

[ 別紙 2 ]

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 三 浦 晋

マーガリンやクリームなどの油脂食品においては、配合油中のトリアシルグリセロール (TAG) 分子種の結晶状態が食品の組織や食感に大きな影響を与える。TAG の結晶化挙動はまれに保存中の油脂食品において組織の悪化を招く。マーガリンでの「粗大結晶」の発現や、クリームにおける TAG の結晶化挙動に起因する乳化不安定化や「固化」はその例である。これらの現象に関して、その発現機構を解明し、制御することは油脂食品改良のための技術課題として残されている。

本論文は、マーガリンにおける粗大結晶発現機構、ならびにクリームにおける固化現象の発現機構を TAG の結晶化挙動という観点から解明することを目的としている。

序章に引き続き、第 2 章では、マーガリンの粗大結晶発現機構に関して検討を行なった。最初にモデル配合のマーガリンを調製して粗大結晶を発現させた。ここで得られた粗大結晶について各種分析を行ったところ結晶型は最安定型の  $\beta$  型結晶であり、またその粗大結晶中に含まれる TAG では、周辺部分の TAG に比べて、パーム油に最も多く含まれる 1,3-Dipalmitoyl-2-Oleoyl-Glycerol (POP) 分子種が増加していることを見出した。そこでパーム油の主要構成 TAG 分子種である POP と 1-Palmitoyl-2,3-Dioleoyl-Glycerol (POO) の両分子種に着目し、これらの分子種が示す結晶化挙動について検討を行った。その結果、POP 単独では温度履歴に曝されると  $\beta$  型結晶への転移が観察されたのに対し、POP と POO を混合すると同じ温度履歴に曝されても  $\beta$  型結晶への転移は阻害された。さらに示差走査熱量計 (DSC) での測定から、POP と POO の混合系では 2 つの吸熱ピークが観測され、低融点と高融点の 2 種の結晶が局在化していることが示唆された。またこの 2 つの吸熱ピークの谷間を境とする温度履歴をかけると分子種の局在化が促進され、粗大結晶の発現が肉眼で観測されることも明らかとなった。なお、発現直後の粗大結晶の結晶型は準安定型の  $\beta'$  型を示しており、最安定型の  $\beta$  型結晶への転移は粗大結晶発現から 1 週間経過した後に観察された。以上より、粗大結晶の発現は高融点 TAG の局在化が原因であり、局在化した TAG 分子種がやがて  $\beta$  型を示すようになるという機構が明らかとなった。

第 3 章においては、パーム油を原料油脂、乳化剤としてモノアシルグリセロール (MAG) を用いたモデルクリームを調製し、MAG に結合している脂肪酸種を変化させた場合の乳化安定性について検討を行った。その結果、パーム油中に 50% 以上含有されることが知られているパルミチン酸 (炭素数 16)、ならびにミリスチン酸 (炭素数 14)、ステアリン酸 (炭素数 18) が結合した MAG をパーム油に添加すると乳化不安定化が起こり、クリームの固化が観測された。さらに、調製直後のクリームを 5°C に冷却した際に固化が

観測されたモデルクリームと乳化を維持したモデルクリームの脂肪球中の固体脂含量を比較すると、固化が観測されたクリームにおいて固体脂含量が低くなった。以上の結果より、油脂中に添加された MAG 分子種は、乳化状態が形成されると脂肪球の油/水界面に優先的に配向し、その際 MAG に結合した脂肪酸と類似の脂肪酸を持つ TAG 分子種が油相中に多く存在すると、脂肪球界面においてその TAG 分子種の局在化・結晶化が促進されて油脂結晶の均一な分散状態の形成が阻害され、結果的に乳化不安定化に繋がることが示唆された。

第4章においては、近年海外から輸入され始めている新規乳素材の有効利用を目的として、乳脂を原料油脂とする再構成クリームの乳化安定性に関する検討を行った。特に、リン脂質がクリームの乳化安定性に与える影響について検討を行った。乳由来リン脂質をあらかじめ油相に分散させてから乳化状態を形成させると乳化維持が観察されたが、乳由来リン脂質をあらかじめ水相側に分散させると乳化破壊が起きてクリームの固化が認められることが明らかとなった。また、リン脂質の由来に関する検討を行ったところ、大豆由来リン脂質を添加したクリームでは固化が認められた。すなわち、乳脂を乳化安定化させるためには乳由来リン脂質と乳由来タンパク質の組み合わせが最適であることが示唆された。最後に、乳由来リン脂質中に含まれている各リン脂質分子種が乳化安定化に与える影響について検討したところ、ホスファチジルコリンに乳化維持能があることが認められた。

本論文の知見は油脂食品における原料油脂と乳化剤配合の理論的な設計を可能にするものと期待される。また、新規乳素材の効率的な利用方法に対しても有用な情報を提供するもので、学術上、応用上寄与するところが少なくない。よって、審査委員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。