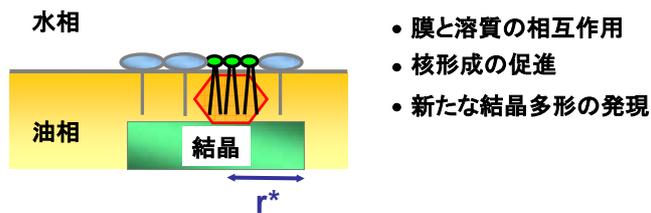


42

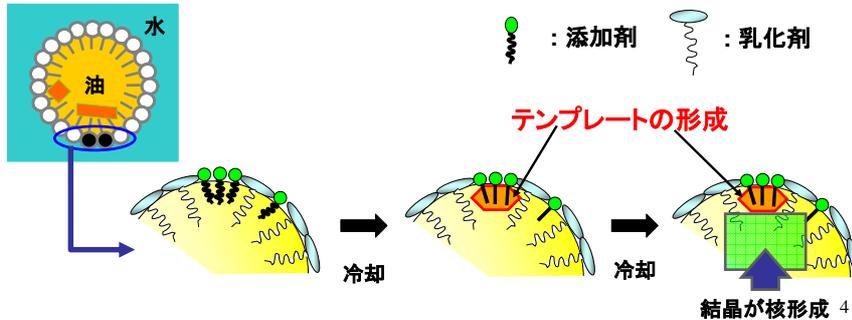
Hexadecane emulsion (cooling process)

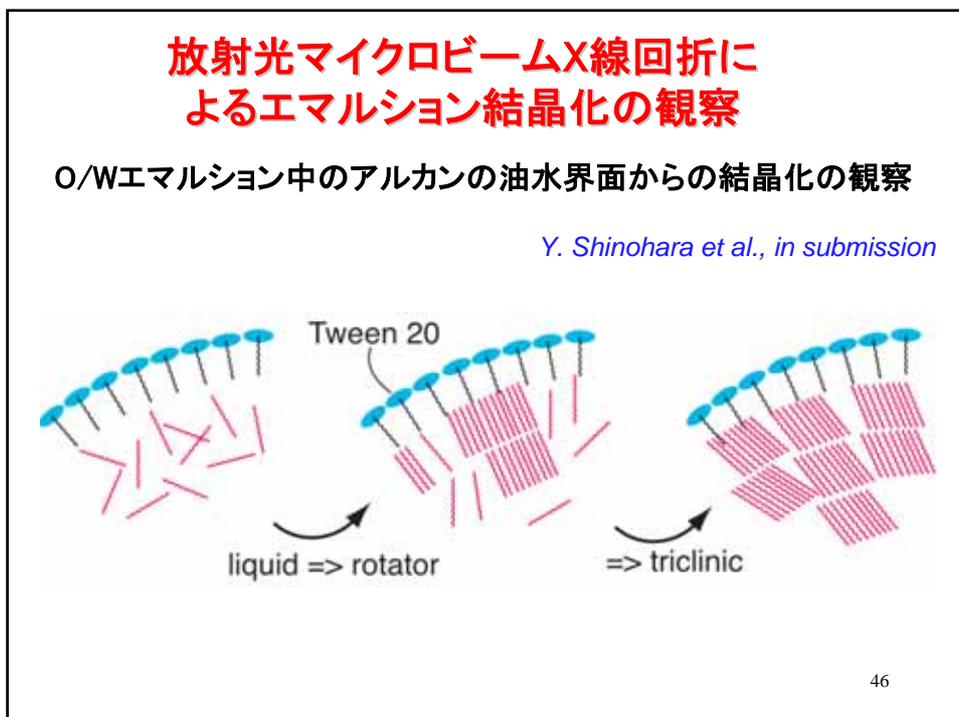
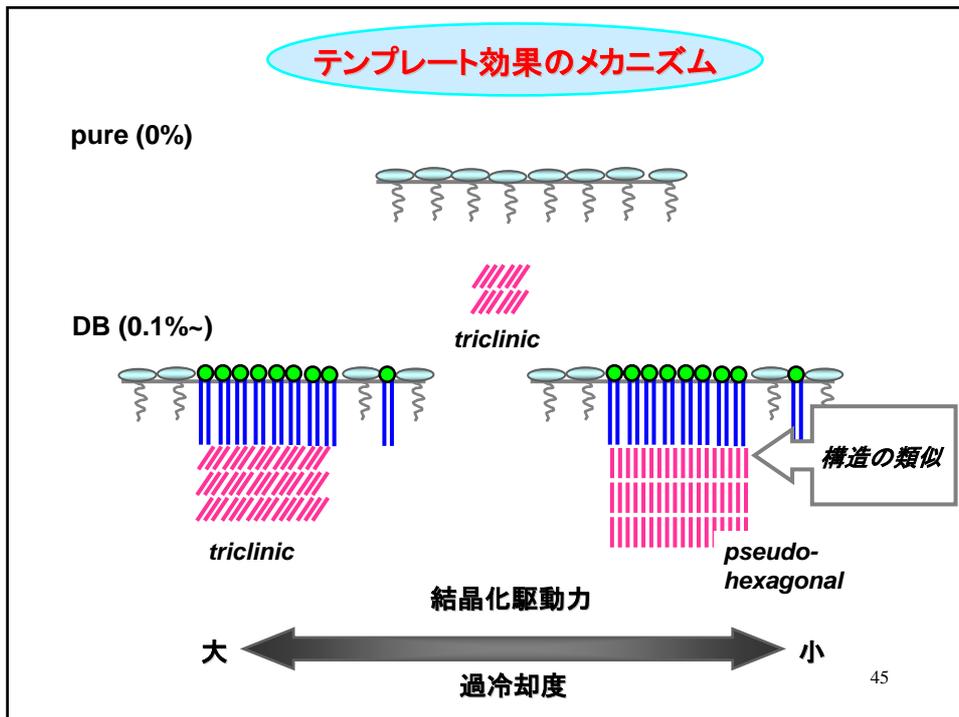


界面不均一核形成



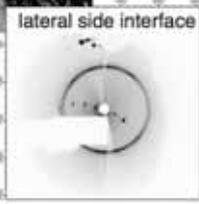
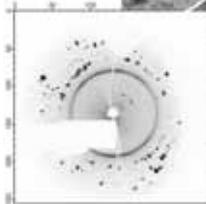
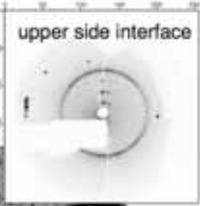
添加剤によるテンプレート効果のメカニズム





エマルション界面と内部からのマイクロビームX線回折

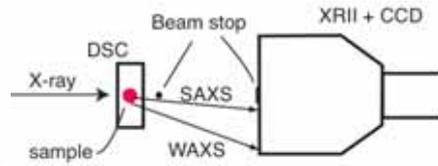
エマルション油滴の上側の界面付近に照射した場合



エマルション油滴の中心付近に照射した場合

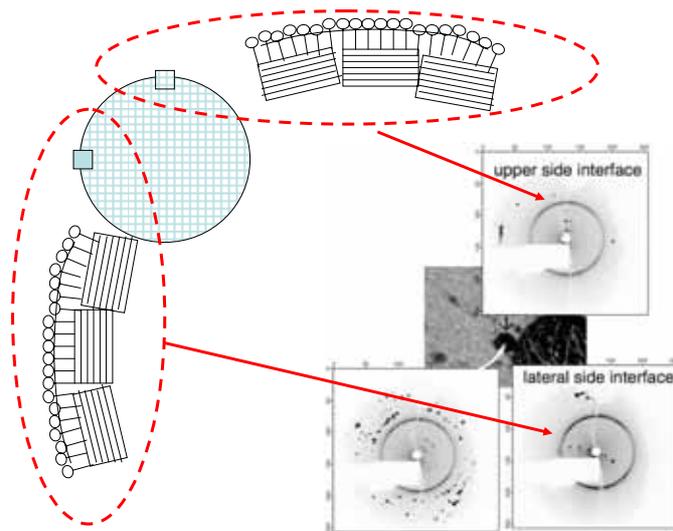
エマルション油滴の側面の界面付近に照射した場合

測定装置配置図



47

アルカン結晶中の鎖状分子は、エマルション油水界面に垂直に配向



48

放射光X線回折の固体油脂への応用-まとめ

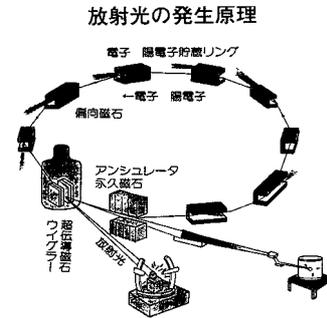
(1) 結晶化のその場観察

- * 複雑な多形現象
- * 外部刺激下のその場観察
温度変化
せん断力
超音波など

(2) エマルション中で水の存在を

気にせずに測定可能

(3) マイクロビームの利用



偏向磁石や挿入型光源(ウィグラーやアンジュレータ)から放射光を取り出して 実験を行なう

◆現状:放射光X線回折の潜在能力の10%も生かしていない
更なる研究が必要・可能である

◆欧米の現状

Canada, France, Belgium, Sweden, Austria, UK, USA など

49

謝辞

上野聡 (広島大学大学院生物圏科学研究科)

篠原裕也 (東京大学大学院新領域創成科学研究科)

雨宮慶幸 (同上)

本講演スライドのpdfご入用の方は、

kyosato@hiroshima-u.ac.jp

へメールしてください

50