

# TUMSAT-OACIS Repository - Tokyo

University of Marine Science and Technology

(東京海洋大学)

脂質混合溶液における相転移挙動および過冷却挙動  
の熱力学的解析

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 玉置, 亮 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/2108">https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/2108</a>

博士学位論文内容要旨  
Abstract

専攻 Major	応用生命科学	氏名 Name	玉置亮
論文題目 Title	脂質混合溶液における相転移挙動および過冷却挙動の熱力学的解析		

食品の冷凍技術において、これまで水の相転移現象、すなわち氷結晶の生成・成長や、融解挙動をとらえることが重視されてきており、その観点からこれまで多くの検討がなされてきた。水が相転移することにより、凍結濃縮を引き起こし、化学的に好ましくない変化や食品全体の食感や色調の劣化が生じることがあるためである。

一方、食品の主要な成分のひとつである脂質についても、低温度帯で相転移するものが多い。例えばオリーブオイルやゴマ油といった植物油の多くは一般的に室温では液状を保っているが、 $-10\sim 5^{\circ}\text{C}$ 付近の温度帯で徐々に結晶が析出し始め、次第に流動性を失った固体状の物性を示し始めるものが多い。このため、冷凍食品の製造・加工の工程や流通・保存の温度帯においては、水の相転移が起きていると同時に、脂質の相転移も少なくとも部分的には発生しているケースがほとんどであり、それが食品の巨視的物性になんらかの影響を与えているはずである。しかしながら、その現象理解は水や水溶液系と比べると進んでいないのが現状である。このため本研究では、脂質の相転移挙動を把握し、その特性を解明することで食品の加工操作の最適化や、保存性・品質向上に資する知見を得ることを目的とした。

食品に含まれる主要な脂質成分はトリグリセリド (TAG) であるが、その構成脂肪酸の組み合わせは無数にある。また、TAG 以外にも遊離脂肪酸やリン脂質、糖脂質なども存在しており、非常に複雑な系となっている。すなわち、脂質の相転移挙動を論じる上で、脂質成分どうしの相互作用の影響は無視できない要因となり得る。このため本研究では脂質 2 成分系を実験対象とし、その結晶化挙動および融解挙動を観察することとした。

本論文では、はじめに凝固点降下と過冷却解消の理論と実践について概観し、知見の整理を行った。

次に、TAG どうしの 2 成分混合系と n-alkane どうしの 2 成分混合系をサンプルとし、凝固点降下度を測定した。それぞれ混合比を変えた複数のサンプルについて、DSC (Differential Scanning Calorimetry) の昇温曲線から平衡凝固点の測定を行ったところ、いずれの系においても凝固点降下が認められた。この凝固点降下度を理論式とフィッティングさせたところ、脂質 2 成分系は水溶液系と比べて混合の理想性が高いことが明らかになった。水溶液系においては溶質-溶媒間に水和が生じるが、脂質 2 成分系においてはそうした分子間の相互作用が弱いことが、高い理想性を示したひとつの要因として考えられた。

さらに同じ脂質 2 成分系について、DSC の冷却曲線から過冷却解消温度 (結晶核生成温度) を測定したところ、当該成分の混合比が小さくなるほど過冷却解消温度も低下することが明らかになった。なお、過冷却解消温度の測定においては、系内の不純物や容器壁面等の外的要因による結晶核生成を極力防ぐため、O/W エマルジョンとして水相に分散させた油滴を測定対象とした。

これらの結果から、凝固点降下度と過冷却解消温度の降下の度合いの相関についてさらに考察を加えた。水溶液系において、 $\Delta T_m$  (凝固点降下度) に対して  $\Delta T_c$  (過冷却解消温度の降下の度合い) をプロットすると、両者の間に  $\Delta T_c = \lambda \cdot \Delta T_m$  で表される一次の相関が成り立つことがよく知られている。本研究においても脂質 2 成分系について同様のプロットを行ったところ、同様の直線関係が成り立つことが明らかになった。

ここで  $\lambda$  は実験的に求められる定数であるが、 $\lambda$  が大きいほど凝固点降下度に対して過冷却解消温

度の降下が大きいこと、すなわち過冷却しやすいことを意味している。水溶液系における $\lambda$ の値は2前後を示すものが多いが、本研究で得られた脂質2成分系においては、全体的に2よりも小さい傾向となった。なかには $\lambda$ が1を下回るものもあり、凝固点降下の度合いよりも過冷却解消温度の降下の度合いの方が鈍いという、水溶液系では見られない傾向も確認された。水溶液系においては、 $\lambda$ の値と溶質-溶媒の水和パラメータに相関があると報告されており、溶質-溶媒間の相互作用が強いほど過冷却が進行しやすいとされている。脂質2成分混合系においては、分子間の相互作用が相対的に弱いことが、過冷却が進みづらい一因であることが考えられた。

以上のように、本研究によって脂質2成分系における相転移挙動および過冷却挙動についての基礎的な知見が得られた。こうした知見は、今後食品加工や品質設計を検討する上で有用であるものと考えられる。