急速冷却条件下における油脂結晶の相挙動を観察

分子間化合物形成のメカニズムを解明

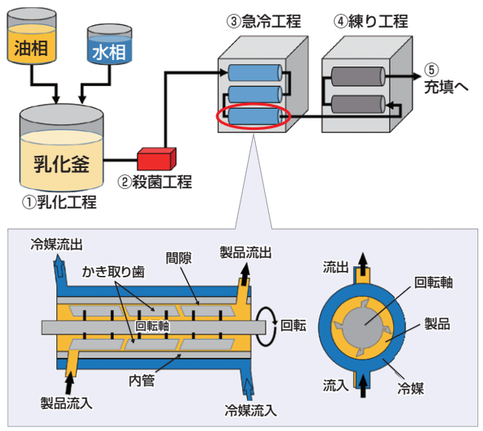
成 果

- マーガリン製造工程における、急速冷却条件下での油脂結晶の相挙動と多形変化をその場観察
- MC*形成に必要な冷却速度や冷却後の加熱温度を解明
- 製造条件の調整によりMC形成を制御できる可能性を示唆

研究・開発機関：ミヨシ油脂（株）

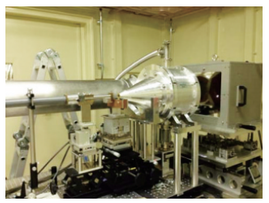
*MC　種類の油脂の分子間に相互作用が働くことで形成される、単成分とは異なる結晶（分子間化合物）です。パーム油の主成分（POP）と豚脂の主成分（OPO）を1:1の比率で混合するとMCを形成することが分かっています。

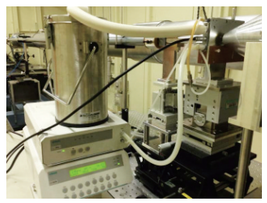
マーガリンの製造工程

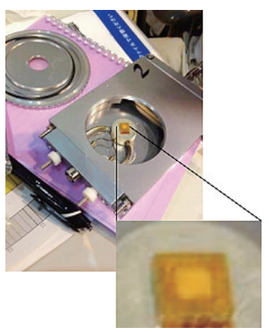


マーガリンは油相と水相を乳化した後、殺菌・急冷・練り工程等を経て、充填されます。
急冷・練り工程ではかき取り式熱交換器を使用し、この中で急激な冷却がかかります。その冷却速度は100 ℃/min以上と考えられています。

SPring-8における時間分割X線回折測定







ビームラインBL19B2の小角散乱装置を使って、時間分割X線回折測定を行いました。
液体窒素を利用して、試料を100 ℃から50 ℃まで徐冷（5 ℃/min）、もしくは急冷（40 ℃/min）した後、50 ℃から100 ℃まで10 ℃/minで加熱しながら測定しました。

SPring-8 の活用

Before

近年、飽和脂肪酸やトランス脂肪酸を多く含む食事を摂取した場合、心筋梗塞や糖尿病等のリスクを高めることが報告されています。しかし、食用油脂の混合物から製造されているマーガリンなどの油脂製品は、保形性や可塑性が必要なため、これらの含有量を低減すると物性に大きな影響を与えてしまうという現状があります。

そこで注目されているのがMCです。MCは健康効果が期待されるオレイン酸基を多く含みながらも、適度な硬さを持ち融点は室温以上のため、飽和脂肪酸やトランス脂肪酸の代替として期待されています。しかし、100 ℃/min以上とも考えられる製造工程における急速冷却条件下での結晶相の挙動については、明らかにされていませんでした。

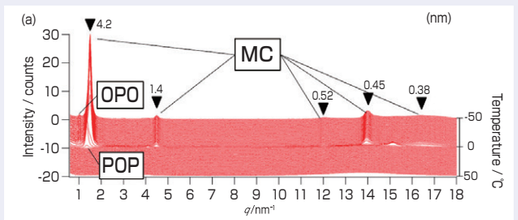
After

事前実験として、示差走査熱量計DSCを使用し、OPO：POPを1:1の割合で混合した試料を、冷却速度を変化させながら観察したところ、MC形成は冷却速度に大きく依存することが明らかになりました。

次に、この結果をもとに、数秒で変化する油脂結晶の挙動を短時間で測定できるSPring-8の高輝度な放射光を利用して、時間分割X線回折測定を行いました。試料を徐冷（5 ℃/min）、あるいは急冷（40 ℃/min）した後に加熱して、結晶相の挙動や多形変化を解析したところ、MC形成に必要な冷却速度や効率的なMCの形成温度が明らかになりました。その結果、冷却速度や製品温度の調整によって、MC形成を制御できる可能性が示唆されたのです。

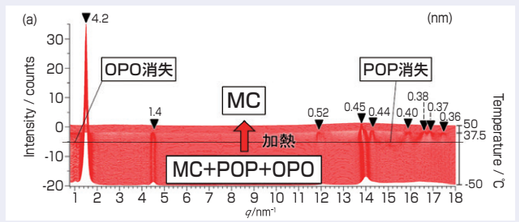
冷却・加熱条件を変えながらのX線回折測定

パーム油の主成分（POP）と豚脂の主成分（OPO）を1:1の比率で混合し、冷却・加熱条件を変えながら、100 ℃から50 ℃の温度範囲で時間分割X線回折測定を行いました。
冷却や加熱によって生じる相変化、多形変化を解析することで、冷却速度によってMC形成を制御できる可能性が示唆されました。



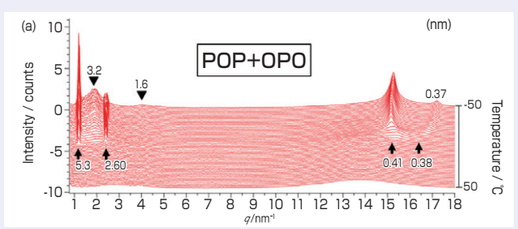
① 冷却速度5 ℃/min

強いMCの回折線が観察され、徐冷時にはMCが形成されることを確認しました。一方、POPとOPOの回折線も僅かに観察され、一部のPOPとOPOは単独で結晶化していることが考えられます。



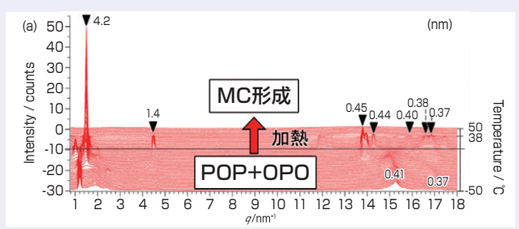
③ 5 ℃/min 徐冷 → 10 ℃/min加熱

徐冷時に観察されたPOPとOPOの回折線が、加熱することで消失したことから、POPとOPOの結晶は融解してMCに転移し、MCのみが形成されたことが分かりました。



② 冷却速度40 ℃/min

MCの回折線が見られないことから、冷却速度が速くなるとMCを形成しないことが分かりました。



④ 40 ℃/min 急冷 → 10 ℃/min加熱

冷却時に観察されたOPOとPOPの回折線が加熱したことで減少し、それに伴いMCの回折線が観察され、強度が増したことから、単独で結晶化していたOPOとPOPは加熱により転移し、最終的にMCが形成されたことが示唆されました。