

対称型 2-オイレン酸, 1-, 3-
飽和酸トリグリセライド: POP, SOS,
AOA, BOBの混合系の結晶多形現象

王 兆宏* 佐藤清隆 岡田正和

(広島大学 生物生産学部)

1986年9月17日受理

Polymorphic Behaviors of Mixtures of Symmetric 2-oleyl,
1-, 3- Saturated Acids Triglycerides: POP, SOS, AOA, and BOB

Zhao Hong WANG, Kiyotaka SATO and Masakazu OKADA

Faculty of Applied Biological Science,

Hiroshima University

序 論

不飽和脂肪酸を含む、混合酸型トリグリセライドは、植物油脂や魚油に多く含まれ、油脂資源的にみて重要である。とくに、オイレン酸を、グリセリン基の2位置に含み、1, 3位置に飽和脂肪酸を結合させた、対称型トリグリセライドは、パーム油やカカオ脂の中の固形脂の主成分である。カカオ脂中のココアバターはチョコレートの主原料油脂で、トリグリセライド成分としては飽和酸にC₁₈のステアリン酸とC₁₆のパルミチン酸を主体にしたPOP, POS, SOSからなっている。このカカオ脂は原料油脂として、価格や供給変動が激しく、また、一般に高価である。一方、パーム油はマレーシアなど、東南アジアや中米、アフリカなどの熱帯地域で最近生産量が著しく増加している油脂資源である。このパーム油中に含まれるPOPやSOSに注目し、エステル交換や溶剤抽出法により、トリグリセライド組成を変えたり、濃縮したりすることにより、たとえば、チョコレート主成分としてココアバターの代りに使用したり、ココアバターにブレンドさせたりする需要が生じている。

このように、オイレン酸を含む混合型のトリグリセライドを、固型脂として使用する場合に、常に問題となるのが、結晶多形である。すなわち、融液から凝固させ、室温あるいは融点以下に放置した場合に、油脂結晶の構造が不安定形から安定形へと変化するのである。この変化は、一方向に起こり、最終的に最安定のβになるが、β結晶において、トリグリセライドの長鎖分子の配列は、3斜晶といわれるT₃型になる。その途中で、融液から固化直後のα、さらに中間型のβ'を経る¹⁾。このα→β'→βへの変化の過程で重要なこととして、トリグリセライドの結晶粒の形や大きさが、それぞれの多形で異なる。とりわけ実用的に有害とされているのがβで、β'やαに比べて粒径が大きく、表面の粗さや内部組織の不均一さの原因となるので、β化の阻害が常に問題となる。

ところで、α, β', βの3つの典型的結晶多形は、実は、トリグリセライド中の3つの脂肪酸がすべて飽和脂肪酸からなる場合についてよく知られているものである。しかしながら、オレイン酸を含む混酸型トリグリセライドについての多形現象は、文献により著しく異なり、極めて不十分な知見しか得られていない。たとえばMALKINらは²⁾、α, β', βに加えて、β''の存在を報告している。しかしLUTTONらは³⁾、α, β', βに加えてsub βの存在を提示した。ほぼ同様の結果が、LAVERYにより得られた⁴⁾。一方、LOVEGRENらは⁵⁾、パルミチン-オレイン-パルミチン系について、全く別の命名を行ない、A, B, C, Dとした。さらに最近になって、GIBONらはLOVEGRENと同じ組成についてα, sub β', L2, L3, pseudo β'そしてβの6多形を主張している⁶⁾。一般に、多形の同定は、試料の純度や処理方法、測定時の温度条件に依存するとはいえ、このような文献上の混乱はあまり例がない。この矛盾を解決するためには、比

* 中国政府留学生 黒龍江商学院

較的高純度の試料について、実験条件を明確にした、系統的な研究が必要と思われる。最近、我々は、オレイン酸を2位置に、1, 3位置に、パルミチン酸 (C₁₆) (POP), ステアリン酸 (C₁₈) (SOS), アラキシン酸 (C₂₀) (AOA) およびベヘン酸 (C₂₂) (BOB) を結合させたトリグリセライドの多形現象を系統的に調べた。その結果、これら4種に共通して存在し、またほぼ共通した熱的变化および結晶構造の特徴を示す5つの多形を同定した。そして、飽和酸と不飽和酸の分子層の融合・分離モデルに基づく、多形の微視的構造モデルを提示した⁷⁾。この5多形の中のいずれの多形も従来の文献中に散見されている。しかしながら、それらの文献においては、他の多形との相関が明らかでなく、また、ミクロな構造に関する考察は全く見られない。一方、我々の見出した5多形は、従来の文献中に見られる喰い違いを合理的に説明することが出来る。

本研究において、上記の4つの対称型トリグリセライドの中で、POPとSOSをベースにして、それに、AOAとBOBを添加した混合系の多形現象を調べた。その目的は、混合系を吟味することにより、5種多形の共有性を確認すること、さらには、多形構造の変化の速度に及ぼす影響を調べることにある。

試料及び方法

不二製油(株)製のトリグリセライドを用いた。GLC分析による、脂肪酸組成およびトリグリセライド組成を Table 1 と Table 2 に示す。

Table 1 GLC analyses of fatty acid compositions of POP, SOS, AOA, and BOB.

	C14	C16	C18	C18F1	C18F2	C20	C22	C24
	%							
POP	0.1	63.2	2.0	34.0	0.3	0.1	0.3	
SOS		1.6	65.3	32.6	0.1	0.4		
AOA	0.1	0.5	1.8	29.4	1.8	65.8	0.6	
BOB		0.2	1.1	27.5	1.3	4.7	63.4	1.8

Table 2 GLC analyses of triglyceride compositions of POP, SOS, AOA, and BOB.

	C48	C50	C52	C54	C56	C58	C60	C62	C64	C66
	%									
POP	1.4	92.7	4.9	0.6	0.4					
SOS		5.1	8.4	85.6	0.9					
AOA				1.2	5.3	92.5	0.8	0.2		
BOB						5.8	15.4	76.8	1.7	0.3

POPとSOSを1:1の重量比で混合した試料(これを、POP/SOSとする)をベースにした。このPOP/SOSに、さらにSOS, AOA, BOBを一定の重量比で混合し、試料とした。

秤量後、乳鉢で粉碎、混合したのを融解し、融液を80°C以上に5分放置し、その後水で急冷固化し、再び乳鉢で粉碎・攪拌して、混合系の試料を作成した。多形の同定は、X線ディフラクトメーターによる、結晶の長面間隔と短面間隔のX線回折スペクトルによって確認した。X線回折用のガラスセル中に試料を融解凝固させ、30°Cと25°Cで温度処理(テンパリング)を行い、多形構造変化を経時的に調べた。

結果と考察

1. POP, SOS, AOA, BOBの各単一系の結晶多形

POP, SOS, AOA, BOB単一系に共通する結晶多形は α , β' , sub β , X, β 型, さらに, POP以外にはsub α が見出されている。これらの多形の短面間隔のX線スペクトルをFig 1に示す。この多形間の転移は, 比較的高い温度のとき, sub $\alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \text{sub } \beta \rightarrow X \rightarrow \beta$ の順序で起こる。しかし, 低温では, Xを経ないで, sub β から直接 β に変化する。

2. 混合系の結晶多形

POP/SOSに他のトリグリセライド, とくにAOAまたはBOBを添加した場合, 単一系にみられない多形転移の系列が見出された。それは β' から単一系の結晶転移過程に見えないintermediate (中間型)を経て, 安定な β 型になるという系列である (Fig 2)。

混合系と単一系の結晶多形のちがいについて, 以下に例示する。

Fig 3のようにPOPの30°Cの多形転移は $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \text{sub } \beta \rightarrow X \rightarrow \beta$ の系列である。Fig 3の(a)はPOPの β' 型, Fig 3の(b)は $\beta' \rightarrow \beta$ の転移途中のスペクトルを示す。Fig 3の β' に加えて, sub β に特有の4.77Åのピーク (矢印) が現れ始め, 最終的に, sub β になる (C)。

sub β になったあと, この4.77Åのピークは小さくなり, 代って, β に特有な4.65Åのピークが出て来て, Fig 1の β になる。

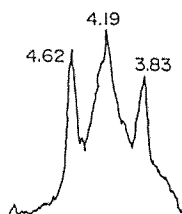


Fig. 2 X-ray short spacing spectra of an "intermediate" polymorph which singly appeared during a transformation from β' to β in the mixture systems with POP/SOS and AOA or BOB.

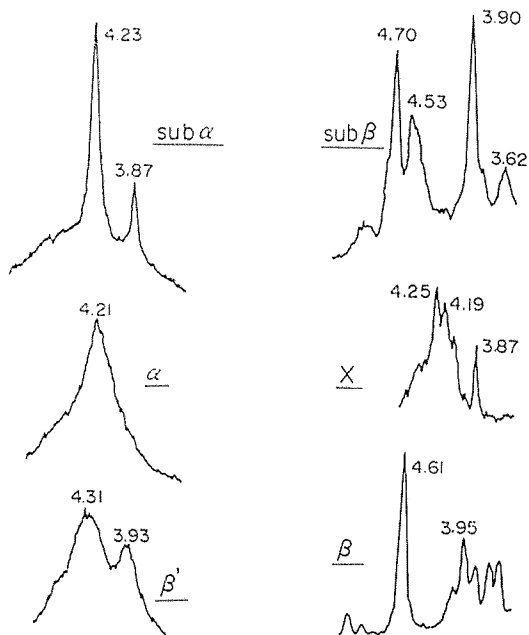


Fig. 1 X-ray short spacing spectrum of sub α , α , β' , sub β , X and β polymorphs which were commonly detected in SOS, AOA and BOB. Sub α was not detected in the present experiments for POP. (Angstrom is a unit of the d-spacings.)

Fig 4は混合型POP/SOS+1%AOAの25°Cでの多形転移である。(a)は β' 型である。Fig 4の(b)は一見Fig 3の(b)と同じようであるが, 4.65Å (矢印)のスペクトルが異なっている。これはFig 2に示したintermediate型である。4.65Åのピークはその後, 時間とともに大きくなって β 型になる (c)。

しかしながら, POP/SOSに添加するAOAやBOBの濃度が大きくなると, 転移系列が変わる。すなわち, 25°Cでのテンパリングのとき, AOAの含有量が50%以上の場合, またはBOBの含有量が90%以上の場合, 混合系のX線回折スペクトルは単一のAOAまたはBOBと同じとなる。たとえば, 25°C 50% AOAの場合, 結晶転移系列は, $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \text{sub } \beta \rightarrow \beta$ となる。一方AOAは25°Cの場合 sub β 型から直接 β になり, X型を経由しない。したがって, この混合系の場合, 多形転移はAOA型になることを示唆する。ただし, 混合系における転移の速度はAOA単一系より速い (Fig 5)。

3. 混合系の多形転移の速度

混合系の多形転移の速度が単一系に比べていかに異なるかは本研究の目的の一つである。したがってPOP/SOS系, POP/SOS+AOA系, POP/SOS+BOB系について速度論的に結果を整理して示す。

3・1. POP/SOS混合系

POP/SOS混合系の結晶多形転移の速度はPOP, SOS単一系より速く, 速かに β 転移を起しやすい。30°CにおいてPOPの β への転移時間は16日, SOSは16時間であるが, POPとSOSを1:1

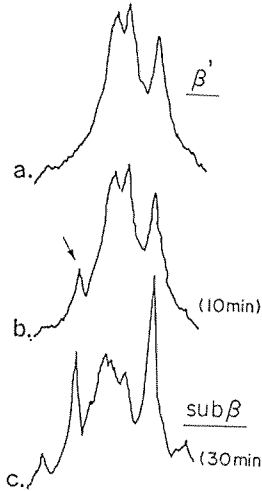


Fig. 3 X-ray short spacing spectrum revealing a transformation from β' to sub β in POP. A sharp peak denoted by an arrow indicates an appearance of sub β .

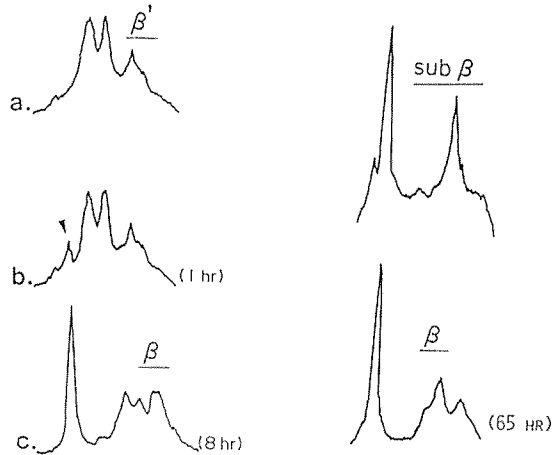


Fig. 4 Polymorphic transformation from β' to β through "intermediate" form, which is equivalent to that shown in Fig. 2, in the sample of POP/SOS (1:1) + 1 wt% AOA at 25°C.

Fig. 5 Polymorphic change from sub β to β of AOA at 25°C.

の重量比で混合すれば, 固相転移の速度は明らかに早くなり, β まで1時間以下となる。

POP/SOSに重量比で1%, 10%, 30%, 50%, 70%, 90%のSOSを入れた結果をFig6に示す。

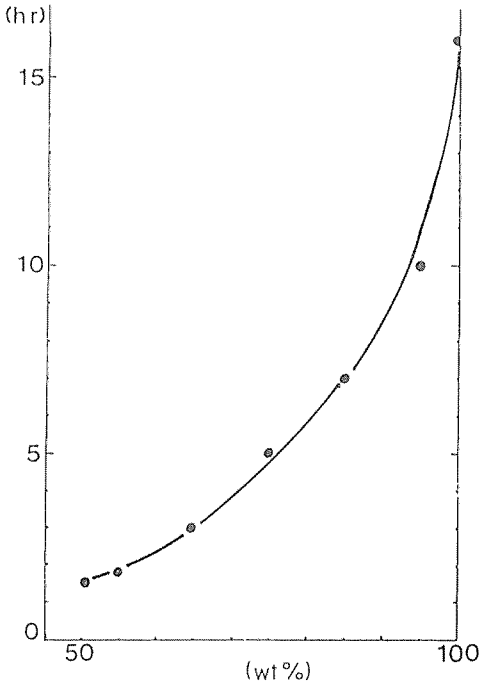


Fig. 6 A duration for the complete conversion from β' to β with increasing amount of SOS additive (wt%) into POP at 30°C.

SOSの量が増すにつれてSOS単一系と似てくる。

この中で10%および70%のSOSを入れた場合を考察する。

①POP/SOS+10%SOS

この場合, POP/SOSは1/1.22となっている。30°C 50分のテンパリングでは, intermediate型, 30°C 1.8時間では β になった。この転移の速度は1:1の混合物より遅くなった。しかし依然としてSOS, POP単一系に比べると速いが, 比較的SOSに近い値となっている。

②POP/SOS+70%SOS

このときの重量比は1:5.67である。この系においては多形転移の様相が変わり, 混合系の転移の特徴が消え, SOS単一系と酷似している。

3・2. POP/SOS+AOA系 (Fig 7)

POP/SOS (1:1) 混合系に転移速度の小さいAOAを入れた場合の効果を調べた。まず10%, 70%のAOAを入れた混合系を述べる。

①POP/SOS+10%AOA

Fig 7のように30°C 50分で β に近いパターン

を示し、1.5時間で完全に β になった。AOAを添加した結果、混合系の β への多形転移は遅くなったが、

その程度は小さい。

②POP/SOS+70%AOA

30°C 1時間でsub β になり、2日で β になる、この多形転移は10% AOAを入れた場合より明らかに遅くなっている。

Fig 7にAOAの全添加濃度と β への転移速度を示す。添加量が1%~10%の場合、多形転移速度は殆んど変わらない。30~50%でわずかに転移が速くなる傾向を示す。50%以上の場合は多形転移は明らかに遅くなり、添加量に比例して混晶の多形転移は遅くなり、最終的にAOAの値と一致する。

25°Cでの多形転移の特徴も30°Cと同様であるが、転移はAOAの添加量が10~30%で最も速くなっている。

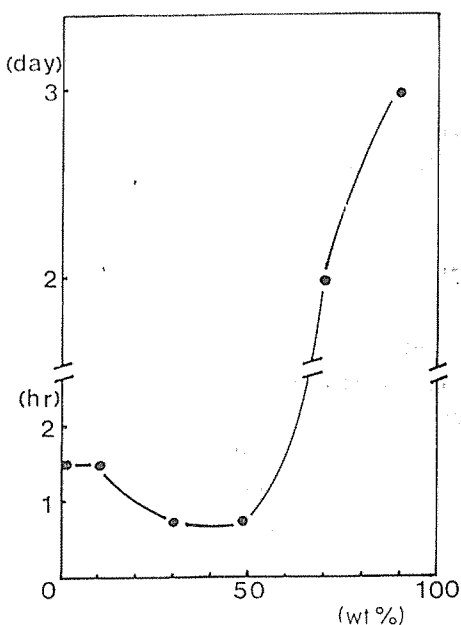


Fig. 7 A duration for the complete conversion from β' to β with increasing amount of AOA additive into POP/SOS (1 : 1) at 30°C.

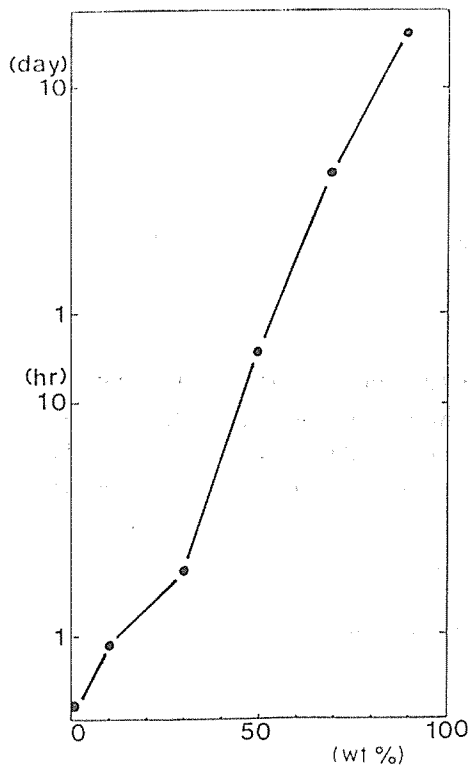


Fig. 8 A duration for the complete conversion from β' to β with increasing amount of BOB additive into POP/SOS (1 : 1) at 30°C.

3・3 POP/SOS+BOB系 (Fig 8)

少量のBOBを入れた場合、転移の速度は少し速くなる。例えば1%のBOBを入れると、30°Cでの β になる時間は0.5時間である。この時間はPOP/SOS (1 : 1)の混合物より速い。

10%はPOP/SOS (1 : 1)混合物より多形転移はわずかに遅くなるが、10%のAOAより速い(AOA 10%の場合1.5時間)。10%のBOBを入れると、30°C 30分のテンパリングでは中間型で、1時間のテンパリングで β 型となる。70%のBOBを入れると、極めて遅くなる、すなわち、30°C 10分のテンパリングで β' 型、1時間のテンパリングでは中間型、4日のテンパリングでは β になる。

25°Cでの変化は、混合物の特徴系列である、 $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \text{intermediate} \rightarrow \beta$ となる。

結 論

(a) X線回折法により、オレイン酸を2位置に、飽和脂肪酸を1・3位置に結合した、対称型混合酸トリグリセライドの多形現象を、飽和脂肪酸をC₁₆ (パルミチン酸) (POP), C₁₈ (ステアリン酸) (SOS), C₂₀ (アラキニン酸) (AOA), C₂₂ (ベヘン酸) (BOB) に変えた場合について系統的に調べた。その結果、基本となる結晶多形は、 α , β' , sub β , X, β であることが判明した。また、結晶状態における多形転移は、上記の順に起こり、 β が最安定の多形である。

(b) POPとSOSを等重量比で混合したもの (POP/SOS) に、SOS, AOA, BOBを添加した混合系において、多形転移は混合の割合に依存し、低濃度の添加では、 β' 型から intermediate型を経て β 型に移行するが、高濃度では(a)に示した転移系列となる。

(c) β への転移時間は、POP/SOSにAOAやBOBを少量添加した場合は短くなるが、多量添加した場合には著しく長くなる。このことから、少量の添加により、鎖長の相違によるトリグリセライドの結晶格子の乱れが生じ、 β への転移が促進されることが考えられる。

謝 辞

試料を提供して頂いた、不二製油(株)研究所、森弘之氏に感謝致します。

引 用 文 献

- 1) 岡田正和 : 分子性結晶 (幸書房, 1975)
- 2) MALKIN, T. and WILSON, B.R. : *J. Chem. Soc.*, 369-371 (1949).
- 3) LUTTON, E.S. and JACKSON, F.L. : *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3254-3257 (1950).
- 4) LAVERY, H. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 35, 418-422 (1958).
- 5) LOVEGREN, N.V., GRAY, M.S. and FEUGE, R.D. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48, 116-120 (1971).
- 6) GIBON, V., DURANT, F. and DEROANNE, C. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 1047-1055 (1986).
- 7) 王 兆宏, 鷲 信雄, 和泉次夫, 森 弘之, 佐藤清隆 : 第25回油化学討論会・研究発表会 (1986, 11, 豊中) B21,

SUMMARY

The polymorphic behaviors of mixtures of some symmetric 2-oleic, 1-, 3-saturated acids triglycerides have been examined by X-ray diffraction method. The triglycerides examined are POP, SOS, AOA and BOB, in which the saturated acid moieties are palmitic, stearic, arachidic and behenic acids, respectively. The polymorphic modifications which were commonly detected as independent phases in all the above triglycerides are (tentatively named) α , β' , sub β , X and β . The thermodynamical stability increases from α to β , leading a monotropic transformation along the direction from α to β described above. The mixtures were blended using a basic sample of a 1:1 mixture of POP and SOS with additives of AOA and BOB. An addition of small amounts of AOA and BOB caused both a change in the transformation circuits from $\beta' \rightarrow$ sub $\beta \rightarrow X \rightarrow \beta$ to $\beta' \rightarrow$ intermediate $\rightarrow \beta$, and a decrease of the duration for the complete conversion into the most stable β form. Whereas the transformation was delayed with increasing an amount of the additives.