

## 食品油脂の低温保持過程における構造変化測定 Measurement of Structural Change in Food Lipid during Isothermal Storage at Low Temperature

中川 究也<sup>a</sup>, 宮川 弥生<sup>a</sup>, 香月 和敬<sup>a</sup>, 新谷 圭佑<sup>a</sup>, 古川 周平<sup>b</sup>  
Kyuya Nakagawa<sup>a</sup>, Yayoi Miyagawa<sup>a</sup>, Kazutaka Katsuki<sup>a</sup>, Keisuke Shintani<sup>a</sup>, Shuhei Furukawa<sup>b</sup>

<sup>a</sup>京都大学大学院農学研究科食品生物科学専攻, <sup>b</sup>オリエンタル酵母工業株式会社  
<sup>a</sup>Division of Food Science and Biotechnology, Graduate School of Agriculture, Kyoto University,  
<sup>b</sup>Oriental Yeast Co., Ltd.

食品油脂(および食品油脂を含有するエマルジョン食品)の等温保持過程における結晶化挙動の理解を目指し, WAXS と SAXS を用いた *in-situ* 結晶構造測定を実施した. 測定対象は食品産業において広く用いられている比較的融点の低い菜種油を採択し,  $-20^{\circ}\text{C}$  付近にて 15 h 程度保持した過程における WAXS, SAXS 測定を行った. 試料(菜種油)を注入した 2 mm 径キャピラリーチューブをビームラインにて一定温度に保持し, 一定時間の経過後に試料ステージに設置し測定を行った. 使用波長は 0.1 nm, カメラ長は 700 mm の WAXS モードと 3000 mm の SAXS モードの二通りの設定にて実験を実施した. 露光時間はいずれのモードについても 10 s に設定した. 保持過程初期において, 油脂の微結晶が懸濁した状態となるが, この懸濁した微結晶の構造が変化する過程をとらえることができた. 一定時間経過後に融液全体の結晶化が起こるが, その結晶化のタイミング, 結晶構造, 結晶化後の結晶構造変化は今回適用した保持温度それぞれについて異なることが明確に分かった. これはたとえば冷凍食品中の油脂の結晶化挙動と関わる基礎情報であり, 食品設計に有用なデータと期待できる.

**キーワード:** 菜種油, WAXS, SAXS, *in-situ* 結晶構造測定

### 背景と研究目的:

食品に含まれる油脂は, 食品の物性や機能性に大きくかかわっており, 食品中の油脂の構造を制御することは産業上の大きな課題である. 例えば, 生クリームやマヨネーズなどの O/W 型のエマルジョン食品は, 流通後の保存過程(冷凍など)において油脂の結晶化が進行し, 解乳化を引き起こす一因と考えられている[1][2]. 解乳化は製品の品質劣化と直結しているため, 食品の貯蔵過程における油脂の結晶化を制御することが望まれる. これ以外にも食品中の油脂の結晶化は製品の品質に重要な役割を果たすため, それに関する研究が多くなされてきた経緯があるものの, パーム油, ココナツ油, カカオ脂など, 構成成分が比較的少なく融点が高い植物油脂の, 主として常温における結晶転移の解明に研究が限定されていた[3][4]. 比較的融点が高い食品油脂の結晶化挙動に関する検討例は少なく[5], ある一定の温度に保持してから結晶化が始まるまでの時間, すなわち結晶化の誘導過程に関する検討はほとんど行われていない現状がある[1][2]. そこで本測定課題では, 菜種油(および市販マヨネーズ)を測定対象とし, 低温保持過程( $-20^{\circ}\text{C}$  付近)における WAXS, SAXS 測定を実施した. 結晶化誘導期間内と誘導期後の双方の結晶構造変化を追跡した.

### 実験:

菜種油を 2 mm 径キャピラリーチューブ内に注入し, それぞれ $-17$ ,  $-20$ ,  $-25^{\circ}\text{C}$  に保持した恒温水槽内に投入, それぞれの温度にて保持した. 一定時間経過した後にキャピラリーチューブを速やかに取り出し, 別途同温度にて保持されたサンプルホルダ(鉄製 50×60 mm, 10 mm 厚の板にチューブ保持用のスペースとビーム透過穴を加工してある)に保定, これを測定ステージに設置して測定を実施した. 尚, サンプルホルダは断熱材(10 mm 厚スタイロフォーム)にて被覆しており, 測定の直前まで試料の保持温度と同じ温度にて予冷して使用した. ホルダを覆う断熱材の両側面にはあらかじめペルチェ素子(40×40 mm<sup>2</sup>)を貼り付け, 測定ステージに設置している間はこれらを作動させ断熱材表面の温度上昇をできるだけ抑制した. このサンプルホルダにセットした試料温度

の変化は、測定時間内に 1°C 以内であることを確認している。また、サンプルホルダを設置する測定ステージも、測定前にドライアイスを用いて予冷し、測定中の不測の温度変化を避けた。設定した保持温度と時間の条件と同数の試料を準備し、試料はそれぞれ一度のみ測定に供した。また、キャピラリーチューブを用いた測定とは別に、市販マヨネーズを温調ステージ内(リング状の試料室に定量を封入)に設置し、-20°C に保持したまま試料を交換することなく in-situ で測定を実施した。

散乱測定はカメラ長 3000 mm の SAXS モードと 700 mm の WAXS モードの二通りの設定にて実験を実施し、使用 X 線強度は 30 keV とした。ビームサイズは開口 0.4×0.4 mm<sup>2</sup> のスリットにより成形して用い、露光時間はいずれのモードとも 10 s に設定した。検出器は PILATUS 2M (Dectris Ltd.)(検出面サイズ 253.7×288.8 mm<sup>2</sup>、ピクセルサイズ 172×172 μm<sup>2</sup>)を使用した。尚、カメラ長較正にはベヘン酸銀の回折周期を用いた。

### 結果および考察：

菜種油を冷却し、一定の温度にて保持する過程において、油脂の微結晶が懸濁した状態となることが視認できる。保持温度に依存した一定の誘導期を経た後、融液全体の結晶化が起こる。菜種油を-20°C に保持した過程における散乱プロファイルの推移を Fig.1 に示す。図中に明示するように誘導期間(5 h まで)と融液全体の結晶化後(7 h 以降)の散乱ピークを測定できていることが確認できた。誘導期間においては液体のトリアシルグリセロールに由来するブロードなピークに加え、60 Å 付近に鎖長構造に対応するピークが確認できた。構造サイズから 3 鎖長構造と判断して妥当である。また、4.16 Å 付近の微少なピークから α 形結晶の形成も確認できた。誘導期間の経過に伴い、60 Å 付近のピークは減じる傾向が伺え、特に誘導期後半では 3 鎖長構造が消失していると考えられる。その後、非常に顕著な結晶形成が大きな結晶化ピークより確認できる。ここで生じた結晶は約 42 Å 付近にピークを有することから 2 鎖長構造を主とすることが分かる。また、広角領域の結晶ピークは β, β' 形の結晶形成を示している。これらの結晶多形の転移は、今回適用した等温条件下、誘導期後 6 h 程度の測定時間範囲においては確認できなかった。今回得られたデータは、冷凍下の油脂の結晶化の誘導期において、おそらく高融点フラクションの結晶に由来する 3 鎖長構造が形成するが、これがいったん消失した後にフラクション全体の結晶化が起こっていることを示唆する。誘導期はこの消失時間と対応していると考えられた。

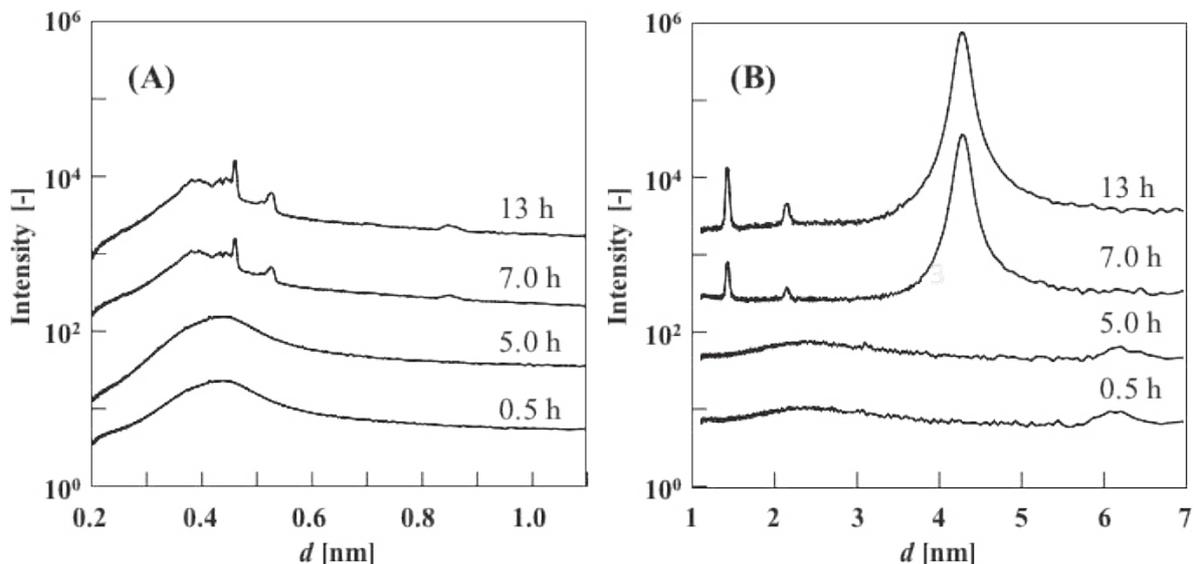


Fig.1. -20°C 等温保持過程における菜種油の結晶構造変化

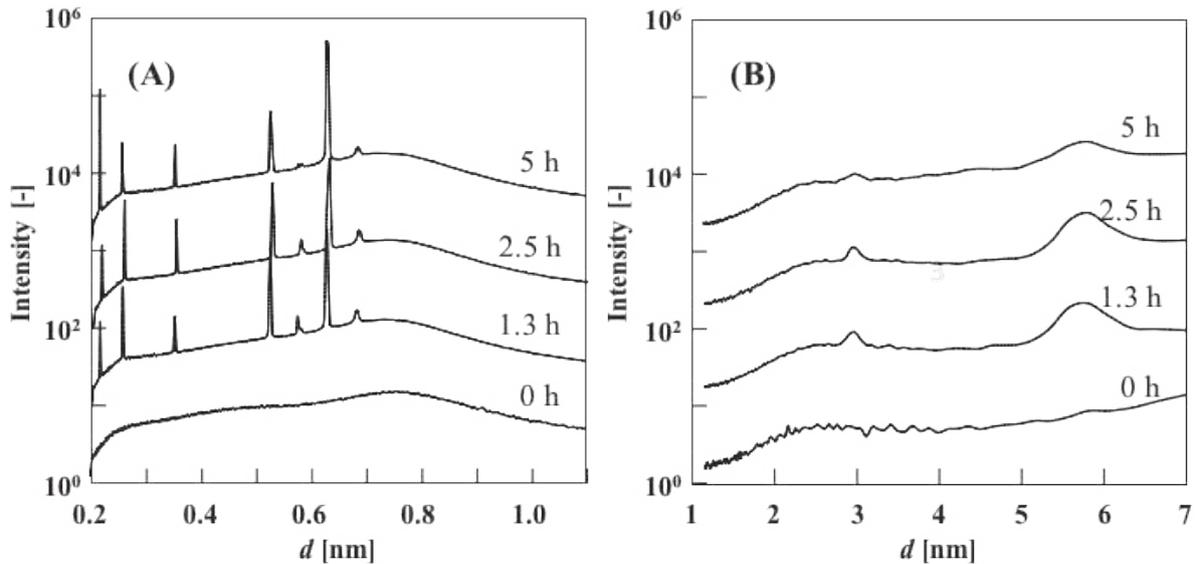


Fig. 2.  $-20^{\circ}\text{C}$  等温保持過程における市販マヨネーズの結晶構造変化

市販マヨネーズを $-20^{\circ}\text{C}$ に保持した過程における散乱プロファイルの推移を Fig.2 に示す. このマヨネーズに使用されている油脂は先に使用した菜種油と組成が異なるためその主たる構造を反映するピークは異なる位置に観察されている. また, エマルションの状態を観察を実施しているため, 氷結晶に由来する鋭いピークが広角側に複数見ることができた(2.2, 2.7, 3.7, 5.4, 6.3 Å 付近など. 0 h の試料は常温にて測定のためこれらのピークはない). 先の菜種油の誘導期における観測結果と同様, 等温にて保持される過程において, 試料全体にわたる油脂結晶化が起こる以前に, 特定の結晶構造の変化が進行していることが示唆された(30 Å 付近のピークの変化から). ただし, 同じ試料に対して頻繁に X 線を照射したこの測定においては(10 s の露光を 900 s 間隔), 最終的に試料の崩壊が生じてしまい, 試料全体にわたる油脂の結晶化に至るまで測定を継続できなかった. そのため取得したデータの信頼性は低く, 今後の課題として残った.

#### 今後の課題:

エマルション食品中の油脂においても, 油脂結晶化の誘導期が鎖長構造変化と関連性していることが想定される. 本課題の実施によって得たノウハウを基に, 詳細な検討を今後のビームタイムにて実施したい.

#### 参考文献:

- [1] Y. Miyagawa et al., *J. Oleo Sci.*, **11**, 1169–1174 (2015).
- [2] Y. Miyagawa et al., *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **in press** (2016).
- [3] S. Ueno et al., *J. Phys. Chem. B* **101**, 6847–6854 (1997).
- [4] K. Sato, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 2255–2265 (2001).
- [5] L. Barba, S. Arrighetti, S. Callgaris, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **115**, 322–329 (2013).