

## 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 $\omega$ -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

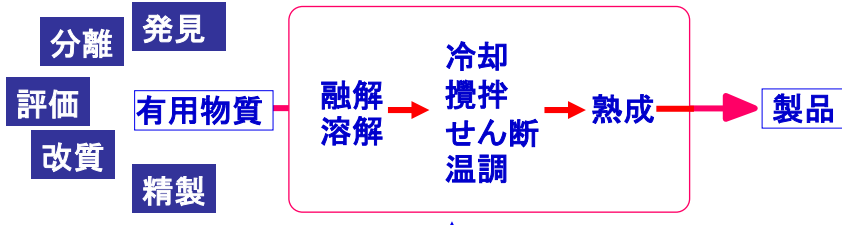
### (2)油脂への高付加価値の付与

- ◆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

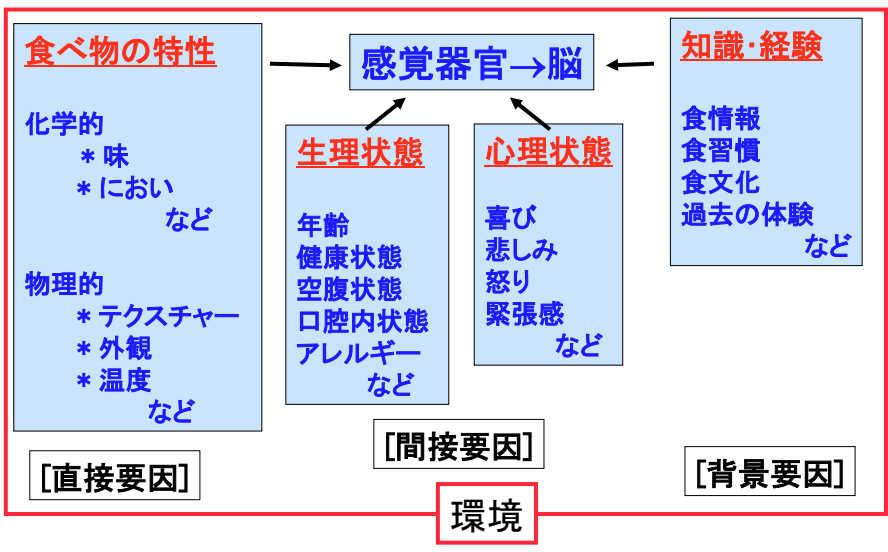


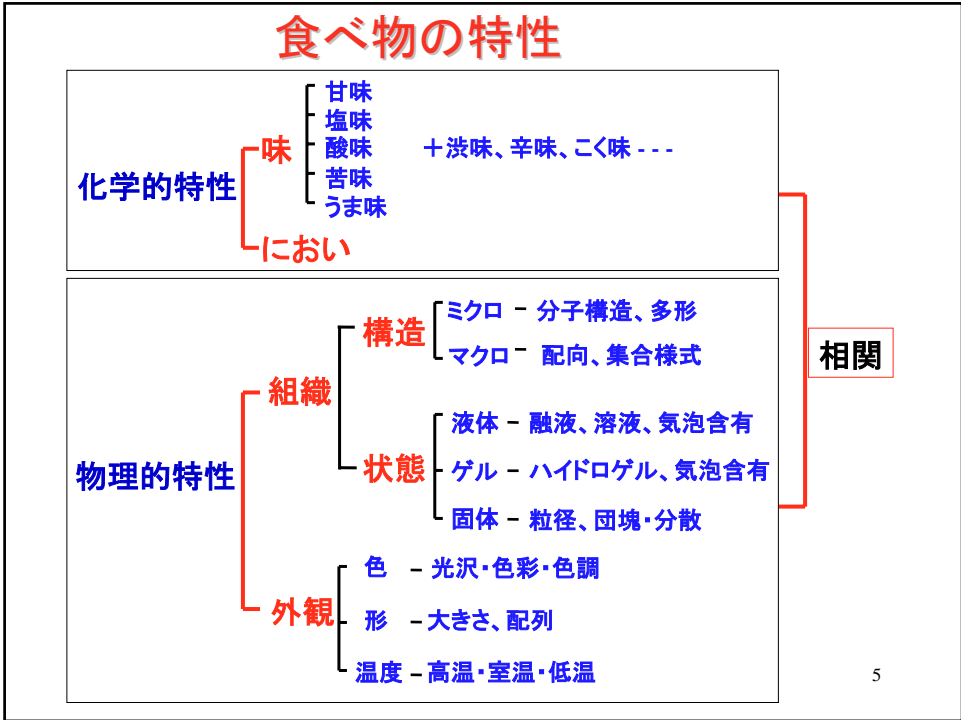
**発見**  
**分離**  
**有用物質**  
**評価**  
**改質**  
**精製**

構造と物性の制御

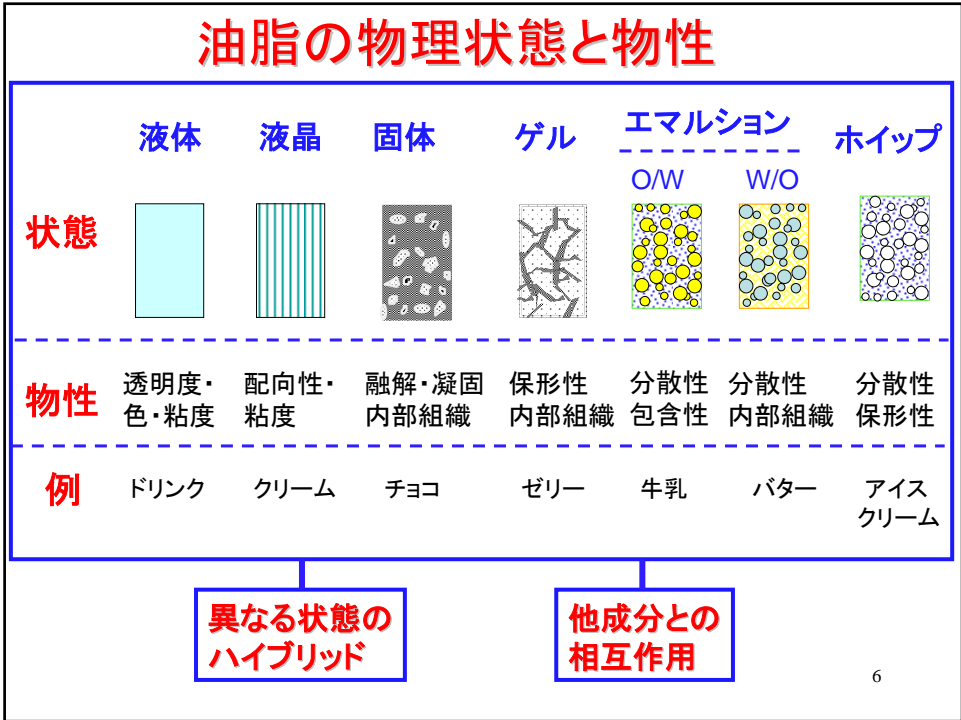
- ◆成分の生体機能性の保持
- ◆最終製品として安定化
- ◆使用時の機能性の向上（おいしさ）

# おいしさの判定





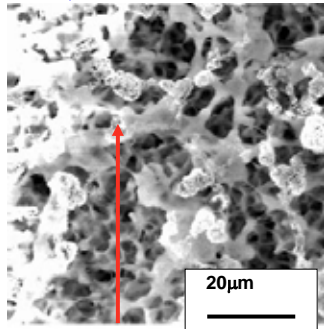
5



## 食品のおいしさに及ぼす油脂の役割

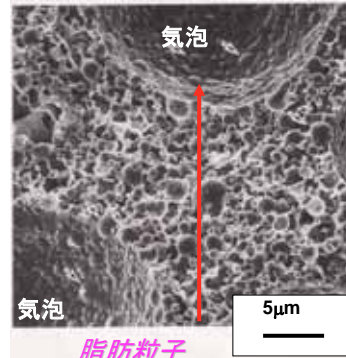
- \* 脂溶性物質の可溶化
- \* 凝固・融解・展延性
- \* 液油・水滴の包含
- \* 気泡の安定化

マーガリン



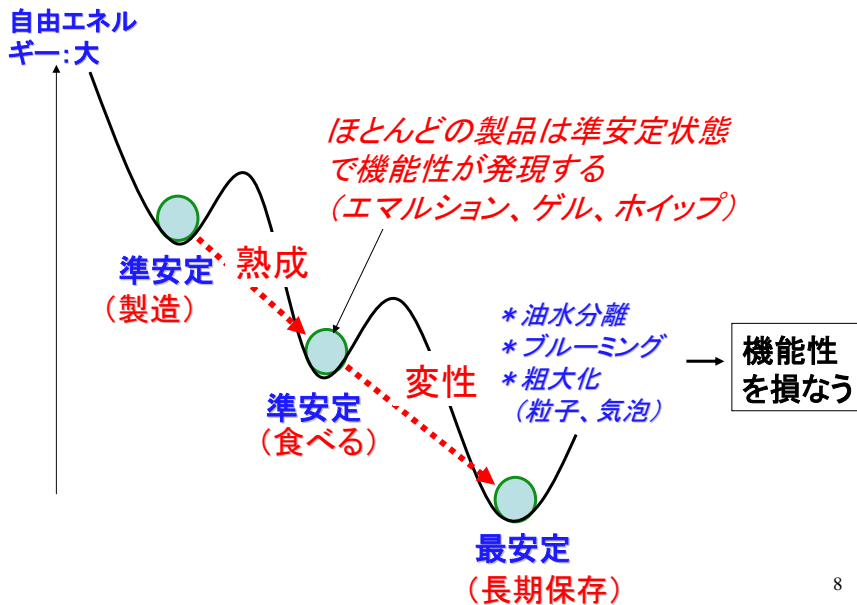
結晶ネットワーク

ホイップクリーム



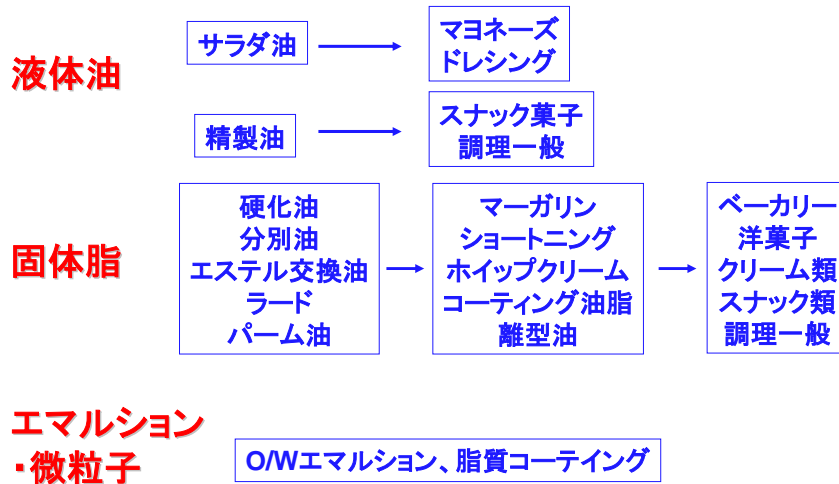
脂肪粒子

## 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

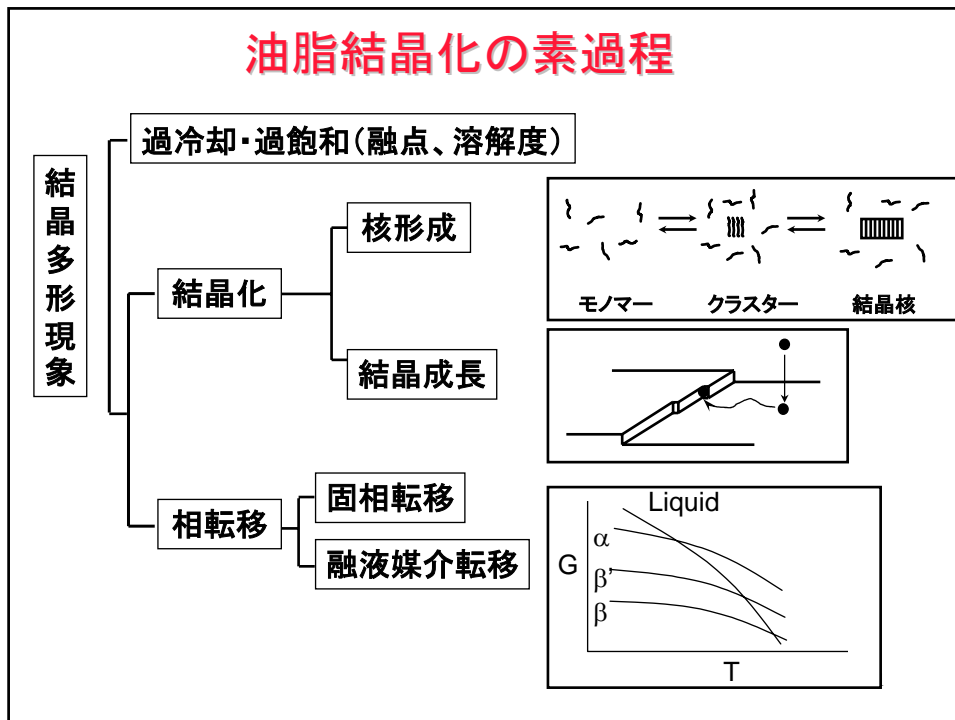


9

## 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



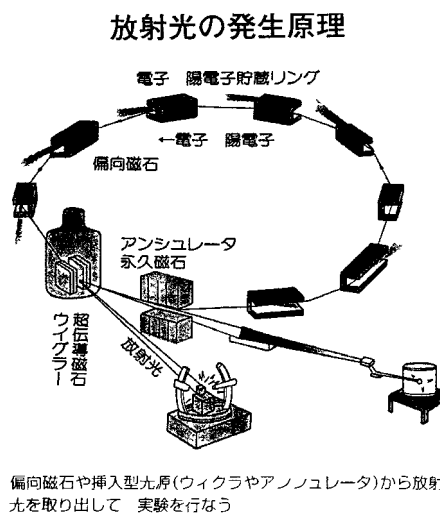
## 放射光X線回折の固体油脂への応用

### (1) 結晶化のその場観察

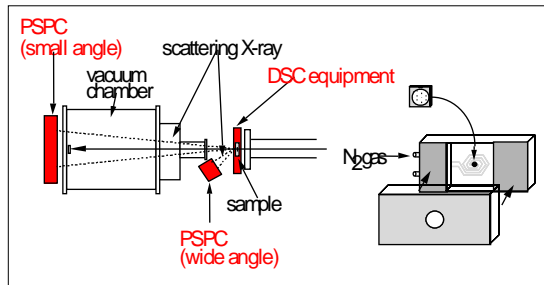
- \* 複雑な多形現象
- \* 外部刺激下のその場観察
  - 温度変化
  - せん断力
  - 超音波など

### (2) エマルション中で水の存在を気にせずに測定可能

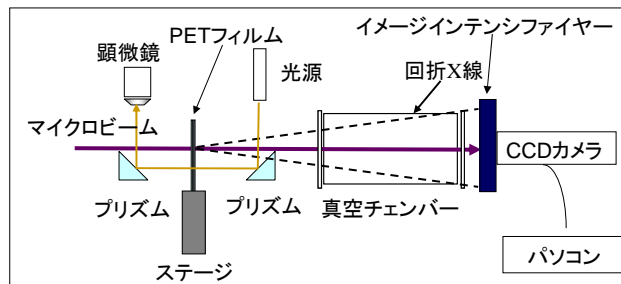
### (3) マイクロビームの利用



## 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

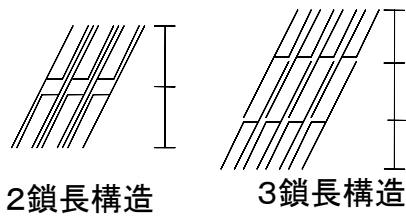


13

## 小角・広角散乱同時測定の必要性

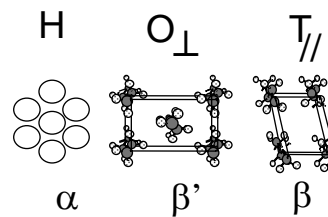
### 鎖長構造

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

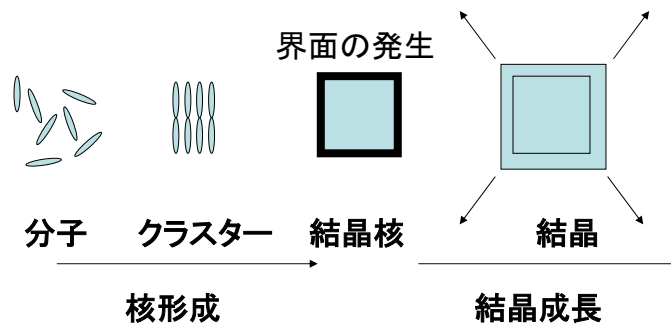


X線回折: 小角領域 広角領域

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

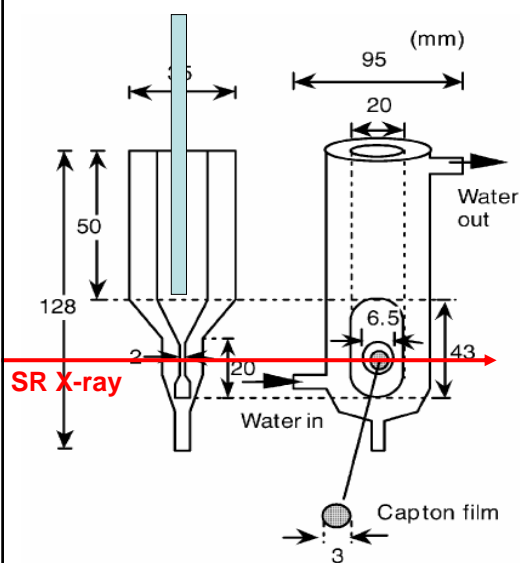
せん断力  
 テンプレート  
 シーディング  
 超音波  
 電場・磁場  
 高圧力

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)	$\beta'$	$\beta$	$\beta'$	$\beta$
	35.0	46.5	56.6	66.4

超音波照射 (20 KHz, 100 W)

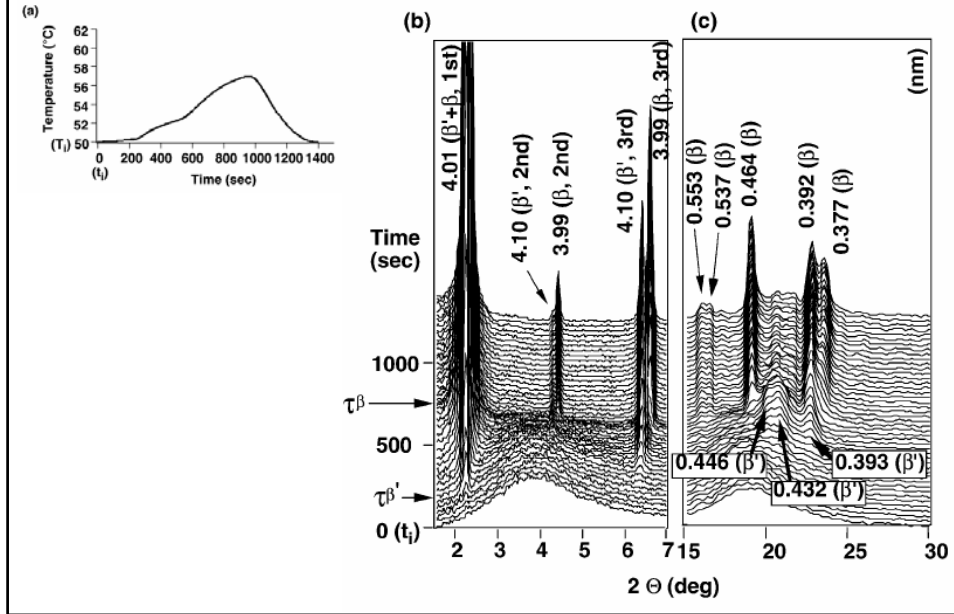
照射温度(過冷却)  
 照射時間 2 sec

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

16

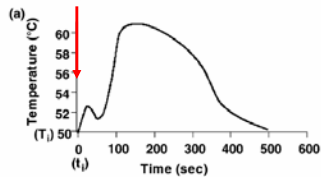


## PPPの結晶化 (超音波照射なし)



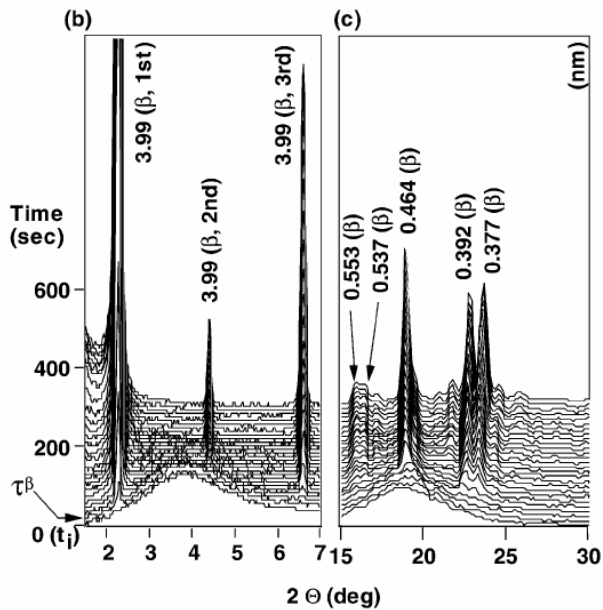
## PPPの結晶化 (超音波照射あり)

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( $\beta$ )の優先核形成
- (4) 最適の照射時間  
長すぎると効果が低減



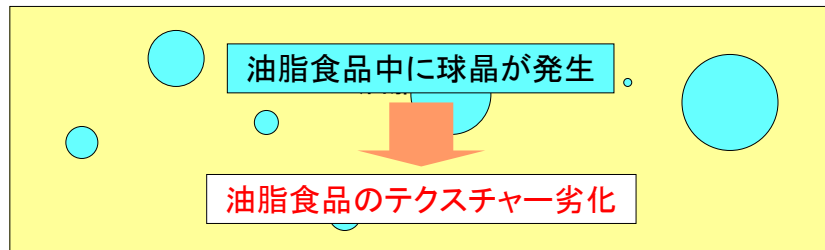
## 油脂の球晶構造の解明

### 球晶とは...

単結晶の集合体 = 粗大結晶

高分子  $\longleftrightarrow$  低分子

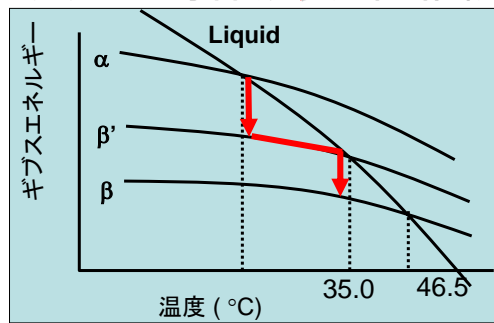
一般的に球晶形成のメカニズムは異なる



(例) W/Oエマルション中の粗大結晶の発生

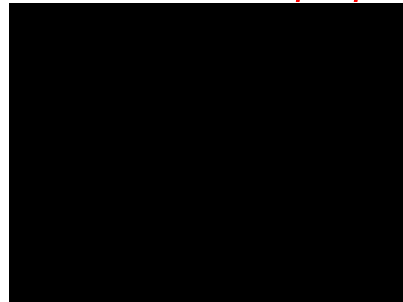
19

## トリラウリンの球晶成長と固相転移



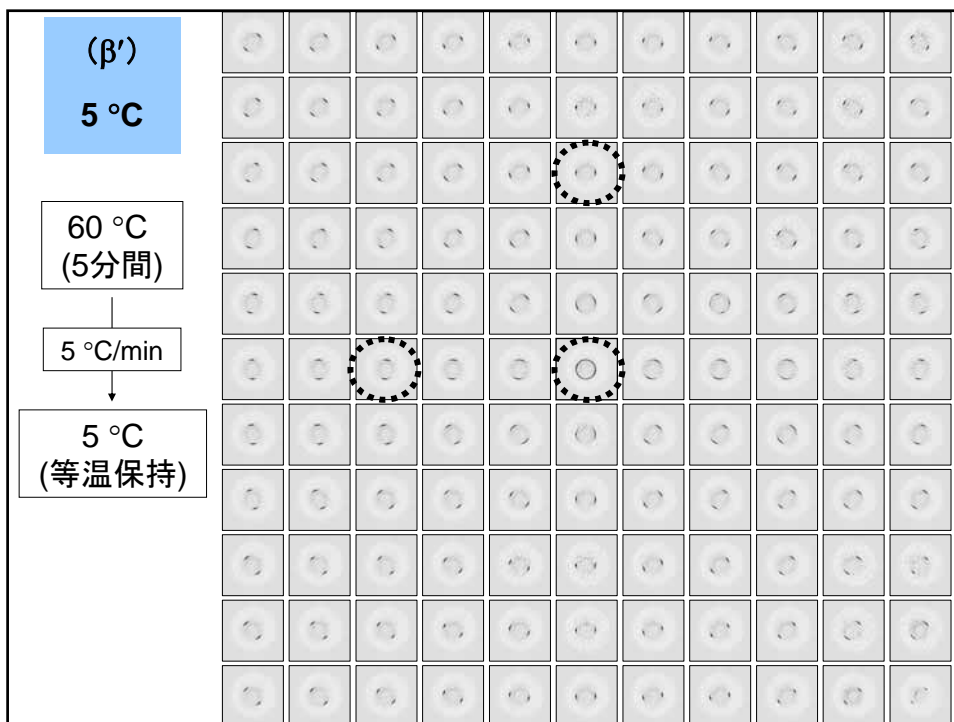
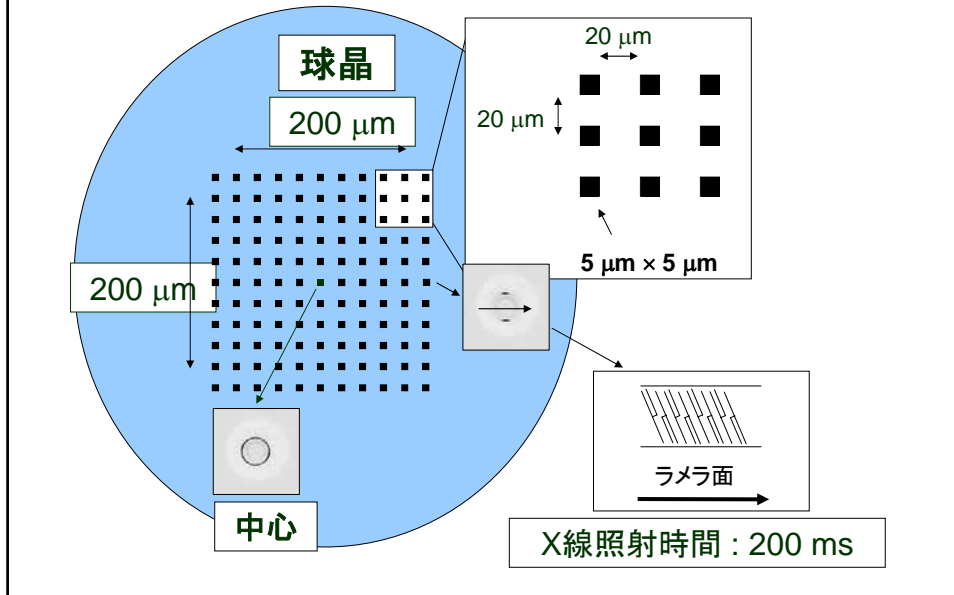
Liquid  $\rightarrow \beta'$

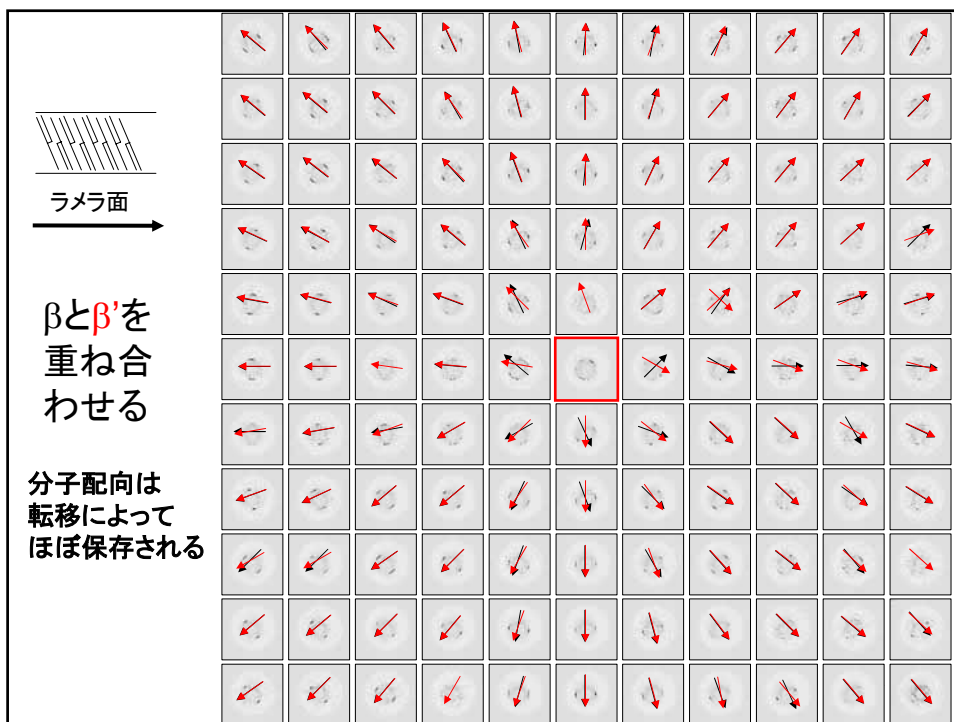
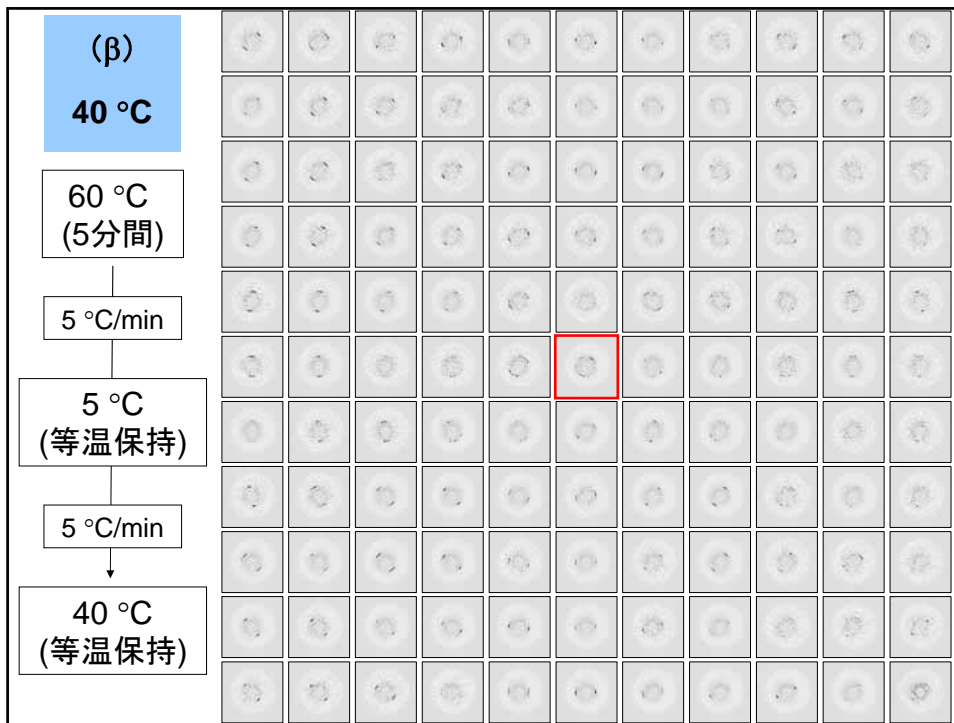
$\beta' \rightarrow \beta$



# 放射光マイクロビームX線回折による球晶の解析

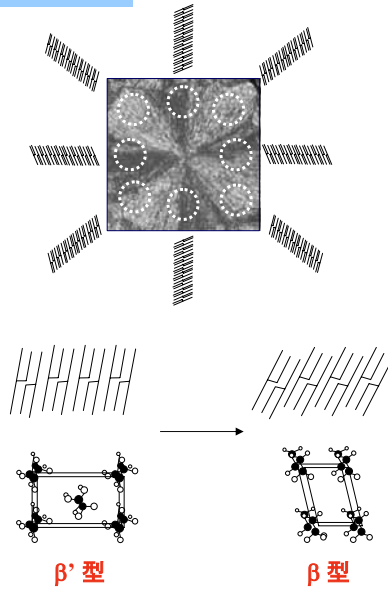
S. Ueno et al., *Cryst. Growth Des.*, in submission





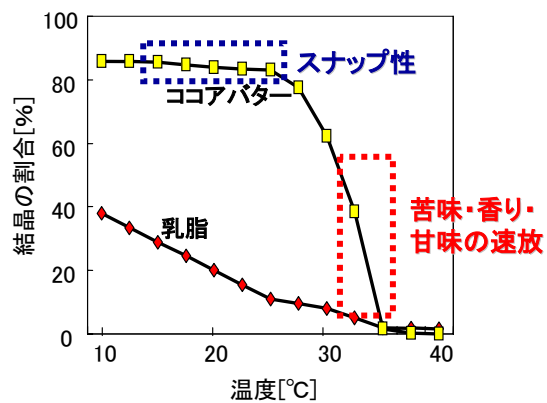
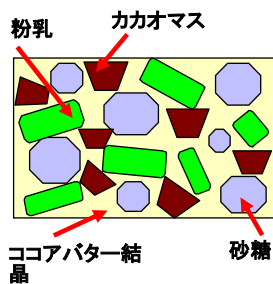
## 結果と考察

- ◆ 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
- ◆  $\beta'$ 型と $\beta$ 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 $\beta'$ 型を鑄型にして、 $\beta' \rightarrow \beta$ の固相転移が生じた



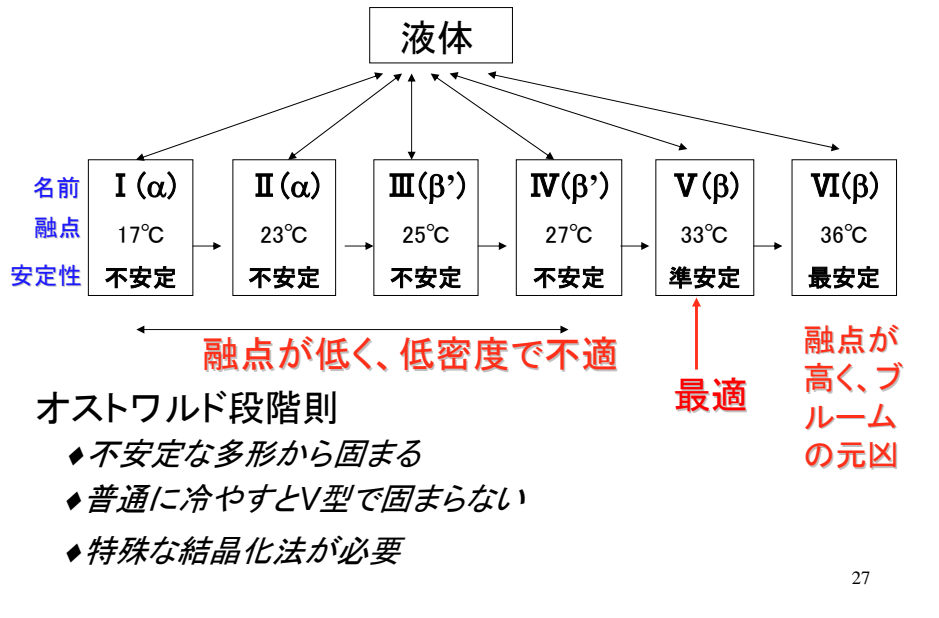
25

## チョコレートの融解挙動とおいしさのダイナミクス



26

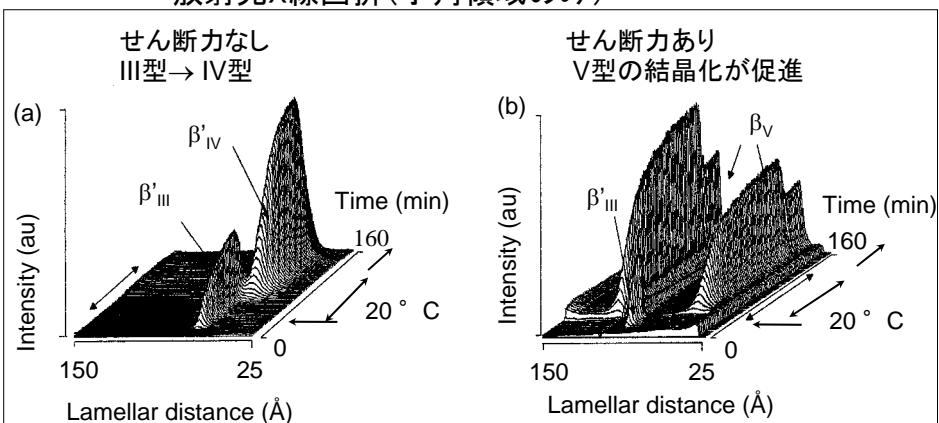
## ココアバター(CB)の結晶多形現象



## 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)*

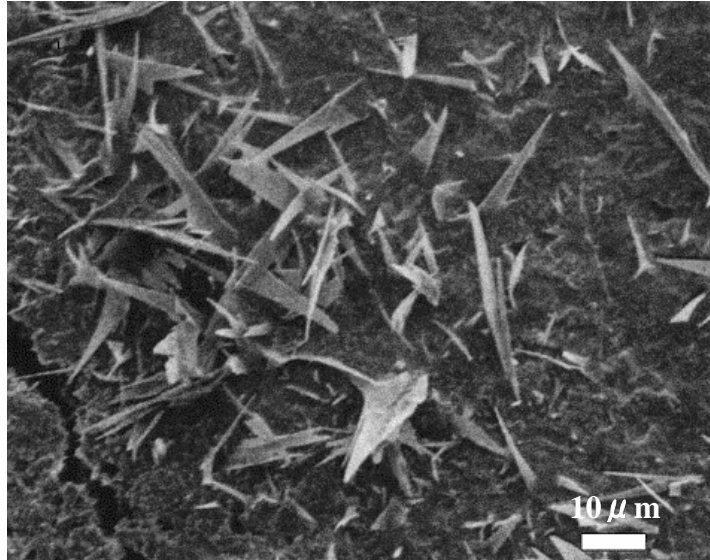
せん断力 ( $15 \text{ sec}^{-1}$ ) 下で  $60^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$  に冷却  
放射光X線回折 (小角領域のみ)



G. Mazzantiら: せん断力によるCB微結晶の配向効果

28

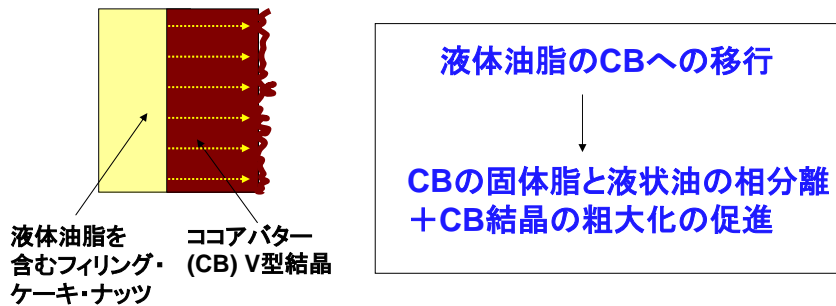
## ファット・ブルーム→CBのVI型の粗大結晶化



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

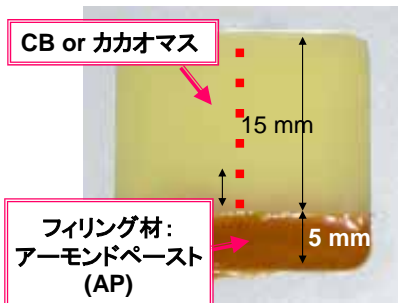
制御可能 → 速度論: CBの結晶性  
液体油脂分子の拡散速度  
CB再結晶化の核形成・成長速度

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



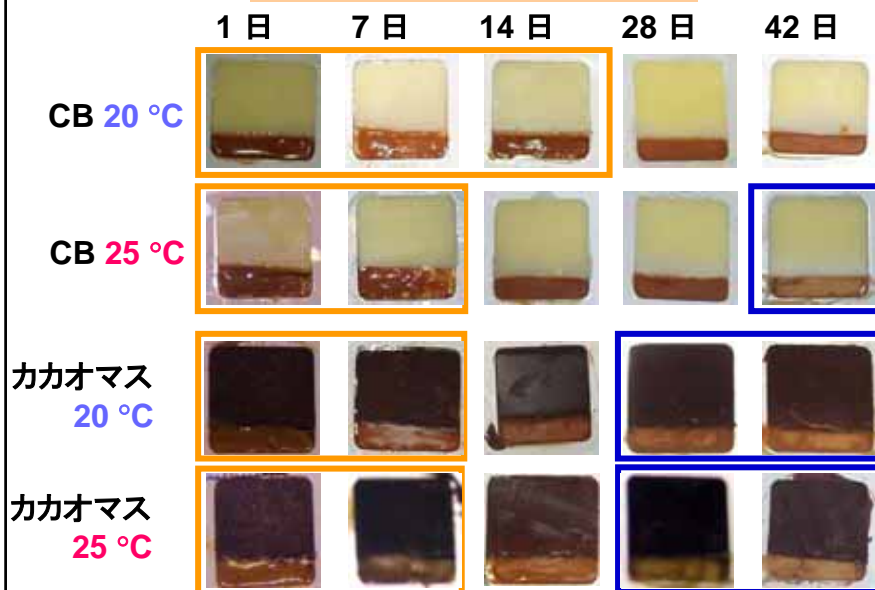
SR-XRD macrobeam  
(0.5 X 0.7 mm)  
照射時間: 5 秒間

## 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)



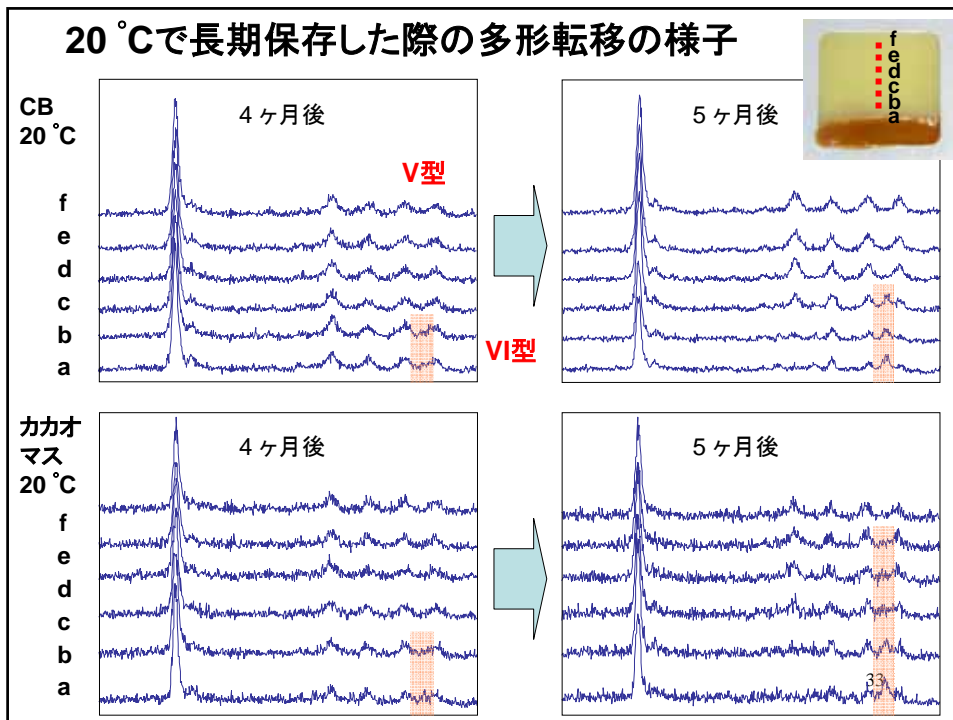
光沢あり

体積減少

32



## 20 °Cで長期保存した際の多形転移の様子

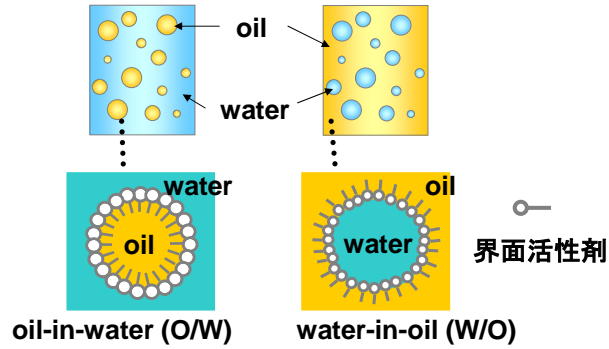


## 考察

- ♣ 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

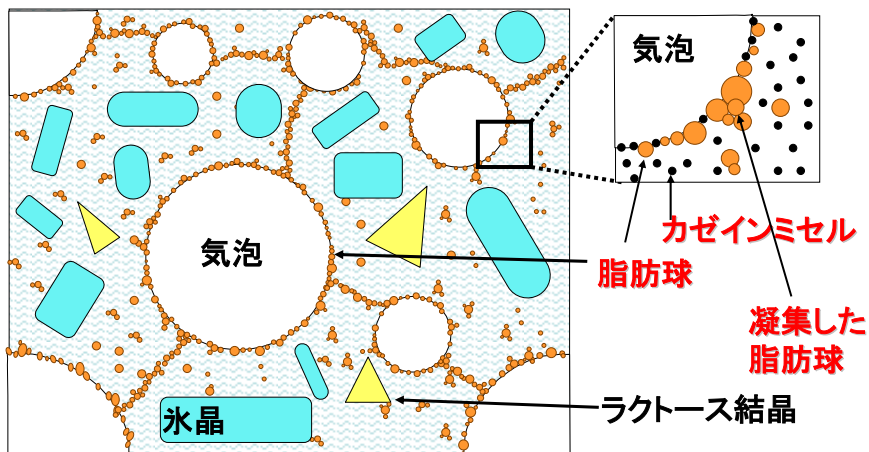
マーガリン  
油性クリーム

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)

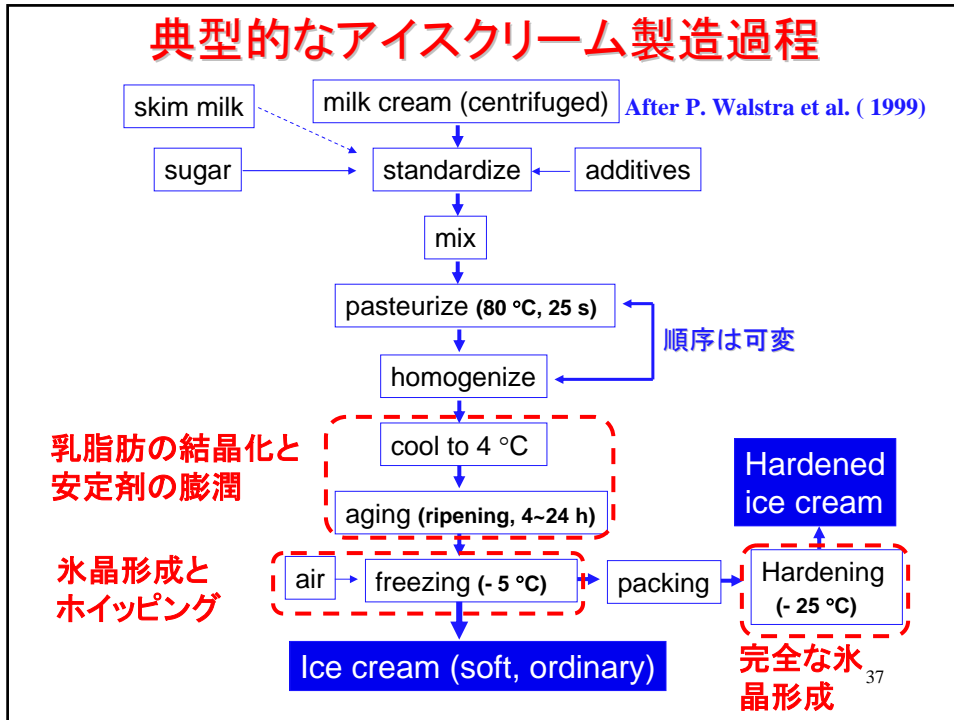


50 μm

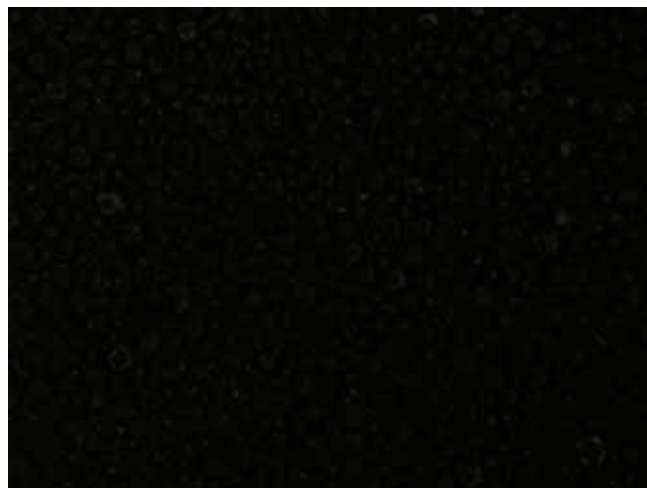
Dairy Technology, P. Walstra et al. edited,  
Marcel Dekker, 1999

36

## 典型的なアイスクリーム製造過程



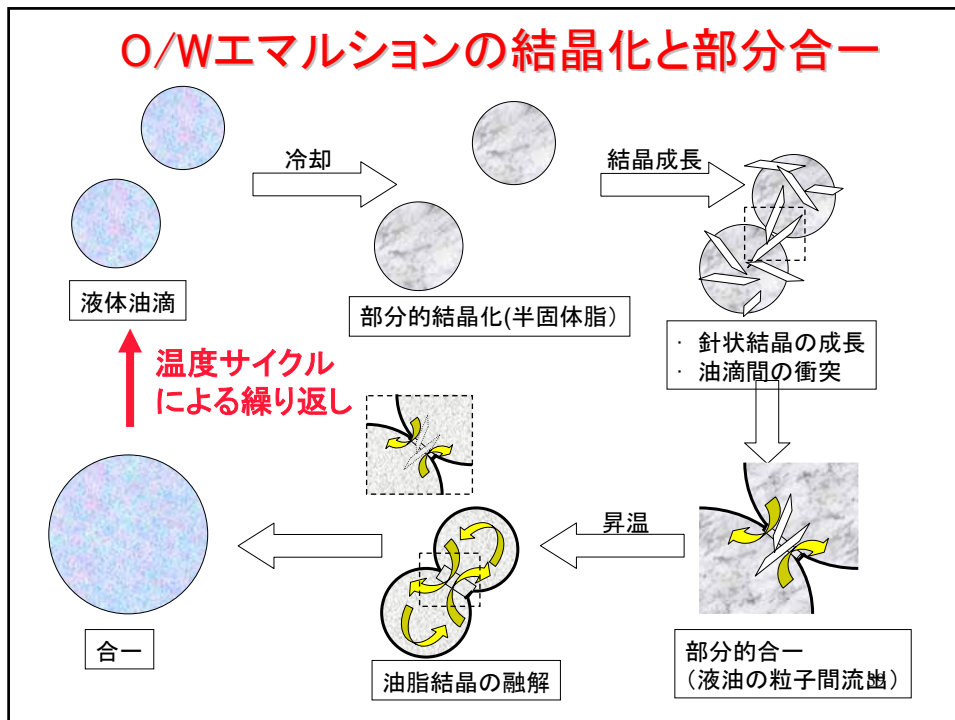
## 搾乳直後の脂肪球の0°Cにおける結晶化



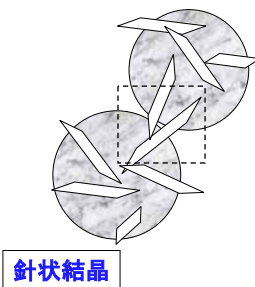
ホモゲナイズした乳脂肪球(粒径<0.8 μm)  
の結晶化速度はきわめて遅い

38

## O/Wエマルションの結晶化と部分合一

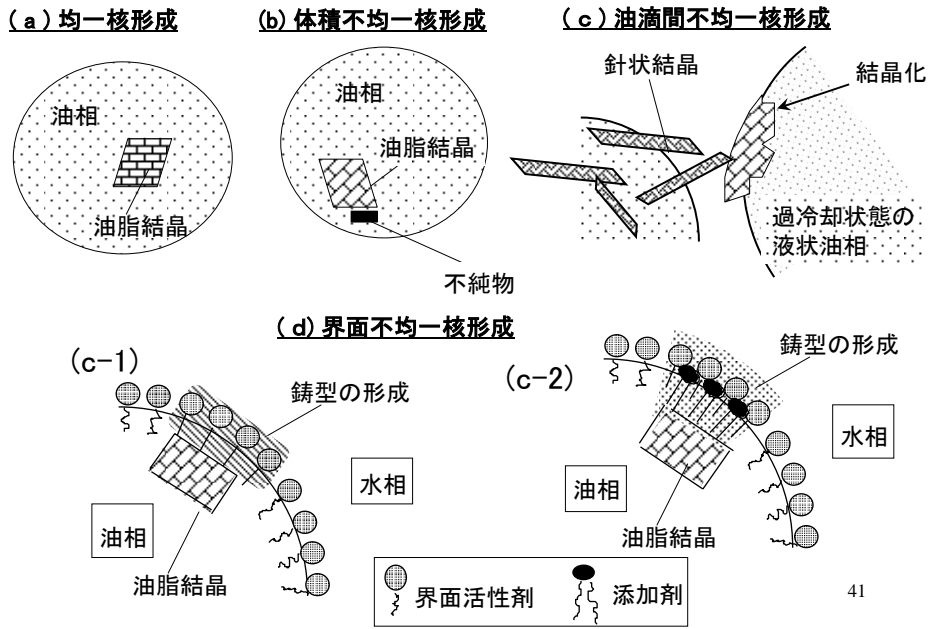


## O/Wエマルションの結晶化と部分合一



- 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

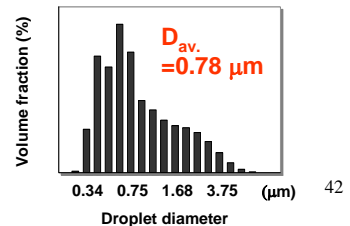
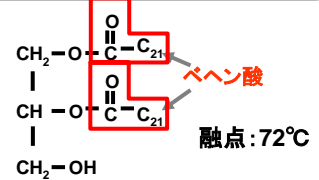
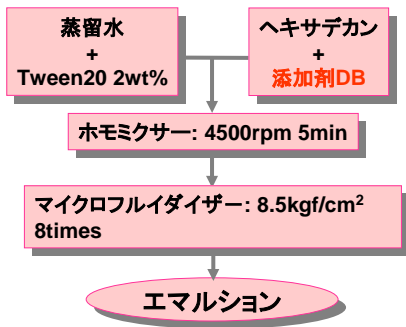
## O/W型エマルションにおける油相の結晶化



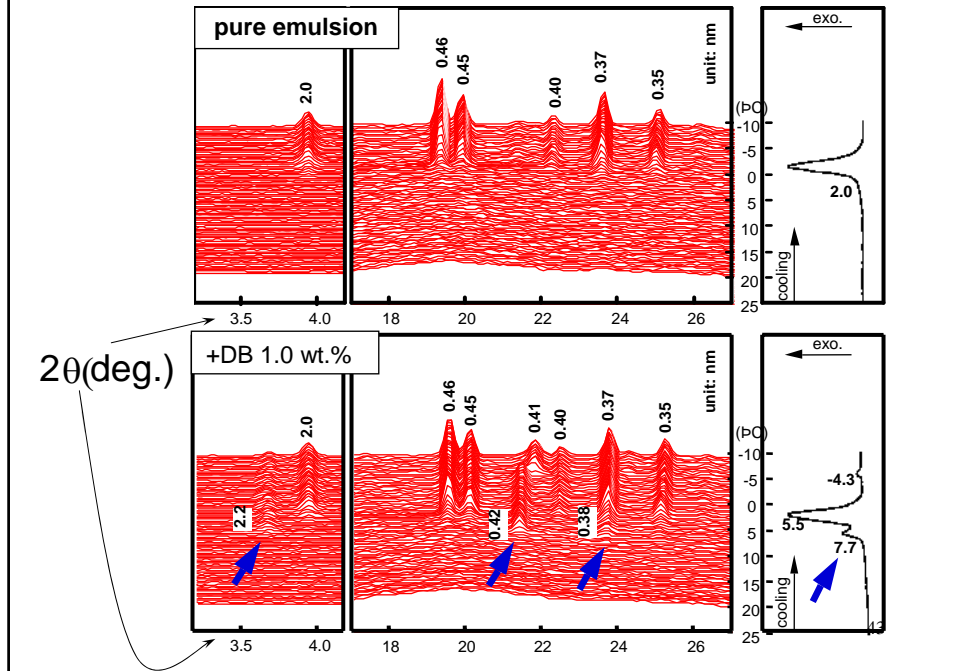
## N-ヘキサデカンO/Wエマルションの結晶化と添加物効果

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

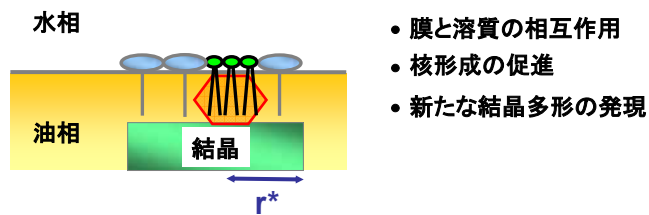
油相 : n-ヘキサデカン      Oil : water = 20:80 (w/w)  
 水相 : 蒸留水  
 界面活性剤 : ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート (Tween 20) 2(w/w)% to all  
 添加剤 : ジアシルベヘン酸 : C22 (DB)



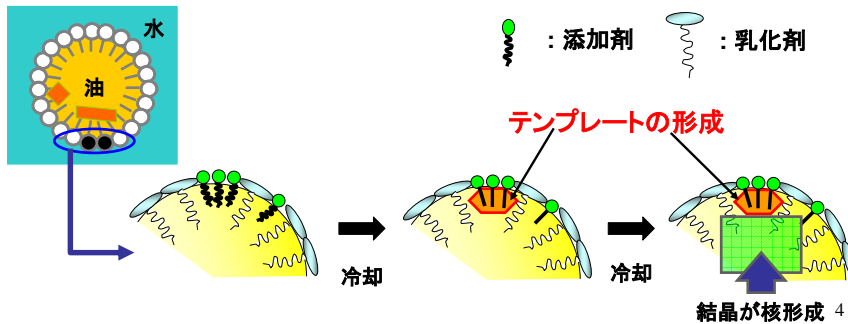
## Hexadecane emulsion (cooling process)

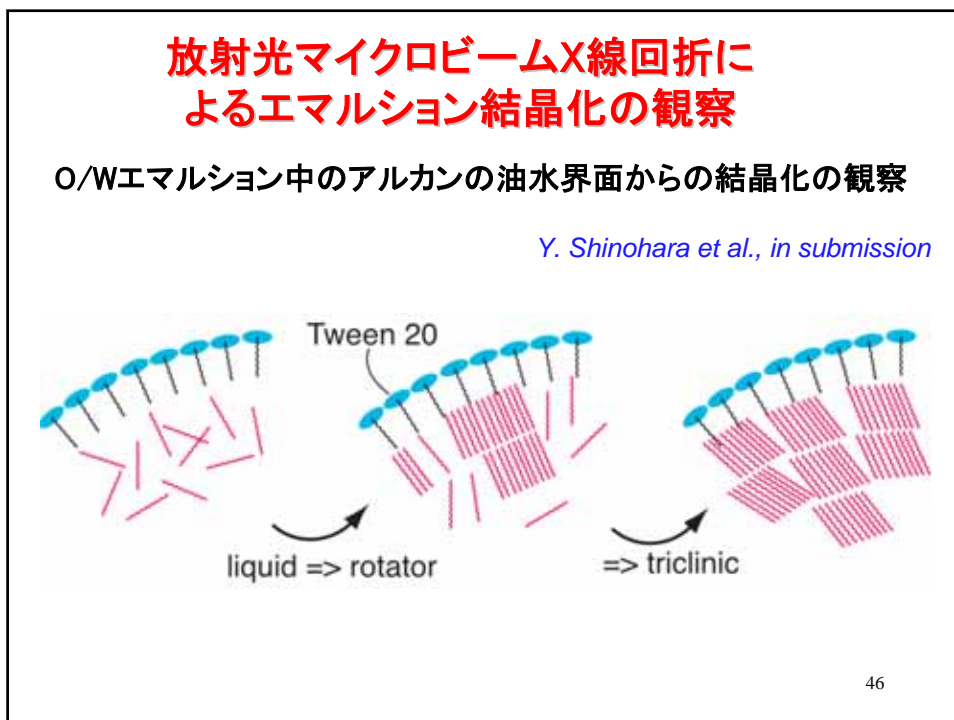
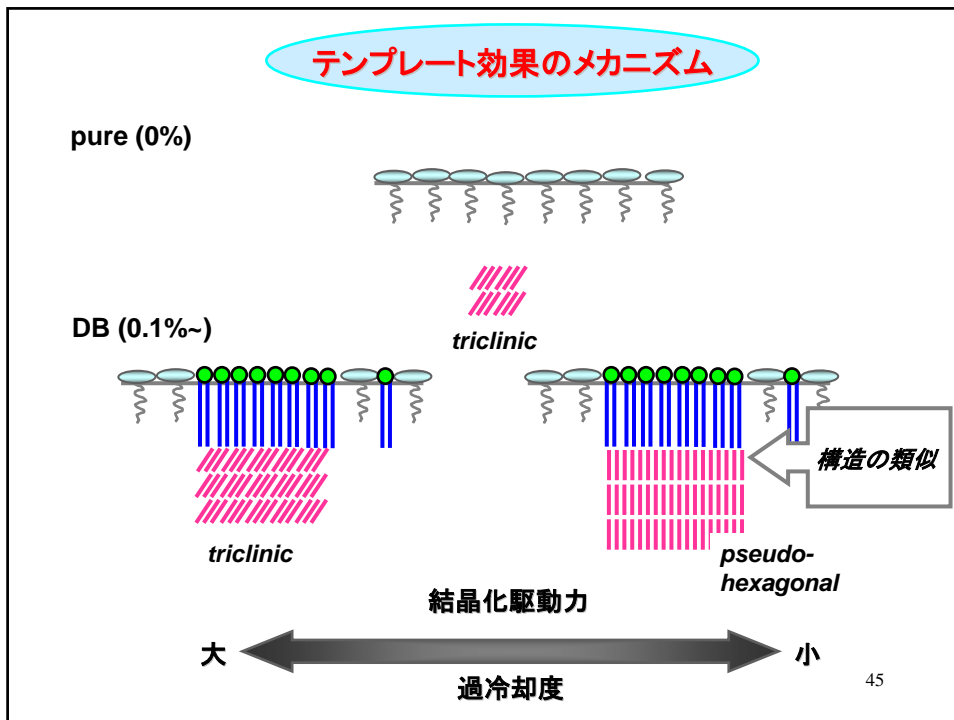


## 界面不均一核形成



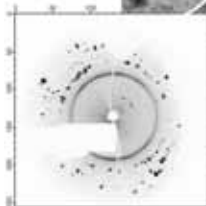
## 添加剤によるテンプレート効果のメカニズム



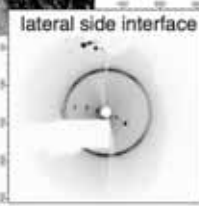


## エマルション界面と内部からのマイクロビームX線回折

エマルション油滴の上側の界面付近に照射した場合

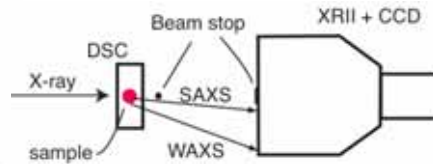


エマルション油滴の中心付近に照射した場合



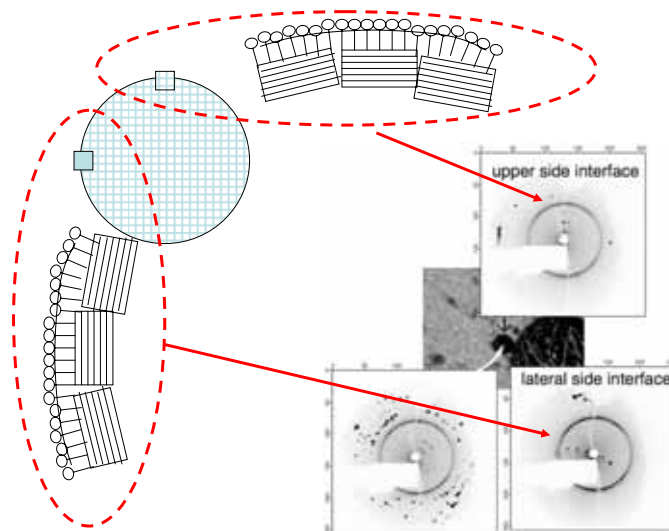
エマルション油滴の側面の界面付近に照射した場合

### 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



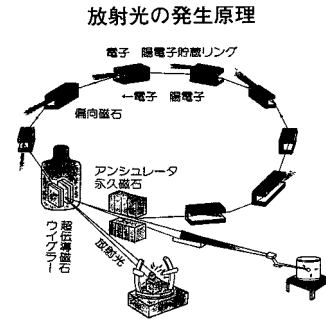
## 放射光X線回折の固体油脂への応用-まとめ

### (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](mailto:kyosato@hiroshima-u.ac.jp)

へメールしてください

50