

学 位 論 文 題 名

マーガリン製造に用いられるパーム油および
パーム改質油の結晶挙動に関する研究

学位論文内容の要旨

パーム油はアブラヤシ (oil palm) の果実の中果皮から得られフライ用油脂やカカオ代用油脂等へ利用されているが、熱や酸化にたいする安定性により近年は食品の可塑性油脂として注目されその需要が増加している。マーガリンやスプレッド等の可塑性食品にパーム油を配合し、長期保存するとしばしば油脂の結晶が析出し、粗大粒子となり品質の低下をもたらす。

本研究は、パーム油およびパーム油改質油の物理化学的特性およびその結晶発現機構を解析し、その結晶生成防止法を検討することにより可能な限り多量のパーム油を配合した良質のマーガリンを製造することを意図してなされたものである。先ずパーム油をランダムエステル交換または分別処理してパーム改質油を調製し、それらの物理化学的特性ならびに結晶挙動を把握した。次いで、良好な組織を有するマーガリンを製造するための技術的な問題点を解決するために、異種グリセリドや乳化剤が結晶転移にどのように影響を及ぼすかについて検討した。さらに、パーム油の配合率を高めたマーガリンを試作し、製造条件が物性に及ぼす影響について明らかにした。

1. パーム油、パーム改質油の物性評価試験法および改質方法

ヤシ油、大豆硬化油等の固形植物油脂と比べて、低温でのパーム油の結晶化は遅く、固体油指数が平衡に達する時間は著しく長かった。

パーム油をランダムエステル交換すると、15℃以上の温度域で固体脂量は著しく増加し、その結果、エステル交換油の融点、軟化点は大幅に上昇した。

分別液状部では、単一分別法と逐次分別法との分別法による分析値の違いはほとんど見られなかった。また、固体部は単一および逐次分別とも、融点が50℃以上の硬質油であったが、逐次分別油は、全飽和グリセリドの少ない、もしくは完全に排除された特異的な油脂であった。このように同一温度での分別方法の違いによる収率の差については、単一分別では最初に析出した高融点グリセリドが母結晶として働き、他のグリセリドの結晶析出を促進させるが、逐次分別では、前段で高融点グリセリドが系外に除かれているため、より特異的な結晶化が進行すると推察された。

2. パーム油およびパーム改質油の結晶挙動

長期保存中に発現した粗大結晶部を分析した結果、対称型モノオレオイルジ飽和トリグリセリド、特に2-オレオジパルミチン含量が著しく高かった。また、粗大結晶部は β 型結晶で構成されていた。

パーム油およびエステル交換油は、5℃急冷固化時に α 型と β' 型の結晶が混在した。予め部分グリセリドを除いたトリグリセリド画分は、急冷固化の際に β' 型結晶であったことから、パーム油中に含まれる部分グリセリドが α 型から β' 型への転移を遅らせたものと考えられた。

エステル交換油の結晶挙動はパーム油と異なり、 β' 型から β 型への転移は速かったが、20℃以下での保存中に完全な β 型結晶には至らなかった。

3. パーム混合油の特性と添加物による結晶性への影響

トリステアリンおよびナタネ極硬油は、パームステアリンと混晶を形成し、 β' から β 型への転移が抑制された。

パーム混合油およびパームステアリン混合油に各種乳化剤を添加したところ、ソルビタン脂肪酸エステルおよびアセチル化ショ糖脂肪酸エステルに顕著な結晶転移抑制効果が認められた。

示差走査熱量計による等温結晶化曲線から、アセチル化ショ糖脂肪酸エステルを添加すると、温度上昇につれて球状から板状結晶成長へ変化することが示唆された。また結晶化速度定数は、温度依存性に乏しくその値は小さかったのにたいし、 β 型への結晶転移の速かったグリセリン脂肪酸エステル添加系では、温度依存性が高く定数は大きかった。

4. パーム油を主原料とするマーガリンの物性と結晶性

ラウリン酸を多く含むヤシ油を混合した場合、等温固体脂指数曲線上に極小点が存在し、長面間隔値から共晶が形成されていることが示唆された。なお、単一酸基トリグリセリドの混合系では、脂肪酸の鎖長差($-\text{CH}_2-$)が2個までは混晶を形成したが、4個以上離れると共晶構造をとった。

マーガリン用配合油脂および製造条件が製品硬度に及ぼす影響、すなわち結晶化速度、冷却、練圧等の効果について、配合油脂との関連性を明らかにした。

パーム油および（パーム油：大豆油）混合エステル交換油を主要原料としてマーガリンを試作した。パーム油を用いた場合、ショ糖脂肪酸エステルを添加することにより、 β' 型以降の結晶転移を遅らせることはできたが、20℃、2ヶ月程度の保存中に粗大粒子の発現があった。一方、エステル交換油を用いると、結晶転移は著しく進んだものの、粗大粒子は発現しなかった。エステル交換反応により、2-オレオジパルミチン含量が著しく低下したことで粗大粒子の発現が抑制されたものと考えられた。このように、パーム油とパームエステル交換脂の結晶転移が異質なものの、すなわち安定形に違いがあることが明らかになった。

以上述べたように、マーガリンやスプレッド等の可塑性油脂食品にパーム油を多く配合し、貯蔵中の粗大粒子の発現や組織の悪化を防止するには、以下の方法が有効と考えられた。

低温で急冷固化して α 、 β' 型結晶を β' 型結晶で維持安定させ、 β 型への転移を抑制した。

配合油脂にアセチル化ショ糖脂肪酸エステルやソルビタン脂肪酸エステル等の乳化剤を添加することにより、 β' 型から β 型への結晶転移を遅らせる。パーム油の配合比率を30%程度まで高めると、20℃以上の長期保存では粗大粒子の発現が予想されたため、配合油脂中のパーム油の配合比率を抑えるか、あるいは製品を10℃以下に保存してできるだけ熱履歴を避けるのが望ましいと考えられた。

比較的短い期間に β' 型以降の転移が起こる油脂については、原因となり得るトリグリセリドを低減するかあるいは完全除去するのが望ましい。したがって、パーム油をランダムエステル交換して新たなトリグリセリド組成をつくることによって、トリグリセリド中から2-オレオジパルミチン含量を低下させることはパーム油の利用上有効な手段であると考えられた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 千 葉 誠 哉

副 査 教 授 本 間 守

副 査 教 授 田 原 哲 士

学 位 論 文 題 名

マーガリン製造に用いられるパーム油および パーム改質油の結晶挙動に関する研究

本論文は、和文123頁、図46、表30、4章からなり、他に参考論文8篇が付されている。

パーム油はアブラヤシ (oil palm) の果実の中果皮から得られフライ用油脂やカカオ代用油脂等へ利用されているが、熱や酸化にたいする安定性により近年は食品の可塑性油脂として注目されその需要が増加している。マーガリンやスプレッド等の可塑性食品にパーム油を配合し、長期保存するとしばしば油脂の結晶が析出し、粗大粒子となり品質の低下をもたらす。

本研究は、パーム油およびパーム油改質油の物理化学的特性およびその結晶発現機構を解析し、その結晶生成防止法を検討することにより可能な限り多量のパーム油を配合した良質のマーガリンを製造することを意図してなされたものである。研究の結果は以下のよう要約される。

1. パーム油、パーム改質油の物性評価試験および改質油の調製

ヤシ油、大豆硬化油等の固形植物油脂と比べて、低温でのパーム油の結晶化は遅いことを認めた。また、パーム油の構成トリグリセリド組成を改質するため、ランダムエステル交換を行い、モノグリセリドおよびジグリセリドの増加した改質油を調製した。ランダムエステル化により、その融点、軟化点が大幅に上昇した。

2. パーム油およびパーム改質油の結晶挙動

長期保存中に発現した粗大結晶部をX線回折により解析した結果、対称型モノオレオイルジ飽和トリグリセリド、特に2-オレオジパルミチン含量が著しく高いことを認めた。また、粗大結晶部はHoerrの結晶型分類に従うと β 型 (4.57, 3.86, 3.65 Å) 結晶で構成されることが判明した。これらの結果から、エステル交換反応によって特異的なグリセリドを低減させたトリグリセリド組成をもつパーム油を調製することが利用上より有効であ

ることを示唆した。パーム油とエステル交換油との融液を5℃において急冷固化すると、 α 型(4.15 Å)と β' 型(4.20, 3.80 Å)結晶の混在が観察されたが、10~20℃での長期保存中のエステル交換油の結晶転移はパーム油とは異なり、中間型(4.62, 4.13, 3.75 Å)結晶型を示し、 β 型結晶には至らないことを認めた。

3. パーム混合油の特性と添加物による結晶性への影響

パーム混合油(大豆油, サフラワー油, ナタネ油)およびパームステアリン混合油に各種乳化剤を添加したところ, ソルピタン脂肪酸エステルおよびアセチル化ショ糖脂肪酸エステルに, β' 型から β 型への結晶転移を抑制する効果が認められた。示差走査熱量計による等温結晶化曲線からは, アセチル化ショ糖脂肪酸エステルを添加すると, 温度上昇につれて球状から板状結晶成長へ変化することが示唆された。

4. パーム油を主原料とするマーガリンの物性と結晶性

構成脂肪酸としてラウリン酸を多く含むヤシ油を混合した場合には共晶が形成されていることが示唆された。

パーム油および混合(パーム油:大豆油)エステル交換油を主要原料としてマーガリンを試作した結果, パーム油を用いた場合, ショ糖脂肪酸エステルを添加することにより, β' 型から β 型への結晶転移を遅らせることはできたが, 20℃, 2ヶ月程度の保存中に粗大粒子の形成が認められた。エステル交換油を用いると, 結晶転移は進むが, 粗大粒子の形成は認められなかった。

以上の結果から, パーム油を多く配合したマーガリンやスプレッド等の可塑性油脂食品の貯蔵中に形成される粗大結晶粒子による品質の低下を防止するには, 低温で急冷固化して β' 型結晶を維持安定させ, β 型への転移を抑制することが重要であり, このため改質油を適度に配合することが有効であることを指摘している。同時に配合油脂に乳化剤を添加して結晶転移を遅らせることも有効であり, またパーム油の配合率を高めた製品(30%)では長期保存中には10℃以下に保存し可能な限り熱履歴をさけることが重要であることを指摘している。

また, 比較的短い期間に β 型結晶への転移が進む油脂については, その原因となり得る β 型結晶を形成しやすい特異的なトリグリセリドを低減させるかあるいは完全除去することが望ましいことを指摘している。

以上のように本研究は, パーム油およびパーム改質油の基本的特性, その結晶構造と結晶発現・転移機構を解析することにより, パーム油の配合率を高くした良質のマーガリンやスプレッド等の製造を可能にしたものである。その結果は, 学術的のみならず産業上の応用面においても寄与するところ大きいと評価される。

よって審査員一同は, 石川秀敏が博士(農学)の学位を受けるに十分な資格あるものと認めた。