

時間分割 in-situ X 線回折測定法を利用した、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  
**Elucidation of the Phase Behavior of Fat Crystals Occurring Cooling Process-dependent Manner by at Margarine Manufacturing Process Using a Time-resolved In-situ X-ray Diffractometry**

仲西 賢剛<sup>a</sup>, 御器谷 友美<sup>a</sup>, 石黒 隆<sup>a</sup>, 佐藤 眞直<sup>b</sup>, 上野 聡<sup>c</sup>  
Kengoh Nakanishi<sup>a</sup>, Yumi Mikiya<sup>a</sup>, Takashi Ishiguro<sup>a</sup>, Masugu Sato<sup>b</sup>, Satoru Ueno<sup>c</sup>

<sup>a</sup>ミヨシ油脂株式会社, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター, <sup>c</sup>広島大学大学院生物圏科学研究科  
<sup>a</sup>Miyoshi Oil & Fat Co. Ltd., <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>Graduate School of Biosphere Sciences Hiroshima University

豚脂(ラード)の主成分である 1,3-ジオレオイル-2-パルミトイルグリセロール(OPO)、とパームの主成分である 1,3-ジパルミトル-2-オレオイルグリセロール(POP)とを混合すると、分子間化合物(MC)が形成することが報告されている[1]。その硬い物性からシートマーガリン等に应用されているが、産業的な急速冷却条件での結晶化挙動はほとんど明らかになっていない。そこで、高い光輝度から短時間で測定可能な SPring-8 を利用し測定を行った。その結果、徐冷条件では形成していた MC が、急冷条件により形成しなくなることが示唆され、冷却速度や冷却温度により、MC 生成を制御できる可能性が示唆された。

キーワード： OPO、POP、2 phase diagram、Molecular Compound、SR-TXRD、XRPD

#### 背景と研究目的：

パーム油はアブラヤシより採れる植物油である。主に、東南アジアで大規模に生産され、保存安定性が高く、食用油だけでなくマーガリンなどの加工油脂や、石鹸の原料としても使用されている。一方、ラードや牛脂といった動物脂は、植物油と比べ風味がよく、フライ油や炒め物に使用することで独特の美味しさを出すことができるが、保存安定性に欠けるといった欠点も持つ。

そこで、これらを混合して使用することで、それぞれの利点を合わせ持った油脂を製造することが可能である。しかし、ラードの主成分である OPO と、パームの主成分である POP の 2 成分系では、それぞれの油脂結晶の他に、硬い物性を持つ MC を形成する。特に、1 : 1 の組成で徐冷時に形成される油脂結晶は、MC をほぼ 100% 生成することが、溱らにより報告されている[1]。この硬い物性を利用して、シート状に成形したマーガリンが存在し、この場合、シートの形を適度に維持するために、硬い物性を持つ分子間化合物を応用している。このように、加工油脂産業における商品開発において、油脂結晶組成中の、MC の生成をコントロールするための理論的指針を得る事は、大変に重要な課題である。我々は、MC 生成をコントロールするための手法として、製造工程中の油脂結晶化工程における結晶化挙動の、冷却速度に対する依存性を活用することに注目し、MC を 100% 生成する 1 : 1 組成の OPO/POP 2 成分系に対し、その結晶化挙動の冷却速度依存性を、示差走査熱量計(DSC)にて測定した。その結果、冷却速度上昇とともに POP,OPO,MC の 3 相の結晶化ピークが観測される状態が確認され、さらに 40 °C/min 以上に上昇すると MC ピークが消失することから 40 °C/min 以上で MC が生成しなくなっていることが考えられた。このように、冷却速度を変化させることにより、MC の形成をコントロールできる可能性が新たに示唆されたが、この仮説を実際に確かめるには、この温度プロセスにおいて生成する結晶相を、X 線回折測定により同定する必要がある。しかし、従来の X 線回折装置では光源の輝度が低いため、急冷下での数秒～十数秒間の間に变化してしまう相の転移を測定することは不可能である。そこで、光源輝度が高く、短時間で X 線回折測定が測定可能な SPring-8 を利用し、前述の DSC 測定で測定した 1 : 1 組成の OPO/POP 2 成分系について冷却過程や昇温時に生じる相変化、多形変化を解析することで、結晶相を同定し、冷却速度により MC 生成を制御できるという仮説を確かめることが今回の目的である。

## 実験：

BL19B2 の小角散乱装置に用いる試料は、99%以上の高純度トリグリセリド試料である、OPO と POP(共に月島食品工業(株)製)を重量比 1 : 1 の割合で混合して使用した。それぞれの試料を加熱融解後、精密天秤で精秤し、ボルテックスにて混合した。測定には、7 mm 四方の空洞を持つアルミセル(10 mm×10 mm×1 mm)を使用し、カプトンテープで両面をふさいだ後、OPO : POP = 1 : 1 試料を約 20  $\mu$ l、セルの横に空けた穴からマイクロシリンジで注入した。試料を入れたセルは、加熱冷却装置(リンカム社製)を使用し、液体窒素を利用して 100°C から -50°C まで冷却速度 5 °C/min または 40 °C/min で冷却した後に、3 分間保ち、その後、-50°C から 100°C まで 10 °C/min で加熱しながら測定した。入射 X 線はエネルギーをモノクロメータで 24 keV に単色化した 0.7 mm(垂直)×5 mm(水平)のサイズのビームをモノクロメータ下流の 2 つの X 線ミラー(第一ミラー：子午線湾曲ミラー、第二ミラー：サジタルシリンダーミラー、ミラー角 2 mrad)を用いて、ミラーから約 67 m 下流の検出器位置(第 3 ハッチ内)に集光して用いた。検出器は 2 次元ピクセル検出器 PILATUS 2M を使用した。ビームサイズは、集光したビームを検出器から約 5 m 上流の位置(第 3 実験ハッチ内)に設置した開口サイズ 0.4×0.4 mm<sup>2</sup>のスリットで成形して、試料に照射した。試料の直前には、上流からのバックグラウンド散乱抑制用のガードスリットとして 1 mm $\phi$ のアパーチャを設置した。試料は、検出器からカメラ長 752 m 上流の位置(第 2 実験ハッチ内)に設置した。カメラ長は、コーラゲンの回折パターン(構造周期：64 nm)を用いて校正した。ビームサイズは、検出器位置で約 0.3 mm $\phi$ であった。上流から試料までの X 線入射パス、試料から検出器までの透過 X 線と散乱 X 線のパスには真空パスを設置した。ダイレクトビームストッパーは、3 mm $\phi$ のカップ状のものを検出器直前の真空パスの中に設置した。検出時間は 3 秒毎に 1 秒間とし、放射光時間分割 X 線回折(SR-TXRD : Synchrotron Radiation Time-resolved X-Ray Diffraction)測定を行った。測定後、得られた同心円状のデータは、Image J のプラグインである 2D Detector を使用し、円周方向に積分後平均化することで一次元化した。一次元化データは、Exray Plot 2D を使用し、等高線プロットとして重ね書きを行った。すべての等高線プロットは、強度の最大値を 3-5 counts/(露光時間)としており、それ以上の強度をもつピークはすべて白色で示された。

## 結果および考察：

### 5 °C/min 冷却

OPO : POP=1 : 1 の試料を 100°C から -50°C まで 5 °C/min で冷却しながら、SR-TXRD 測定を行った(図 1)ところ、最初に、2°C から長面 4.6 nm、短面 0.42 nm の回折線を観察した。この回折線は、POP 単品の 5 °C/min 冷却 SR-TXRD 測定(Data not shown)から、POP の 2 鎖長  $\alpha$  型の結晶であると示唆された。次に、-0.25°C から観察した、長面 4.2 nm、短面 0.45 nm, 0.38 nm の回折線は、2 鎖長  $\beta$  型を示すため、MC の 2 鎖長  $\beta$  型の結晶であることが示唆された。また、長面 4.2 nm の回折線観察後も長面 4.6 nm の回折線は残っていた。その後、-4°C から長面 6.2 nm の回折線を観察したが、この回折線は、OPO 単品の 5 °C/min 冷却後 10 °C/min 加熱の SR-TXRD 測定(Data not shown)の挙動から、OPO の 3 鎖長  $\beta$  型の結晶であることが示唆された。この OPO は、最初に POP が結晶化したことで MC を形成できずに単独で結晶化したと推測した。また、3 鎖長構造をとることから、MC の  $\beta$  型を鋳型として  $\beta$  型の結晶を形成したと推測した。この場合、最初に観察した POP の結晶は、MC を形成するための OPO が存在するにもかかわらず、単独で結晶化したことが推測され、POP の結晶化が MC の結晶化になんらかの影響を与えているのではないかと考えた。

### 40 °C/min 冷却

OPO : POP=1 : 1 の試料を 40 °C/min で冷却しながら、SR-TXRD 測定を行った(図 2)ところ、最初に、-4.7°C から長面 5.2 nm、短面 0.41 nm, 0.38 nm の回折線を観察した。この回折線は、POP 単品の 40 °C/min 冷却 SR-TXRD 測定(Data not shown)から、POP の 2 鎖長 Sub- $\alpha$  型の結晶であることが示唆された。次に、-15°C から長面 3.4 nm の回折線を観察したが、これは OPO 単品の 40 °C/min 冷却 SR-TXRD 測定(Data not shown)から、OPO の 3 鎖長結晶であることが示唆された。しかし、副格子については Sub- $\alpha$  型なのか、 $\alpha$  型なのかは判断がつかなかった。急冷条件で観察した回折線は、5.2 nm と 3.4 nm だけであり、5 °C/min 冷却のときに見られた、長面 4.2 nm の 2 鎖長  $\beta$  型の MC の回折線(図 1)が観察できなかった。そのため、40 °C/min 冷却時には MC が形成していないことが示唆された。この結果は、DSC によって得られた結果を支持していた。

これらの冷却条件における結果から、MC は徐冷時には形成するが、冷却速度が速くなると形成しないことが示唆された。つまり、工業的な製造条件において、冷却管の表面にて油脂が急速に結晶化したときには、MC は形成していないことが想像できる。では、どのような温度履歴を経れば MC が形成するかを、冷却後の加熱測定を行うことで検討した。

#### 5 °C/min 冷却後の 10 °C/min 加熱

5 °C/min での冷却後、-50°C から 100°C まで 10 °C/min で加熱しながら、SR-TXRD 測定を行った(図 3)ところ、冷却時に観察した長面 4.6 nm と 6.2 nm の回折線が、12.5°C で消失し、4.2 nm の回折線のみになったことから、冷却時に形成した POP と OPO の結晶は、12.5°C で融解し、MC のみの相が形成したことが示唆される。このとき、4.2 nm の強度は 30 から 46 counts/(露光時間)へ増加したため、融解した POP と OPO は MC へと転移したことが示唆された。ただ、POP の 2 鎖長  $\alpha$  型の結晶と、OPO の 3 鎖長  $\beta$  型の結晶の融点は共に約 20°C であり、それぞれの結晶が融解するには多少低い温度であるが、周囲に MC の 2 鎖長  $\beta$  型の結晶が多量に存在する影響で、低い温度で転移が生じたのではないかと考えている。また、POP, OPO の結晶の融解により、短面の副格子構造が規則的に配列し、多くの回折線を生じたが、POP, OPO の結晶の影響が MC の単位構造に影響を与えている可能性が推測された。この長面 4.2 nm の MC の回折線は 37.5°C で消失した。

#### 40 °C/min 冷却後の 10 °C/min 加熱

40 °C/min での冷却後、10 °C/min で加熱しながら、SR-TXRD 測定を行った(図 4)ところ、冷却時にも観察した長面 5.2 nm, 3.4 nm の回折線が、-21.5°C から強度が減少した。それに伴い、4.2 nm の回折線を観察し、徐々に強度が増したため、加熱により、冷却時に形成した POP の 2 鎖長 Sub- $\alpha$  型の結晶と、OPO の 3 鎖長  $\beta$  型の結晶が、徐々に MC へと転移したことが示唆された。途中、長面 6.2 nm の回折線が-3.5°C から形成していたため、OPO は MC への転移を生じながらも、-3.5°C からは OPO が単独で 3 鎖長  $\beta$  型で結晶化していることが示唆された。このとき、長面 4.6 nm の回折線を確認したため、余剰な POP も 2 鎖長  $\alpha$  型の結晶として単独で結晶化していることが示唆された。長面 6.2 nm の回折線は 18°C で消失し、長面 4.2 nm の回折線の強度が 25 から 55 counts/(露光時間)に増加したため、18°C から MC の回折線が消失する 37.5°C までは MC の単相であることが示唆され、MC の効率的な製造の可能性が示唆された。

#### 今後の課題：

今後、パーム油やラードの組成に近づけるために、成分を増やしての実験が必要である。また、かき取り式冷却機内の冷却を想定して実験を行ったが、掻き取り(攪拌)の影響は今回の実験系では考慮していないため、今後は、せん断をかけた状態での測定が課題である。

#### 参考文献：

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

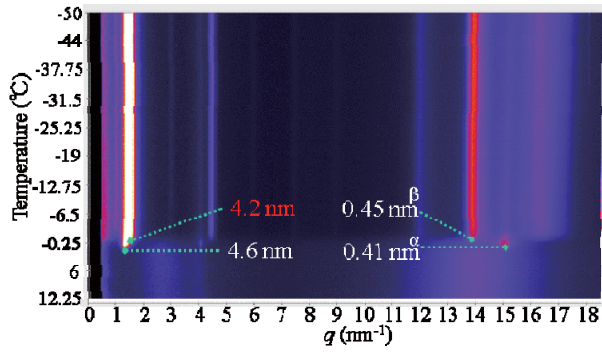


図 1. 冷却速度 5 °C/min での MC の結晶化挙動 MC の回折線を示す 4.2 nm を赤で示す。

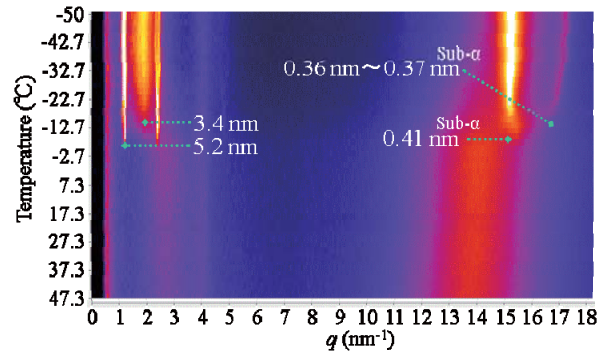


図 2. 冷却速度 40 °C/min での MC の結晶化挙動 MC の回折線を示す 4.2 nm が観察できなかった。

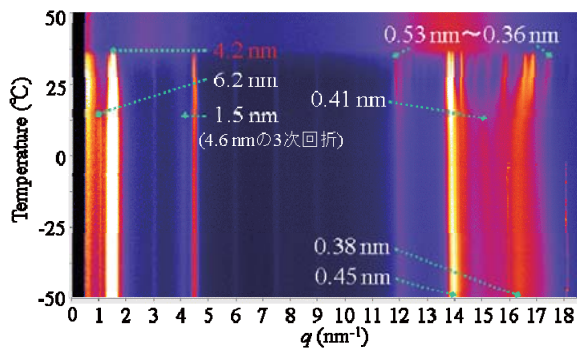


図 3. 冷却 5 °C/min 後 10 °C/min 加熱での MC の結晶化挙動 MC の回折線を示す 4.2 nm を赤で示す。

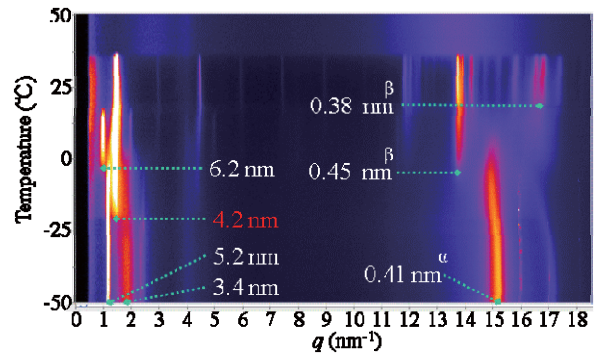


図 4. 冷却 40 °C/min 後 10 °C/min 加熱での MC の結晶化挙動 MC の回折線を示す 4.2 nm を赤で示す。