

非干渉性中性子散乱によるココアバターの運動性と構造の相関に関する研究

Incoherent Neutron Scattering Study on the Correlation between Mobility and Structure of Cocoa Butter

金子 文俊¹⁾ 大西 清美²⁾ 中川 洋³⁾

Fumitoshi KANEKO Kiyomi OONISHI Hiroshi NAKAGAWA

¹⁾大阪大学 ²⁾日清オイリオ ³⁾原子力機構

グリセロール基に3つの脂肪酸がエステル結合した構造をもつトリアシルグリセロール(TAG)は、油脂の主成分である。TAGは多くの食物に含まれ、多く工業製品の原料として広い用途がある。TAGは多彩な結晶多形を示すが、構造と分子運動の関係の詳細はあまり検討されていない。TAGの炭化水素鎖のパッキングと炭化水素鎖の運動性に関する研究は、一種類の脂肪酸から形成される単一酸型TAGに限られていた。今回、食品用油脂として食品製造に実際に用いられている油脂において、TAGの固体構造と分子運動性の関係を明らかにするために、チョコレートの主成分の一つココアバター(CB)を取り上げた。結晶構造の変化に伴い、CBを構成するTAG分子の運動性がどのように変化するかを、非干渉性中性子散乱を用いて調べた。特に水素原子の平均二乗変位(MSD)の温度依存性を結晶変態間で比較した。220K以下の温度領域では、各固相の分子運動は調和振動的な特徴を示し、多形相間のMSDに顕著な違いは見られなかった。しかし、220Kより温度が上昇すると、結晶変態間でMSDの温度変化挙動に大きな違いが生じた。T//副格子と高い融点に特徴づけられるV型変態とVI型変態では、MSDは290K近くまで単調に増大する。一方、低融点のI型変態およびIII型変態は、より顕著なMSD温度異存性を示す。またI型変態では、固相転移に起因すると推測されるMSDの変則的な温度変化も観測された。

キーワード：非干渉性中性子散乱、トリアシルグリセロール、ココアバター、結晶多形

1. 目的

グリセロール基に3つの脂肪酸が結合した化学構造をもつトリアシルグリセロール(TAG)は、多くの食物に含まれている油脂の主成分である。TAGは、また多く工業製品の原料として広い用途を有している。含有脂肪酸の炭化水素鎖の化学構造(長さ、不飽和結合のタイプと数)の違いにより、TAGが示す性質も大きく変化する。TAGは結晶化条件、脂肪酸の組みあわせ、熱履歴等の条件に依存して、分子形態と分子鎖の充填様式が異なる多彩な結晶変態を形成する。そして結晶構造の違いに連動して、TAGが示す物性もまた大きく変化する。私達は、これまで非干渉性中性子散乱法を用いて、結晶構造の違いがTAG分子の運動性にどのような影響を与えるかについて検討してきた[1, 2]。

飽和脂肪酸のみを含む単一酸型TGAに含まれる水素原子の平均二乗変位の温度依存性を調べた結果、炭化水素鎖のパッキング密度が α 相 $\rightarrow\beta'$ 相 $\rightarrow\beta$ 相と増大するにつれて、その運動性が著しく低下することが明らかになった。その傾向は200K以上において、特に顕著であった[1]。一方、不飽和結合がTAG分子の運動性に及ぼす影響は、それほど明瞭に反映されないことも明らかになった[2]。単一酸型TGAでは、飽和TAG(tristearin)、cis-不飽和TAG(trioleinとtrierucin)、trans-不飽和TAG(trielaidin)も同様な温度変化挙動を示した。

今回、このような研究成果を基に、より実用的な食品油脂の固体構造と分子運動性の関係を調べるために、その対象としてチョコレート用油脂として重要なココアバター(CB)を選択した。“食べる油脂結晶”とも称されているチョコレートは、CBの構造に依存して味は大きく変化することが知られている。CBには、I型からVI型までの6種類の結晶変態がある[3, 4]。その中でチョコレート製品として最適な構造は、V型である。チョコレートの製造過程ではテンパリングと呼ばれる操作を行うことによって、ココアバターをIII型やIV型からV型へと変化させている[4]。

このように多彩な結晶変態の間で、CBを構成するTAGの分子運動がどのように変化するかは未だに明らかになっていない。本研究では、非干渉散乱測定、CBの分子運動性が構造に依存してどのように変化しているかを明らかにすることを目的としている。

2. 方法

IQENS 実験に使用された CB は様々な TAG で構成されているが、特に 3 つ成分、1-パルミトイル-2-オレオイル-3-ステアロイル-グリセロール (POS) 39.5%、1,3-ステアロイル-2-オレオイル-グリセロール (SOS) 29.2%、1,3-ジパルミトイル-2-オレオイル-グリセロール (POP) 14.9% が特に多く含まれている。その他の雑多な TAG は 16.4% であった。脂肪酸組成はステアリン酸が 37.2% を占め、オレイン酸が 32.7%、パルミチン酸が 25.5% と続く。その他の脂肪酸はわずか 4.6% である。

以下のように結晶化条件を変えて次の 4 つのサンプルを準備した。

① V 型試料: CB を 80℃ まで昇温して 15 分間保持した後さらに 50℃ で 30 分保持し、34℃ まで冷却しシード剤 (CB 結晶粉末) を 0.4% に添加した。これをポリカーボネート製の鋳型に流し込み 8℃ で固化した後、20℃ で 1 週間保持した。この期間に V 型での結晶化が進む。② VI 型試料: 上記①の操作後に、30℃ と 20℃ の間で昇温・降温の繰り返しを 2 週間行い VI 型への転移を促した。③ III 型試料: CB を 80℃ まで昇温して 15 分間保持後、50℃ で 30 分間保持した後に、核剤を添加せずに鋳型に流し込み 8℃ で固化した。このまま 1 時間保持した後に、冷凍保存した。上記①～③は、0.1-1mm 程度に粉砕した後にアルミホイル 2 枚に挟んだ。これを中空円筒に成形し、アルミ製サンプル管に封入した。④ I 型試料: ③と同様にして、粉砕した CB をアルミ製サンプル管に封入した。このサンプル管を 80℃ で保持した後に、100K まで急激に冷却した。350K より 200K までの冷却速度は 40-50K/min 程度である。

上記①～④試料の非干渉性中性子散乱を JRR-3 の冷中性子三軸分光器 LTAS を用いて測定した。昇温過程における CB に含まれる水素原子の平均二乗振幅 (MSD) の変化を、100K より 320K の温度範囲で追跡した。各温度において約 30 分間測定した。MSD は、散乱ベクトル Q における弾性散乱強度 $I_{eq}(Q)$ 、そして $Q=0$ での $I_{eq}(0)$ より、式 (1) を用いて評価した。

$$I_{el}(Q) = I_{el}(0) \exp\left(-\frac{1}{3} \langle U^2 \rangle \langle Q^2 \rangle\right) \quad (1)$$

3. 結果及び考察

各試料の MSD 温度変化

図 1 に、100K-300K の温度範囲における CB 各結晶変態試料が示す MSD を示す。各結晶変態の温度変化挙動を比較するために 100K の MSD 値からの増分を示している。100K~220K までは、CB の多形間ではあまり大きな違いはみられない。特に 190K までは、どの結晶変態試料も、線形的な温度変化を示している。これはこれまで調べた単一酸 TAG と共通した特徴である [1, 2]。

この温度以上になると、それぞれのサンプルの運動性の違いが明瞭になる。基本的には MSD は、I 型試料 > III 型試料 > V 型および VI 型試料の順に小さくなる。MSD が最も小さい VI 型試料および V 型試料では、MSD は 290K 付近まで線形的に増大している。V 型と VI 型は分子鎖密度の高い T// 型副格子を形成しているために、分子鎖軸周りの秤動運動が抑制されていると推測される。しかし V 型試料と VI 型試料の融点 (307K と 309K [3]) に近い 290K から 300K の間では、V 型と VI 型の MSD は顕著な非線形的増大を示しており、融点直下では分子運動が著しく活性化されることが分かる。

一方 I 型試料と III 型試料は、250K からは明らかに V 型試料や VI 型試料よりも大きな MSD 値を示している。特に I 型試料の MSD 値は他の結晶変態試料と比べて著しく大きく、190K 以上の温度領域では非線形的な増大を示している。しかし、その傾向は 270K 付近で変わり 295K までは、I 型試料の MSD は大きな温度依存性示さずプラトー状態にある。この後 I 型試料の MSD は、295K から 298K の間で急激に減少し、300K では III 型試料の MSD とほぼ同じ温度を示している。

固相転移の影響

速やかな昇温過程では、CB の準安定相はその結晶変態固有の融点を示すが、融点に近い温度で保持されると、より高融点の結晶変態に転移する [3, 4]。固相転移に要する時間は、条件により数日から数秒まで大きく変化するが、融点に近いほど短くなる傾向がある。I、II、III、IV 型の融点は 290K、296K、298、301K である。本実験では、各測定温度で約 30 分程度の計測を行っているため、測定中により安定な結晶変態への固相転移が進行する可能性は十分高い。従って I 型サンプル中では、MSD 値の変化が鈍った 270K 付近から 290K 高い温度領域では I → II への固相転移が生じている可能性が高い。

更に温度を上げた場合には、II → III 転移と III → IV 転移も生じる可能性がある。少なくとも 295K より 297.5K まで昇温した時点で、I 型試料の MSD は、III 型試料の MSD とほぼ一致しておる。この温度で両者は同じ III 型構造を取るか、あるいは III 型から固相転移した IV 型である可能性が高い。

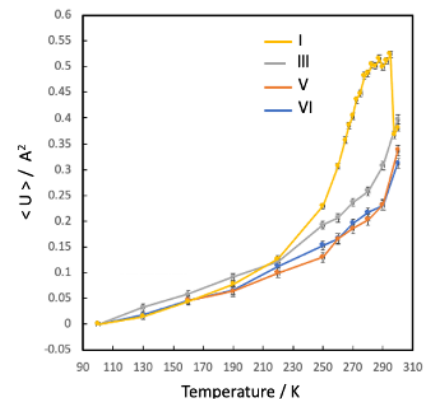


図 1. CB の幾つかの結晶変態における MSD の温度異性。

以上のように、CBによる非干渉性準弾性散乱測定の結果、220KまではCBの含まれている炭化水素鎖の分子運動性には結晶構造の違いは余り大きく反映されないが、これ以上の温度領域では結晶構造の違いが分子運動性に大きな影響を与えていることが明らかになった。固相転移が生じている可能性も考慮すると、本実験結果よりTAG分子の運動性の大きさは、 $I > II > III > IV > V \approx VI$ の順に低下していく傾向があると推測される。

4. 引用(参照)文献等

- [1] Takechi, C., Kawaguchi, T., Kaneko, F., Yamamuro, O., Akita, H., Ono, M., & Suzuki, M. (2007). Incoherent quasielastic neutron scattering study on the polymorphism of tristearin: Dynamical properties of hydrocarbon chains. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(33), 9706-9710.
- [2] Takechi, C., Kawaguchi, T., Kaneko, F., & Yamamuro, O. (2021). Quasielastic Neutron Scattering Study on Polymorphism of Glycerol Deuterated Triacylglycerols: Comparison with Saturated, Trans-unsaturated and Cis-unsaturated Triacylglycerols. *Chemistry Letters*, 50(3), 435-438.
- [3] Wille, R. L., & Lutton, E. S. (1966). Polymorphism of cocoa butter. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 43(8), 491-496.
- [4] Timms, R. E. (2003). *Confectionery fats handbook*. Woodhead Publishing.