

時間分割 in situ X 線回折測定法を用いた、パーム油およびココアバター  
結晶化制御のための三成分系トリアシルグリセロール混合物の  
動的相挙動に関する研究

**Time-resolved in situ X-ray Diffraction Study on Dynamic Phase Behavior  
of Ternary Triacylglycerol Mixtures for Crystallization Control of Palm Oil  
and Cocoa Butter**

吉川 真一  
Shinichi Yoshikawa

不二製油(株)  
Fuji Oil Co., Ltd.

油脂加工食品の製造工程における結晶化制御が不適切な場合、保存時の経日的な硬さ上昇や粗大結晶の生成を招き、製品の品質が低下する。このような問題は、パーム油やココアバターを配合した製品で典型的に見られ、主成分であるトリアシルグリセロール(TAG)の混合相挙動に深く関係する。本研究では、両油脂の主成分を含む三成分 TAG 混合物について小角 X 線散乱(SAXS)測定を時分割で行い、加熱溶解後の冷却→加熱再溶解プロセスにおける相挙動の組成および冷却条件依存性を明らかにした。

**キーワード：** トリアシルグリセロール、混合相挙動、結晶多形、小角 X 線散乱、  
示差走査熱量測定、偏光顕微鏡観察

**背景と研究目的：**

半固形状または固形状の油脂加工食品は固体脂を含有し、存在する油脂結晶の状態(量、形状、サイズ、分散性等)が製品の品質を大きく左右する。その大部分はトリアシルグリセロール(TAG)結晶で構成され、製造時の冷却によって溶解状態から生成する。結晶化が不完全な場合、製品保存中に結晶化が進行し、経日的な硬さ上昇や粗大結晶の生成を引き起こす。これらの現象は、可塑性の低下、ざらつきや不良な口溶けの発現、白化等の品質劣化を招く。したがって、製造工程内で結晶化を完了させることが望ましく、製造者は冷却を強化するあるいは結晶化の速い油脂を配合するなどして対処してきた。ところが、これらの方法では熱力学的に不安定な結晶が生じ易く、保存中にゆっくり安定化すると上記と同様の現象が起こる。

このような問題は、パーム油を配合したマーガリンやショートニング、ココアバターを含有するチョコレートで典型的に見られる。油脂結晶の状態は多形と密接に関係し、マーガリンやショートニングの可塑性には  $\beta$ 型が、チョコレートの型離れ、パチンと割れるスナップ性、口溶けには V 型( $\beta_2$ 型)が良いとされる[1]。このため、製造時に不安定な結晶が生じた場合には、テンパリングと呼ばれる調温操作によりこれらの多形へ速やかに転移させてから製品を保存する。しかし、この工程はコストと出荷までのリードタイムを増加させるため、省略による生産効率化が求められている。そこで、冷却条件と油脂配合を最適化することによるテンパリング省略の可能性について検証するため、パーム油またはココアバターの主成分を含む TAG 混合物を用いて相挙動の組成および冷却条件依存性を調べることにした。

主成分 TAG として、パーム油には tripalmitoyl glycerol(PPP)、1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl glycerol(POP)、1-palmitoyl-2,3-dioleoyl glycerol(POO)が含まれ、おおよそその組成比は PPP/POP/POO = 1/4/4 である[2]。マーガリンやショートニングでは物性調整のために分別パーム油(パームステアリン、パームオレイン等)を混合することがあり、これに伴う 3 成分比の変化が相挙動に影響する。ココアバターには 1,3-distearoyl-2-oleoyl glycerol(SOS)が主成分の一つとして含まれ[3]、これと分子間化合物を形成する 1,2-distearoyl-3-oleoyl glycerol(SSO)[4]または 1,3-dioleoyl-2-stearoyl glycerol(OSO)[5]を含む油脂は、ココアバターの相挙動を大きく変える可能性がある。よって、TAG 混合試料を PPP/POP/POO

および SOS/SSO/OSO の 2 種類に設定し、加熱溶融後の冷却→加熱再溶融プロセスにおける相挙動を調べた。測定は示差走査熱量計(DSC)および X 線回折装置(XRD)を用いて in situ で同時に行い、試料組成および冷却条件を変えて両パラメータに対する相挙動の変化を観察した。

まず、PPP/POP/POO のモデル試料として POP 単成分と PPP/POP = 1/3 の 2 成分混合物を用意し、冷却速度を 1 °C/min、加熱速度を 5 °C/min にした時の相挙動を比較した。POP 単成分では、冷却過程で主に  $\gamma$  型結晶が生成し、加熱により  $\delta$  型および  $\beta'$  型に転移した。一方 PPP/POP = 1/3 では、冷却過程で主に  $\beta'$  型結晶が生成し、加熱による転移はほとんど見られなかった。しかし、この 2 成分系で冷却速度を 4 °C/min にすると、冷却過程において PPP  $\alpha$  型および  $\beta'$  型、POP  $\gamma$  型の共晶(別々の結晶として相分離した状態)が生成し、加熱過程で複雑な転移挙動を示した。このことは、組成制御によってテンパリングに頼らない安定な  $\beta'$  型結晶の生成が可能であること、その相の安定的な出現には冷却条件の制御が必要であることを示唆している。また、SOS/SSO/OSO のモデル試料である SOS/OSO = 1/1 の相挙動を調べたところ、降温速度 2 °C/min の冷却プロセス中に V 型様結晶が生成し、テンパリング省略の可能性が示された。ただ、この 2 成分系をベースとしたチョコレートでは固化速度、型離れ、スナップ性、耐熱性が不十分なため、SSO 添加による改善を検討している。

上記知見を実際のプロセスに反映させるためには、いずれも 3 成分系で評価する必要がある。しかし、3 成分系で生成する結晶相からの X 線回折パターンは非常に複雑で、X 線強度が不足する実験室系の XRD では相同定を行うことができなかった。そこで、高輝度 X 線光源を有する SPring-8 での時間分割 in situ 小角 X 線散乱(SAXS)測定によりこの問題を解決し、冷却加熱過程で起こる相変化の全容を明らかにすることとした。

#### 実験：

BL19B2 の SAXS 装置を用いて、加熱溶融した TAG 混合試料の冷却および再加熱過程における X 線回折像を時分割で取得し、その変化から同プロセス中に起こる動的相挙動の試料組成および冷却条件依存性を調べた。TAG には高純度品( $\geq 99\%$ )を用い、POO はラセミ体のもを使用した。試料は冷却加熱装置を備えた SAXS 用ステージにセットし、カメラ長 78 cm(バヘン酸銀で校正)のもと露光時間 4 s、インターバル 2 s で 24 keV の X 線を断続的に照射した。データの取得は検出器 PILATUS3 2M を通して行い、散乱ベクトル  $q = 0.25\text{--}20 \text{ nm}^{-1}$  の範囲について解析を行なった。温度条件は、90 °C 10 min → 1 °C/min または 4 °C/min 冷却 → -20 °C → 5 °C/min 加熱 → 90 °C(PPP/POP/POO)、および 60 °C 10 min → 2 °C/min 冷却 → -20 °C 10 min → 2 °C/min 加熱 → 60 °C(SOS/SSO/OSO)とした。

#### 結果および考察：

二成分系同様、三成分系にも冷却過程で  $\beta'$  型結晶(PPP/POP/POO)やココアバター V 型様結晶(SOS/SSO/OSO)を生成する TAG 組成が存在し、冷却条件によって結晶相の構成が大きく変わることを確認した。これらの多形はそれぞれマーガリンやショートニング、チョコレートの品質に適しており、同結晶相の出現には油脂配合の最適化と組成に応じた冷却条件の設定が必要であると言える。また、冷却条件によって加熱過程の相挙動も変化し、このことは冷却過程で生じる結晶相の構成や形成過程が保存時の多形安定性に影響する可能性を示唆している。一例として図 1 に PPP/POP/POO = 1/4/4(冷却速度 4 °C/min)の SAXS 結果を示し、別途実施した DSC 測定および偏光顕微鏡観察の結果と合わせて次のように考察する。

冷却過程において、まず初めに 4.57 nm および 0.42 nm のピークが現れ、前者は直ちに 4.45 nm に変化した。三成分のうち最も融点の高い PPP が  $\alpha$  型、 $\beta'$  型の順に結晶を生成したと考えられ、21.4 °C の DSC 発熱ピークがこれに相当する。両者の 2 鎖長構造に由来する 4.45 nm のピークは、その後 4.22 nm の位置へと強度を増しながらシフトし、わずかに遅れて 3 鎖長構造を示す 6.56 nm のピークが出現した。このとき、高  $q$  レンジでは 0.43 nm, 0.41 nm, 0.39 nm が確認され、POP  $\beta'$  型結晶(2 鎖長)と POO  $\beta'_2$  型結晶(3 鎖長)が生成したと推察する。これに伴う DSC 発熱ピーク温度は 5.8 °C であった。

加熱過程では、図 1(a)の矢印 B で示す回折線において、2 および 3 鎖長のラメラ面構造に由来する低  $q$  レンジのピークが強度低下を示し、6.56 → 6.31 nm のピークシフトも確認された。同時に 0.41 nm のピークが減衰し、POO  $\beta'_1$  型結晶に特徴的な 0.47 nm, 0.45 nm, 0.40 nm, 0.38 nm のピーク

[6]が新たに現れた。経時的なピーク強度の変動も考慮すると、この変化は POO  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$  融液媒介転移と続く POP  $\beta$  型結晶の融解によるものと考えられる。直後に観察された 6.31 nm および 1.52 nm のピークの消失は、生成した POO  $\beta_1$  型結晶が PPP  $\alpha$  型結晶とともに融解したことを示唆している。ここまでの相変態挙動は 23.0°C の DSC 吸熱ピークを与えた。さらに加熱すると、4.22→4.11 nm のピークシフトとともに、高  $q$  レンジにおけるピーク変化(0.44 nm, 0.43 nm, 0.39 nm→0.46 nm, 0.39 nm, 0.38 nm)が確認された。これは、PPP  $\beta$  型結晶の融解(または溶解)と PPP  $\beta$  型結晶の生成を示しており、それぞれ DSC の 33.2°C 吸熱ピーク、37.5°C 発熱ピークに相当する。PPP  $\beta$  型結晶は 49.9°C の DSC 吸熱ピークを伴って融解(または溶解)し、X 線回折ピークは検出されなくなった。

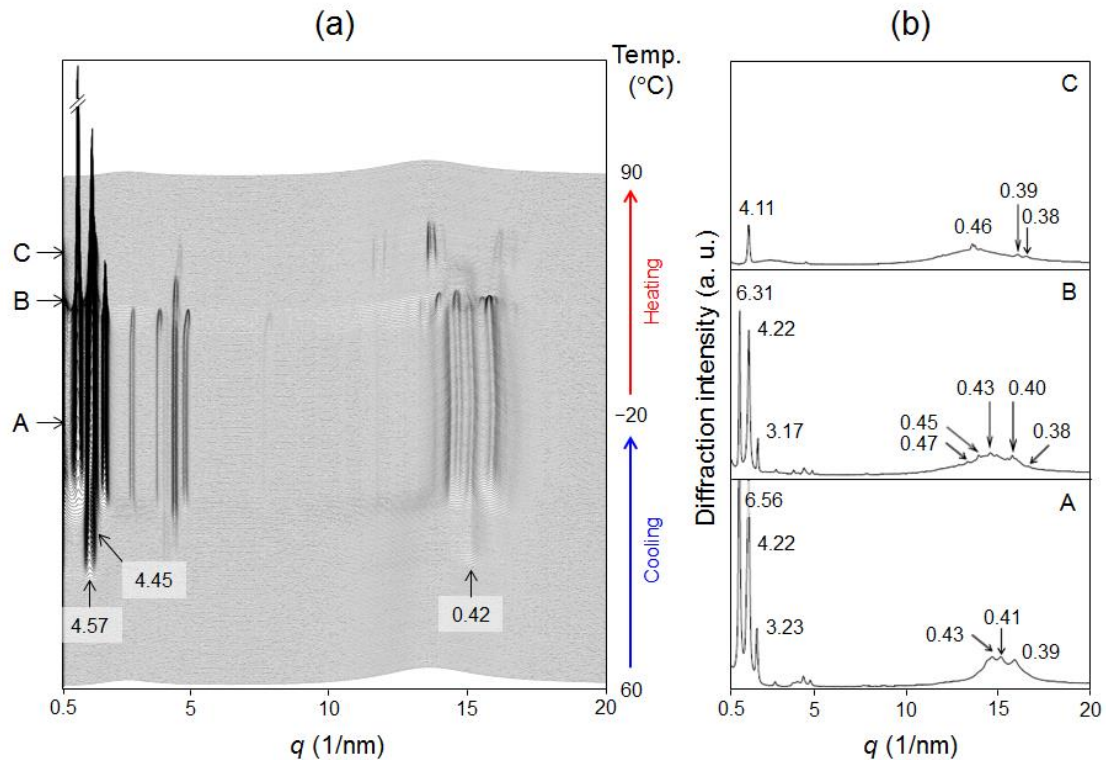


図 1. 4 °C/min 冷却 → 5 °C/min 再加熱における PPP/POP/POO = 1/4/4 の SAXS パターン  
 (a) 時間分割で表示した X 線回折線、(b) 矢印 A–C における回折線  
 ピークの数値は結晶のラメラ構造(低  $q$  レンジ)および副格子構造(高  $q$  レンジ)に由来する格子面間隔(nm)

#### 今後の課題：

得られた成果をもとに併用する油脂の種類や比率、冷却条件を最適化することによって、パーム油やココアバターを配合した油脂加工食品の生産効率化や保存安定性向上が期待される。一方で、実生産へ応用する際には、多成分系の相挙動、TAG 以外の成分の影響、急冷あるいは徐冷条件を適用した時の変化等を考慮する必要がある。特に、非常に複雑な多成分系の相挙動をいかに詳細に解明できるかが今後の課題である。

#### 参考文献：

- [1] K. Sato, S. Ueno, in “Fats in Food Technology”, K. K. Rajah, ed., Wiley-Blackwell, Oxford, 2014, Chapter 1, P. 1.
- [2] K. W. Smith, in “Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems”, N. Garti, K. Sato, eds., Marcel Dekker, New York, 2001, Chapter 10, P. 357.
- [3] K. Sato, T. Koyano, in “Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems”, N. Garti, K. Sato, eds., Marcel Dekker, New York, 2001, Chapter 12, P. 429.
- [4] M. Takeuchi et al., *Food Res. Int.* **35**, 919 (2002).
- [5] T. Koyano et al., *J. Phys. Chem.* **96**, 10514 (1992).
- [6] L. Bayés-García et al., *J. Phys. Chem. B* **119**, 4417 (2015).