

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,b</sup>, 石黒 隆<sup>a</sup>, 上野 聡<sup>b</sup>  
Kengoh Nakanishi<sup>a</sup>, Takashi Ishiguro<sup>a</sup>, Satoru Ueno<sup>b</sup>

<sup>a</sup> ミヨシ油脂株式会社, <sup>b</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> Graduate School of Biosphere Sciences Hiroshima University.

豚脂の主成分 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 1,3-ジパルミトイル-2-オレオイルグリセロール(POP)を混合すると、1:1 の比で分子間化合物(MC)が形成する [1]。これはオレイン酸基を多く含むが融点は室温以上であり、飽和脂肪酸やトランス脂肪酸の代替として期待されるが、産業的な条件下での結晶化挙動は不明である。今回、OPO/POP 比を前回測定した 5:5 から 6:4、4:6 に変化させ、*in situ* 時分割 X 線回折測定を行ったところ、組成の変化により MC 生成を制御できることが示唆された。

キーワード: OPO、POP、2 phase diagram、Molecular Compound、SR-TXRD、X-Ray Powder Diffraction

背景と研究目的:

近年、水素添加油脂に含まれる飽和脂肪酸やトランス脂肪酸について、多く摂取した場合に、心筋梗塞、糖尿病のリスクや、冠動脈性心疾患のリスクを高めることが明らかになっている。しかし、マーガリンは保形性や可塑性が必要なために、これらの含有量が多く、その減少は直接硬さに影響を与えるため難しい。そのため、これらの低減の目的で、パーム油の分別油やエステル交換油などの利用も盛んに行われているが、粗大結晶を形成するなど課題も多い。さらに、硬さを補うためにワックスなどを利用する方法も提案されているが、口どけの悪さや味の悪さが問題となってしまう。そこで、着目したのが分子間化合物(MC)である。

マーガリンやショートニングといった加工油脂製品は、パーム油や豚脂といった食用油脂の混合物から製造されている。その組成は由来によって様々であるが、パーム油であれば、1,3-ジパルミトイル-2-オレオイルグリセロール(POP)が、豚脂であれば、1,3-ジオレオイル-2-パルミトイルグリセロール(OPO)が主成分である。これらの油脂は対称型と呼ばれ、POP と OPO を混合させると、1:1 の比率で MC を形成することが報告されている。

MC とは、2 種類の油脂の分子間に強い相互作用が働き、あたかも 1 分子のように振舞う現象である。また、OPO と POP が形成する MC は、冷却時に直接最安定型であるβ型の結晶を形成することが報告されている[1]。その結果、MC はオレイン酸基を多く含むにもかかわらず融点は常温以上となる。そこで、このβ型の MC の高密度、高融点の物性を利用することで、現在問題とされている飽和脂肪酸やトランス脂肪酸の代わりにマーガリンやショートニングの固さを形成できるのではないかと大いに期待している。

これまで当社にて、MC を生成する OPO/POP 2 成分系の OPO:POP = 5:5、又は 6:4、4:6 の試料を用い、示差走査熱量計(DSC)を使用して冷却速度を変化させた場合の相変化挙動の観察を行った。その結果、MC の結晶化は冷却速度に大きく依存し、冷却速度の上昇とともに結晶化ピークが 2 つ、3 つと分かれることから、冷却速度の上昇により複数の結晶相が生成されることが示唆された。また、OPO:POP = 5:5 の試料を用いた場合、MC 由来だと推測されるピークが冷却速度 40 °C/min 以上で観察できなくなったため、40 °C/min 以上では MC が生成しなくなったことが考えられた。そこで前回、我々は光源輝度が高く短時間で X 線回折が測定可能な SPring-8 の BL19B2 を利用し、OPO:POP = 5:5 の試料を用いて、冷却速度依存的に変化した結晶相を同定し、MC の形成を冷却速度によりコントロールできる可能性を示した[2]。

一方、OPO:POP = 6:4 の試料を用いた場合、MC 由来だと推測される発熱ピークは冷却速度 20 °C/min ですでに観察できなくなったが、OPO:POP = 4:6 の試料を用いた場合では、冷却速度 40 °C/min でも MC 由来だと推測される発熱ピークが観察された。このように、組成を変化させることによって 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、これらの仮説を実際に確かめるためには、温度プロセスにおいて生成した結晶相を、前回同様に X 線回折測定により同定する必要がある。

今回は、組成を変化させた場合の相変化、多形変化を解析することを目的とし、前述の DSC 測定で測定した 6:4 および 4:6 の組成の OPO/POP 2 成分系について、DSC データの各ピークに対応する結晶相を同定して、「組成を変化させることによって MC 生成を制御できる」という仮説の実証を試みた。また、前回実施できなかった冷却速度での、相変化や多形変化も観察した。

#### 実験：

試料は、純度 99 % 以上の OPO と POP(月島食品工業(株)製)を使用し BL19B2 の小角散乱装置を使用して放射光時間分割 XRD 測定 (SR-TXRD: Synchrotron Radiation Time-resolved X-Ray Diffraction) を行った。OPO と POP は重量比 5:5、4:6 および 6:4 の割合で精密天秤を用いて精秤し、加熱融解後、ボルテックスにて混合した。測定には、中央に直径 5 mm の空洞を持つ円形のアルミセル(直径 12 mm、厚み 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ピペットで注入した。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、10 °C/min、15 °C/min、20 °C/min、25 °C/min、30 °C/min、35 °C/min、40 °C/min で冷却した。その後、3 分間保持し、-50 °C から 100 °C まで 10 °C/min で加熱しながら測定した。X 線エネルギーは 24 keV、カメラ長は 741 mm、検出器は PILATUS 2M を使用した。検出時間は 3 秒毎に 1 秒間としたが、データ転送のため 0.3-0.4 秒の追加時間がかかった。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 Plot Radially 2.2 を使用し、円周方向に積分後平均化することで次元化した。次元化データは、Exray Plot 2D Ver 1.30 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 20 としており、それ以上の強度をもつピークはすべて白色の同色で示された。

#### 結果および考察：

まず、図 1 に OPO:POP = 5:5 の試料における SR-TXRD 測定結果を示す。冷却速度 10 °C/min では、最初に中抜き三角で示した鎖長構造 4.6 nm、副格子構造  $\alpha$  型の回折線が観察された(図 1d)。これは以前の実験より、 $\alpha$  型 POP 由来の回折線であることが示唆された[2]。次に、矢印で示した 4.2 nm、 $\beta$  型の回折線が観察された。これは  $\beta$  型 MC 由来の回折線であると考えられる。その後、白三角で示した 6.2 nm の OPO 由来だと示唆される回折線が観察された。この結果は冷却速度 5 °C/min の結果とほぼ同じであった。冷却速度 20 °C/min では冷却速度 10 °C/min の測定結果と同様に、まず中抜き三角で示した  $\alpha$  型 POP 由来の回折線が、次に矢印で示した  $\beta$  型 MC 由来の回折線が観察されたが、6.2 nm の OPO 由来の回折線は観察されなかった(図 1c)。この傾向は冷却速度 25 °C/min まで変化しなかった。一方、冷却速度 30 °C/min ではこれまで最初に観察されていた 4.6 nm の回折線が観察されず、5.2 nm、Sub- $\alpha$  型の回折線が最初に観察された(図 1b)。これは、以前の実験より Sub- $\alpha$  型 POP 由来の回折線であると考えられる。加えて、冷却速度 25 °C/min 以下では副格子構造として強い  $\beta$  型の回折線が観察されたが、冷却速度 30 °C/min 以上では Sub- $\alpha$  型の回折線が強く観察された。冷却速度 40 °C/min では冷却速度 30 °C/min と同様の傾向を示したが、4.2 nm、 $\beta$  型の回折線はほとんど観察されなかった(図 1a)。

以上の結果より、OPO:POP = 5:5 の試料を用いた場合、冷却速度が 30 °C/min 以上になると Sub- $\alpha$  型 POP 由来の回折線が観察され、それに伴って  $\beta$  型 MC の回折線が観察されなくなった。よって、MC を優位に得るためには、冷却速度を 25 °C/min 以下にする必要があることが示唆された。また、30 °C/min 以上では Sub- $\alpha$  型 POP の結晶核形成が  $\alpha$  型 POP の結晶核形成より優位に生じることが推察された。加えて、 $\alpha$  型 POP の結晶は MC の結晶化を促進したが、Sub- $\alpha$  型 POP の結晶は MC の結晶化を促進しなかったことが推察された。

次に、図 2 は OPO:POP = 4:6 の試料を用いた SR-TXRD 測定結果である。冷却速度 10 °C/min では、5:5 の試料を用いた場合と同様に、最初に鎖長構造 4.6 nm、副格子構造  $\alpha$  型の POP 由来の回折

線が観察され、その後 4.2 nm、 $\beta$ 型の MC 由来の回折線が観察されたが、OPO 由来の 6.2 nm の回折線は観察されなかった(図 2d)。この傾向は、冷却速度 35 °C/min まで観察されたが、冷却速度が増大するにつれて、 $\alpha$ 型 POP 由来の回折線を観察してから $\beta$ 型の MC 由来の回折線が観察されるまでの時間が徐々に増大した(図 2b,c,d)。この結果、 $\beta$ 型を示す副格子構造の回折線が徐々に弱くなり、 $\alpha$ 型を示す回折線が徐々に強くなった。冷却速度 40 °C/min では、 $\beta$ 型を示す回折線はわずかに観察されたが、主な回折線は $\alpha$ 型を示す回折線であった(図 2a)。これらの結果より、POP の組成が多い系においては、5:5 の試料の場合と比較して MC が形成しやすく、冷却速度 40 °C/min においても形成したことが示唆された。また、Sub- $\alpha$ 型の回折線が観察されなかったことから、POP の組成が多い系では Sub- $\alpha$ 型の結晶多形は形成しにくいことが推察された。

最後に、OPO:POP = 6:4 の試料での SR-TXRD 測定結果を図 3 として示す。冷却速度 10 °C/min では、5:5 の試料を用いた場合と同様に、最初に中抜きで示した鎖長構造 4.6 nm、副格子構造 $\alpha$ 型の POP 由来の回折線が、次に矢印で示した 4.2 nm、 $\beta$ 型の MC 由来の回折線が観察され、その後、白三角で示した OPO 由来の 6.2 nm の回折線が観察された(図 3d)。冷却速度 5 °C/min でも同様の回折線が観察されたが、冷却速度 15 °C/min では、4.6 nm、 $\alpha$ 型の回折線が観察されず、冷却速度 20 °C/min では、MC 由来の 4.2 nm、 $\beta$ 型の回折線がほとんど観察されなかった(図 3c)。冷却速度 25 °C/min 以上では、中抜きで示した 5.2 nm、Sub- $\alpha$ 型の POP 由来の回折線と、白三角で示した 5.2 nm、 $\alpha$ 型の OPO 由来の回折線のみが観察された(図 3a,b)。

これまで示した通り、OPO が多い組成の系では MC が優位に形成したのは冷却速度 10 °C/min 以下であり、5:5 の試料を用いた時に比べ、MC を形成しにくいことが推察された。また、POP が Sub- $\alpha$ 型の結晶多形を形成しやすくなっており、OPO が POP の Sub- $\alpha$ 型の結晶多形に影響を与えていることが示唆された。つまり、組成の変化により Sub- $\alpha$ 型 POP の結晶核形成を抑制することが MC の優位な形成に重要である可能性が推察された。

#### 今後の課題：

今回の実験から、単独で存在する POP や OPO が、MC の形成に影響を与えていることが強く示唆された。今後は 2 成分系に限らず、融点の高いトリパルミチン(PPP)、1,2-ジパルミトイル-3-オレオイルグリセロール(PPO)や、融点の低い 1,2-ジオレオイル-3-パルミトイルグリセロール(OOP)、トリオレイン(OOO)の MC への影響や、実際のパーム油、ラード混合系での MC の冷却速度依存的な形成について明らかにしていきたいと考えている。

#### 参考文献：

- [1] Minato, A. et al, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 1213-1220(1997).
- [2] 仲西賢剛 他、平成 26 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2014A), p.p.153-156, 2014A1704.

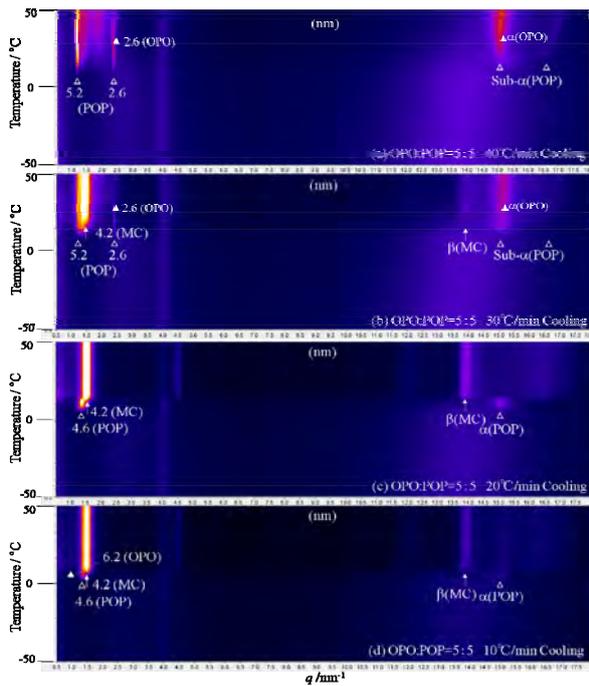


図 1. OPO:POP = 5:5 試料を用いた SR-TXRD 測定結果 (a) 40 °C/min 冷却 (b) 30 °C/min 冷却 (c) 20 °C/min 冷却 (d) 10 °C/min 冷却

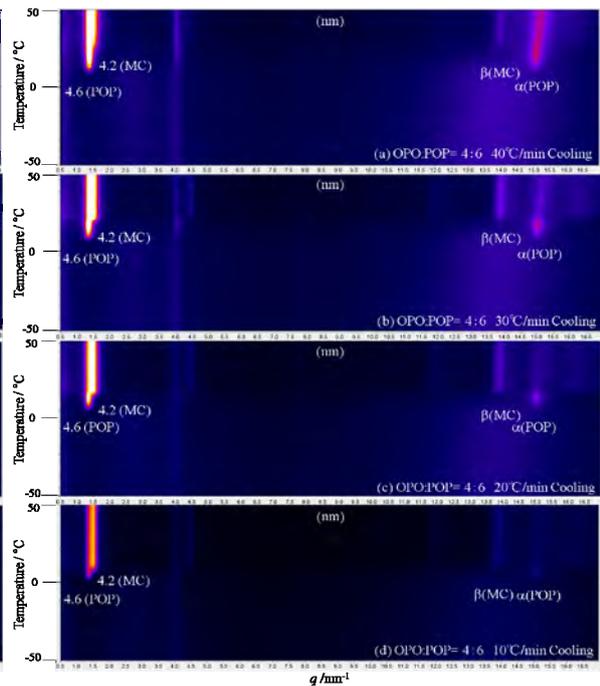


図 2. OPO:POP = 4:6 試料を用いた SR-TXRD 測定結果 (a) 40 °C/min 冷却 (b) 30 °C/min 冷却 (c) 20 °C/min 冷却 (d) 10 °C/min 冷却

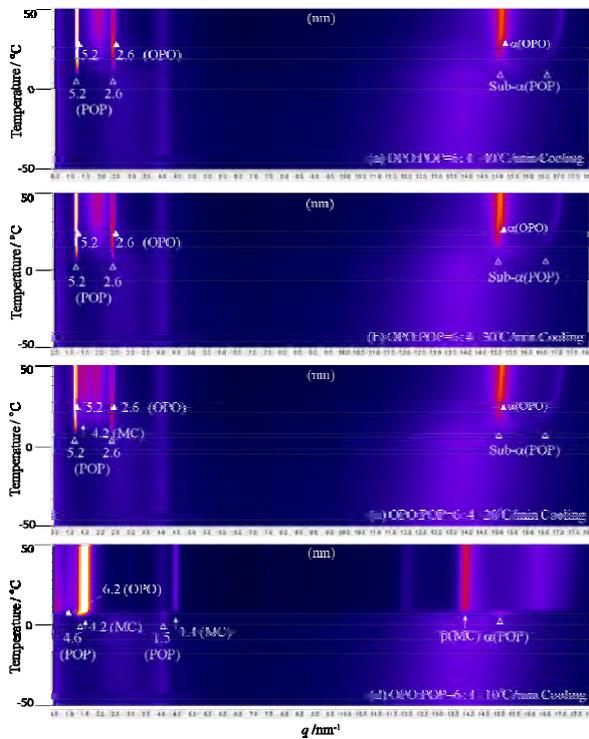


図 3. OPO:POP = 6:4 試料を用いた SR-TXRD 測定結果 (a) 40 °C/min 冷却 (b) 30 °C/min 冷却 (c) 20 °C/min 冷却 (d) 10 °C/min 冷却