

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24780134

研究課題名(和文) 食用油のゲル化に関する新技術の開発

研究課題名(英文) Development of a new method for gelling vegetable oils

研究代表者

橋崎 要 (HASHIZAKI, KANAME)

日本大学・薬学部・准教授

研究者番号：60318459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：レシチンオルガノゲル化剤はレシチンと極性物質(例えば、水や尿素など)の混合物で、オイルに加えると逆紐状ミセルからなる3次元ネットワークを形成し、オイルを増粘またはゲル化する。本研究では、当研究室で見出された新規なレシチンオルガノゲル化剤を用いて、植物油をゲル化するための新規技術の開発を目指した。その結果、レシチンオルガノゲル化剤によって、大豆油や菜種油などの植物油を一時的にゲル化できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Lecithin organogelators are composed of lecithin and a polar substance, for example, water and urea. When a lecithin organogelator is added to oil, it forms a three-dimensional network of worm-like reverse micelles throughout the oil, forming an organogel. The purpose of this study is to develop a new method for gelling vegetable oils using new lecithin organogelators discovered in our laboratory. We demonstrate that vegetable oils such as soybean and rapeseed oil can be briefly gelled by the addition of these lecithin-organogelators.

研究分野：薬学、医療薬学

キーワード：レシチンオルガノゲル 逆紐状ミセル 食用油 植物油 トリグリセリド レオロジー

1. 研究開始当初の背景

油脂(主成分はトリアシルグリセロール)は生命維持には欠かせない重要なエネルギー源であるが、脂肪の過剰な摂取により肥満、メタボリックシンドローム、最終的には冠動脈性心疾患のリスクを高めることが指摘されている。また、近年のライフスタイルの変化によって、これらの疾患を抱えた患者数は増加の一途をたどっており、食品製造業だけでなく国を挙げた取り組みが必要に迫られている。なかでも、マーガリン、ファットスプレッド、ショートニング等の固形脂肪に含まれるトランス脂肪酸を多く摂取し続けると、血液中のLDLコレステロールが増加し、動脈硬化を引き起こすことが、いくつかの大規模コホート研究により報告されている。これを踏まえ、欧米の各国では、食品中のトランス脂肪酸の使用量の制限や、食品ラベルにトランス脂肪酸の含有量の表示を義務づけるといった動きが活発になってきている。従来、これらの固形脂肪は、液状油(植物油)の水素添加により製造されてきた。しかし、この水素添加の過程でトランス脂肪酸が生成されるため、水素添加法に替わる固形化技術の開発が期待されている。この新技術の開発が可能となれば、従来の固形脂肪に含まれる飽和脂肪酸やトランス脂肪酸の需要の減少が期待できる。

2. 研究の目的

レシチンオルガノゲル化剤は、生体由来のレシチンと極性物質(例えば、水や尿素など)の混合物で、オイルに加えると逆紐状ミセルからなる3次元ネットワークを形成し、オイルを増粘・ゲル化する。また、このゲル化剤は、安全性が証明されている素材のみを利用しているため、この技術を食用油のゲル化に応用できれば、従来の水素添加法に代わる新技術になるものと期待される。そこで本研究では、当研究室で発見された新規なレシチンオルガノゲル化剤を利用し、各種植物油のゲル化を検討する。

3. 研究の方法

必要量のレシチン、極性物質(クエン酸または1,2,3-プロパントリカルボン酸(PtcA)など)をバイアルに量り取り、メタノールを加えて完全に溶解させ、一晩自然乾燥させた。減圧デシケーターを用いて、2日間減圧乾燥して溶媒を完全に蒸発させたのち、この混合物に各種油(ココナードRK、大豆油、菜種油)を必要量加えて、マグネティックスターラーを用いて攪拌した。その後25°Cの恒温槽中で1週間静置して試料に供した。

相状態の判別は、目視観察および小角X線散乱(SAXS)測定により行い、3成分系状態図を作成した。

4. 研究成果

(1) レシチン/極性物質/ココナードRK

系におけるゲル化の検討

当研究室で見出された各種レシチンオルガノゲル化剤を用いて、ココナードRK(中鎖脂肪酸トリアシルグリセロール)のゲル化スクリーニングを行った。その結果、極性物質にクエン酸または1,2,3-プロパントリカルボン酸(PtcA)を用いた場合に、オイルをゲル化できることがわかった。図1には、レシチンの濃度を30wt%に固定し、PtcAの濃度を増加させた際のレシチン/PtcA/ココナードRK系の様子を示す。PtcAが低濃度では、試料は低粘度の溶液である(左図)。しかし、溶液の粘度はPtcAの添加とともに増大し、ゲル状態を経て(中図)、白濁した(右図)。

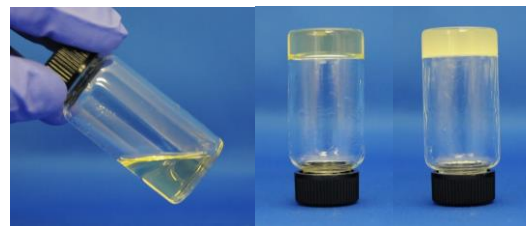


図1 レシチン/PtcA/ココナードRK系の外観

(左:透明ゾル、中:透明ゲル、右:白濁ゲル)

また、ゲルの形成領域を特定するために、レシチン/極性物質/ココナードRK系の3成分系状態図を作成した(図2)。少量のPtcAの添加によって逆ミセル(Om)が形成され、Om領域内に高粘弾性領域(桃色で示した領域)が確認された。また、Om領域および高粘弾性領域はともにレシチンの濃度が増加するにつれて広がった。

さらに、高粘弾性領域で形成されるミセルの形状をSAXS測定により調べたところ、逆紐状ミセルを形成していることが確認された。

これらの結果から、レシチンオルガノゲル化剤によって、中鎖飽和脂肪酸を有するトリアシルグリセロールをゲル化できることがわかった。

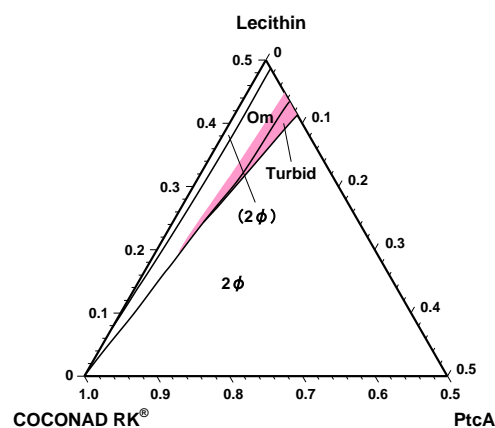


図2 レシチン/PtcA/ココナードRK系の状態図

(Om:逆ミセル形成領域、2φ:二相分離領域)

(2) レシチン／極性物質／植物油系におけるゲル化の検討

植物油（大豆油、菜種油）のゲル化について検討を行った。図 3 には、レシチンの濃度を 30 wt% に固定し、PtcA の濃度を変化させた際のレシチン／PtcA／菜種油の 3 成分系の様子を示す。PtcA が低濃度では、試料は低粘度で白濁した状態であった（左図）。しかし、PtcA の添加とともに、低粘度で透明な溶液となり（中図）、最終的には二層に分離した（右図）。

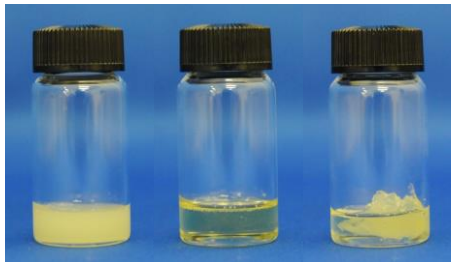


図 3 レシチン／PtcA／菜種油系の外観
(左：白濁ゾル、中：透明ゾル、右：二相分離)

さらに、レシチン／PtcA／植物油系の相状態を詳細に検討するために、3 成分系状態図を作成した（図 4）。油相に菜種油と大豆油を用いたいずれの場合においても、少量の PtcA の添加によって逆ミセル (Om) 領域が現れた。また、Om 領域はレシチンの濃度が増加するにつれて広がったが、高粘弾性領域は認められなかった。

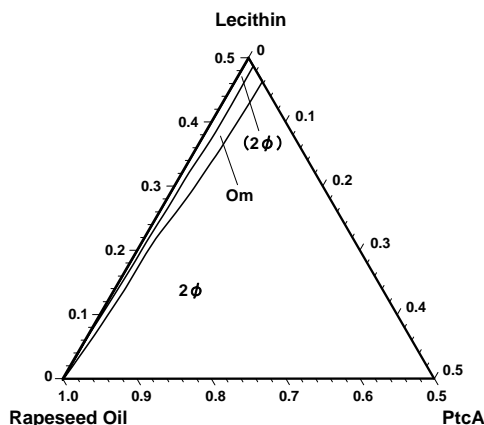


図 4 レシチン／PtcA／菜種油系の状態図
(Om : 逆ミセル形成領域、2φ : 二相分離領域)

そこで、調製直後の試料を注意深く観察したところ、ゲル化する領域が認められたことから、試料を経日的に観察した（図 5）。その結果、試料調製 1 日後では、試料はゲル化しているが、試料調製 2 日後では離油が確認された。これは、逆紐状ミセルからなる 3 次元ネットワーク構造が凝集を起こしたためと考えられる。ここで、油相に菜種油および大豆油を用いた場合、逆紐状ミセルの 3 次元ネッ

トワークが長期間維持できない理由として、植物油中の脂肪酸組成や不純物の影響が考えられる。すなわち、菜種油や大豆油といった植物油は、一般的に脂肪酸組成にばらつきがみられ、炭素数 12 程度の中鎖脂肪酸だけでなく、炭素数 16~18 の長鎖脂肪酸も含まれている。また、オレイン酸やリノール酸に代表されるような一価、もしくは多価不飽和脂肪酸が多く含まれており、これらの脂肪酸組成がゲル化を難しくしていると予想される。さらに、植物油中には、β-シトステロール、カンペステロール、ステイグマステロール等に代表される植物ステロールが微量成分として含まれている。これらの植物ステロールは構造中に水酸基を持っており、レシチンのリン酸基に水素結合することが容易に予想される。これによって、逆紐状ミセルの形成が阻害され、3 次元ネットワーク構造が崩壊したものと推察される。

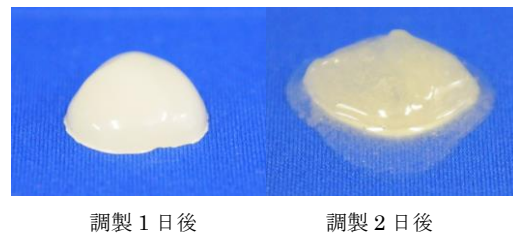


図 5 レシチン／PtcA／菜種油系の経日変化

本研究では、レシチンオルガノゲル化剤を使用し、植物油（大豆油および菜種油）の固形化について検討を行った。その結果、レシチンと PtcA の組み合わせからなるレシチンオルガノゲル化剤を用いた場合に、これを短期間ではあるがゲル化できることを証明した。しかし、長期間のゲル状態の維持には至っておらず、レシチンオルガノゲル化剤を用いて植物油を安定にゲル化するには更なる検討を必要とする。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 橋崎要、レシチンを主成分とする生体・環境調和型オイルゲル化剤、*Colloid & Interface Communication*、査読有、Vol. 39、2014、pp. 19-21
- ② Miko Imai, Kaname Hashizaki, Hiroyuki Taguchi, Yoshihiro Saito, Shigeyasu Motohashi, A new reverse worm-like micellar system from a lecithin, multivalent carboxylic acid and oil mixture, *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有、Vol. 403, 2013, pp. 77-83
DOI: 10.1016/j.jcis.2013.04.033

[学会発表] (計 9 件)

- ① 橋崎要、逆紐状ミセルを利用したオイルゲル化剤の可能性、第 61 回界面科学部会秋季セミナー“化粧品、医薬品、食品製剤の最前線”、2014 年 11 月 4 日、花王(株)品川研究所 (東京・品川)
- ② Kaname Hashizaki, Hiroyuki Taguchi, Yoshihiro Saito, Gelation ability of lecithin organogelators against various oils, 248th American Chemical Society National Meeting & Exposition, 2014 年 8 月 10 日, San Francisco (USA)
- ③ 橋崎要、レシチンオルガノゲル化剤の用途開拓を目指した基礎的検討、日本油化学会 2014 年若手の会サマースクール、2014 年 7 月 29 日、あいち健康プラザ(愛知・東浦町)
- ④ 橋崎要、レシチンオルガノゲル化剤の用途開拓を目的とした基礎的検討、BIO Tech 2014 アカデミックフォーラム、2014 年 5 月 16 日、東京ビッグサイト(東京・有明)
- ⑤ 橋崎要、原田真徳、山田衣織、今井美湖、田口博之、齋藤好廣、レシチンオルガノゲル化剤の用途開拓を目的とした基礎的検討、日本薬学会第 134 年会、2014 年 3 月 29 日、ホテル日航熊本 (熊本・熊本)
- ⑥ 今井美湖、橋崎要、田口博之、齋藤好廣、本橋重康、レシチン/多価カルボン酸/オイルからなる高粘弾性を有する逆紐状ミセル、2013 年度材料技術研究協会討論会、2013 年 12 月 7 日、東京理科大学野田キャンパス (千葉・野田)
- ⑦ 橋崎要、今井美湖、田口博之、齋藤好廣、レシチンと多価カルボン酸からなる逆紐状ミセルの溶液物性、第 61 回レオロジー討論会、2013 年 9 月 25 日、山形大学工学部 (山形・米沢)
- ⑧ 今井美湖、橋崎要、田口博之、齋藤好廣、本橋重康、レシチンとカルボン酸からなる新規オイルゲル化剤、日本薬学会第 133 年会、2013 年 3 月 29 日、パシフィコ横浜 (神奈川・横浜)
- ⑨ 今井美湖、橋崎要、田口博之、齋藤好廣、本橋重康、カルボン酸を用いた新規レシチンオルガノゲルのレオロジー挙動、第 60 回レオロジー討論会、2012 年 9 月 26 日、名古屋大学 (愛知県・名古屋)

[その他]

ホームページ等

<http://www.pha.nihon-u.ac.jp/page-1955.html>

<http://bukka.pha.nihon-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋崎 要 (HASHIZAKI, Kaname)

日本大学・薬学部・准教授