

博士論文

トリアシルグリセロールから成る  
分子間化合物の相挙動解明  
および結晶化挙動に及ぼす乳化剤添加効果

平成 29 年 8 月

内藤絵梨子

# トリアシルグリセロールから成る分子間化合物の相挙動の解明

## および結晶化挙動に及ぼす乳化剤添加効果

### 目次

第 1 章 緒言	1
第 1 節 油脂結晶研究の意義	1
第 2 節 固体脂食品における油脂の利用—パーム油の産業利用—	2
1.2.1 硬化油の利用と水素添加技術	
1.2.2 トランス脂肪酸の健康問題	
1.2.3 トランス脂肪酸代替とパーム油の利用	
1.2.4 パーム油の特性と分別加工	
第 3 節 トリアシルグリセロールの多形現象と混合相挙動	9
1.3.1 トリアシルグリセロールの定義	
1.3.2 トリアシルグリセロールの結晶多形構造	
1.3.3 トリアシルグリセロールの結晶多形転移	
1.3.4 トリアシルグリセロール二成分混合系の相挙動	
第 4 節 油脂の結晶化とその制御	19
1.4.1 油脂の結晶化プロセス	
1.4.2 核形成と結晶成長	
1.4.3 結晶ネットワークの形成	
第 5 節 乳化剤による油脂結晶の制御	27
1.5.1 乳化剤の性質と機能	
1.5.2 油脂の結晶化に及ぼす乳化剤添加効果	

第 6 節 本研究の背景と構成	32
参考文献	33
<b>第 2 章 本研究に用いた試料および実験方法</b>	<b>41</b>
第 1 節 実験試料	41
2.1.1 トリアシルグリセロール (TAG)	
2.2.2 アルカン	
2.2.3 乳化剤	
第 2 節 実験方法	46
2.2.1 示差走査熱量測定 (DSC)	
2.2.2 X 線回折測定 (XRD)	
2.2.3 放射光 X 線回折測定 (SR-XRD)	
2.2.4 偏光顕微鏡観察	
参考文献	50
<b>第 3 章 分子間化合物を形成する POP/OPO 二成分混合系の有機溶媒中における相挙動の解明</b>	<b>52</b>
第 1 節 はじめに	52
第 2 節 実験方法	53
3.2.1 試料の調製	
3.2.2 測定方法および条件	
第 3 節 結果	55
3.3.1 最安定多形の相平衡	
3.3.2 動的相挙動	

3.3.3 <i>n</i> -ドデカン濃度依存性	
第4節 考察	70
第5節 結論	78
参考文献	78
<b>第4章 分子間化合物を形成する POP/PPO 二成分混合系の有機溶媒中における相挙動の解明</b>	<b>80</b>
第1節 はじめに	80
第2節 実験方法	80
4.2.1 試料の調製	
4.2.2 測定方法および条件	
第3節 結果	82
4.3.1 最安定多形の相平衡	
4.3.2 動的相挙動	
4.3.3 <i>n</i> -ドデカン濃度依存性	
第4節 考察	97
第5節 結論	104
参考文献	105
<b>第5章 POP/OPO および POP/PPO 分子間化合物の非等温結晶化に及ぼす乳化剤添加効果</b>	<b>106</b>
第1節 はじめに	106
第2節 実験方法	108
5.2.1 試料の調製	

5.2.2	測定方法および条件	
第3節	結果	109
5.3.1	異なる乳化剤種、冷却速度における POP/OPO から成る MC の 結晶化促進/抑制効果	
5.3.2	異なる乳化剤種、冷却速度における POP/OPO から成る MC の 結晶化促進/抑制効果	
5.3.3	乳化剤添加効果の濃度依存性	
5.3.4	分子間化合物結晶の多形	
5.3.5	分子間化合物結晶の晶癖	
5.3.6	乳化剤の併用による添加効果	
第4節	考察	129
第5節	結論	135
	参考文献	136
第6章	総括	138
第1節	本研究のまとめ	138
第2節	今後の研究課題	140
	謝辞	

# 第1章 緒言

## 第1節 油脂物性研究の意義

油脂とは常温で液状の油と、常温で固体もしくは半固体状の脂の総称である。多様な成分を溶かす汎用性の高さ、加工の容易さ、安価なコスト等の特徴から油脂は産業的利用価値が高く、ホームケア用途や医薬用途、化成品等の工業用途において幅広く利用されている。(1-3) 食品産業においても基材として頻用されているのみならず、栄養素や食品のおいしさにも大きく寄与するほか、一部の脂質は生理機能にも深く関わっている。(4-5) 特に油脂を高含有する油脂食品に関しては、その物理学的特性（物性）が食品の貯蔵性や製品特性に大きく影響を及ぼすために古くから研究が行われてきた。(6-9)

チョコレートやマーガリン、マヨネーズ、ホイップクリームは代表的な油脂食品であり、食品中にて油脂は液体もしくは固体である結晶状態、さらにはエマルション・ゲル・液晶といった様々なコロイド状態を形成している。(8, 10) これら油脂結晶やコロイド状態を含む高次構造は食品の展延性、起泡性、乳化安定性、および良好な食感・舌触りを生み出すテクスチャーやスナップ性といった様々な機能に繋がる。(11, 12) つまり、食品加工技術において油脂の結晶や高次構造の制御は、製品の外観や保存安定性、さらにはおいしさの観点から非常に重要な課題であるといえる。したがって、油脂の基礎的な物性およびその結晶や高次構造が、製品物性並びにおいしさに関与するかを詳細に研究し、その制御方法を構築することで、迅速かつ有効な製品開発が可能となる。そのためには、食品開発側からのアプローチに加え、油脂やトリアシルグリセロール (Triacylglycerol, TAG) 単位での基礎的なアプローチが必要であり、応用研究と基礎研究の双方から研究を行うことが望まれる。

油脂結晶や高次構造の制御手法として、油脂の組成調整の他、調温、乳化、せん断、超音波印加といった方法が利用されており、添加物の添加もその1つである。(13, 14) 添加物の1種である乳化剤は親水基と疎水基の組み合わせにより種々存在し、エマルシ

ョン食品から固体脂食品まで多様なアプローチが可能である。(15) 乳化剤には油脂結晶の調整機能も認められ、乳化剤の選択と組み合わせにより新たな機能を持つ製品の開発への寄与も期待される。(16)

本研究では、油脂の物性および結晶化を理解し制御するうえでは、その主要となる TAG の混合挙動を明らかにすることが重要であると位置づけ、基礎的な研究の立場から TAG 混合系の相挙動研究と結晶化の制御について取り組んだ。本論文では、産業的利用価値の高いパーム油中に含まれる TAG 成分に着目し、実際の半固体脂における液油からの結晶化を想定した有機溶媒中における TAG 二成分混合系の相挙動の解明に取り組んだ。その結果、希薄な溶媒中でも分子間化合物を形成することが判明し、その分子間相互作用は非常に強固なものであると示唆された。近年、分子間化合物はその特徴的な物性から産業的利用価値が高まっている。そこで、分子間化合物の結晶化制御の観点から、分子間化合物を形成する TAG 二成分の結晶化における乳化剤の添加効果について検討し、乳化剤による油脂結晶の調整メカニズムを詳細に解析した。

## 第 2 節 固体脂食品における油脂の利用—パーム油の産業利用—

### 1.2.1 硬化油の利用と水素添加技術

チョコレートやマーガリン、ショートニングなどの固体脂食品に利用される食用油脂は、その硬さやテクスチャー確保のため、融点の比較的高い脂肪酸構成が望まれる。油脂物性は TAG の脂肪酸構成によりその物性が大きく決まるため、天然の油脂のままでは目的とする物性を有する油脂を得ることが難しく、特に大豆や菜種油などの液状油は十分な硬さを確保できない。そこで、水素添加により硬化する技術が古くから用いられてきた。水素添加技術とは、不飽和脂肪酸の二重結合に触媒を介して水素を付加し飽和脂肪酸にする反応であり、融点の上昇、固体脂含量の増加、さらには酸化安定性の改善を目的としている。この技術により得られた油脂は硬化油とよばれ、適度な可塑性を付

与するため、二重結合の一部を水素添加した硬化油を部分水素添加油とよび、食用に多様な油脂を原料として加工されている。(17) 全ての二重結合が水素添加された硬化油は完全水素添加油とよばれ、融点が非常に高く硬いため特殊な用途に使用されている。

Fig. 1-1 に水素添加反応における異性化のモデル図を示す。(17) 食用では主にはニッケルが触媒として使用されており、水素を吸着した触媒が、脂肪酸中の二重結合と $\pi$ コンプレックスを形成し、触媒が放出した水素原子を分子内に取り込むことで水素付加が完了する。(Fig. 1-1(a)) (18) しかし、触媒表面の水素ガス濃度が低いと、脂肪酸中の水素を供給元として脱水素化し新たに二重結合が生じる。(Fig. 1-1(b)) このとき、エネルギー的に安定なトランス脂肪酸が生成される。C18 脂肪酸を例にとると、リノレン酸からシス型のオレイン酸を経て飽和のステアリン酸が段階的に生じ、その工程途中でトランス型のエライジン酸が生成する。部分水素添加油中にはシス型脂肪酸の幾何学異性体としてトランス型脂肪酸が混在することになるが、このトランス脂肪酸は融点が高く安定であるために硬化油の機能の一助を担ってきた。しかしその一方で、トランス脂肪酸による動脈硬化や心疾患といった健康リスクが危惧され、近年は低減もしくは排除される傾向が高まっており、トランス脂肪酸を代替する技術が望まれている。

### 1.2.2 トランス脂肪酸の健康問題

トランス脂肪酸は、LDL(low density lipoprotein ; 低密度リポタンパク質)を増加させ、HDL(high density lipoprotein ; 高密度リポタンパク質)を減少させることから、動脈硬化との関係が懸念されている。(19) 2003 年に世界保健機構 (WHO) とアメリカ食品医薬品局 (FDA) は、トランス脂肪酸の最大摂取量を一日当たりの総摂取エネルギーの 1% 未満とするよう共同勧告した。特に、部分水素添加油をマーガリン等の固体脂食品の形で多く摂取している欧米諸国では、WHO 勧告値を上回るなど大きな問題となっており、飽和脂肪酸やトランス脂肪酸の含有量表示の義務化、部分水素添加油脂の食品への使用



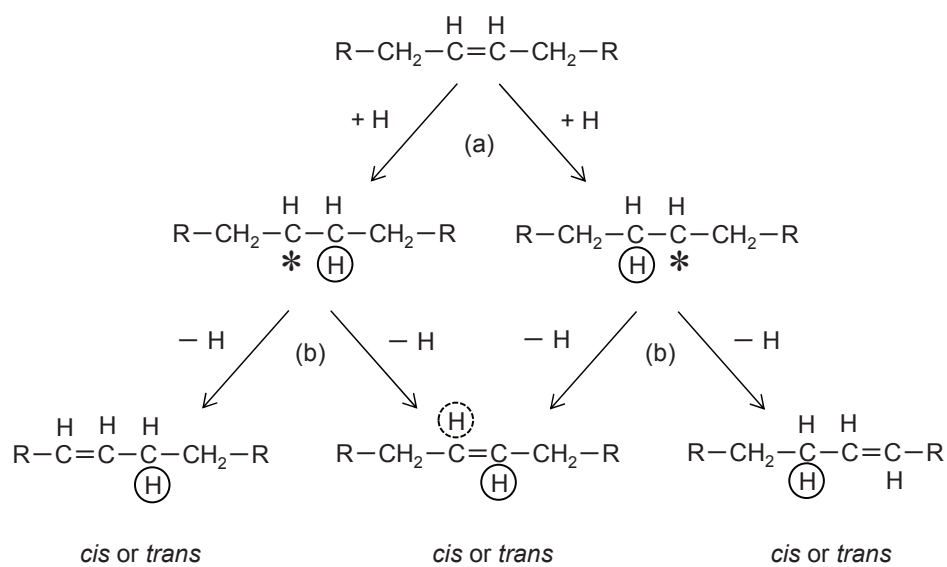


Fig. 1-1 Molecular models of Hydrogenation. (17)  
 (a) Hydrogenation process, (b) Dehydrogenation.

規制、油脂中でのトランス脂肪酸の含有量規制といった動きが顕著に見られる。(20) アメリカでは部分水素添加油脂を GRAS(一般的に安全と認められる物質のポジティブリスト) から除外し、2018 年 6 月以降は食品添加物として FDA の承認を得ることが義務化される。(20) 日本では、2007 年に内閣府の食品安全委員会よりトランス脂肪酸に関するファクトシートが公表された。その中で日本人のトランス脂肪酸の摂取量は平均総エネルギー摂取量の 0.3~0.6%と見積もられ、WHO の目標値(1%未満)を満たしていることに基づき、トランス脂肪酸による健康リスクは低いと判断されている。欧米諸国と比べると摂取量が少ないために規制などの動きには至っていないが、食品事業者の自主的な取り組みにより、加工由来のトランス脂肪酸の任意の表示や低減食品の販売が進められている。(21) 食事の欧米化に伴い摂取量も増えると考えられるので、今後の油脂製品の開発や改良には原料油脂の質と量に注意が必要である。

### 1.2.3 トランス脂肪酸代替とパーム油の利用

トランス脂肪酸には、高い酸化安定性、微細結晶特性、早い結晶化速度、シャープな融解特性があり、また副次的効果としてフライ油の硬化臭と呼ばれる独特の風味をフライ製品に付与するといった機能がある。その全てを保つことは難しいが、機能を維持しつつトランス脂肪酸を低減、代替する方法が開発されている。(21) 代表的な方法としては、水素添加方法の改良、動植物油の完全水素添加油脂と動植物油との混合・エステル交換、天然の半固体油脂の分別・エステル交換、遺伝子改変(大豆油、菜種油、ヒマワリ油)、高融点乳化剤やワックスの利用などが挙げられる。天然の半固体油脂としては安価なパーム油の利用が中心であり、その分別油はコストメリットが高く多くの研究開発がなされている。融点の違いから、Fig. 1-2 に示すように高融点画分(パームステアリン)、中融点画分(PMF: Palm Mid Fraction)、低融点画分(パームオレイン)に分別され、中・高融点画分はマーガリンやスプレッド向けの硬化油の代替脂として活用さ

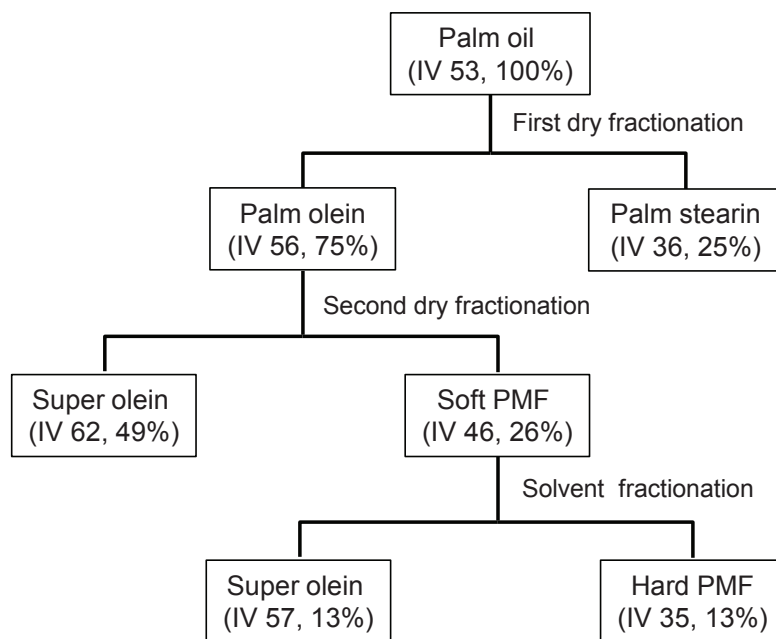


Fig.1-2 Fractionation of palm oil. (22)

PMF: Palm mid fraction

れている。(22) また、化学的／酵素的エステル交換との併用により、天然油脂の分別のみでは不可能な物性を得ることが可能となる。しかし、コストが高いため、安価なパーム油の分別油が主体となり代替脂の開発が進んでいる。さらに、高融点乳化剤やワックスを用いたオルガノゲルや構造化エマルジョンの検討もなされているが、風味の点で劣ることが指摘されている。(23-25)

#### 1.2.4 パーム油の特性と分別加工

パーム油は常温で半固体状、半液体状のいわゆるセミソリッド (semi-solid)である。Table.1-1,2 に示した脂肪酸組成と TAG 組成を有し、パルミチン酸約 45～50 %、オレイン酸約 40 %、リノール酸約 10 %を含み、パルミチン酸とオレイン酸から成る種々の TAG を含む特徴がある。(22) 他の植物性油脂よりも高融点の脂肪酸が多く酸化安定性が大きいメリットがあるが、継時的に結晶が粗大化する欠点もあるため、分別、水素添加、エステル交換などにより改良されてきた。

半固体脂であるパーム油の加工の第一段階は分別である。上記で述べたように、融点の違いにより段階的に分別され、パームステアリンはマーガリンやショートニング、パームオレインはフライ油やスプレー油に利用されている。(22) また、商品価値の高い TAG の分離といった付加価値向上にも期待できる。PMF は POP を含み、低温での十分な硬さと体温付近でのシャープな融解性を有することから、ココアバター代替脂 (CBE : Cocoa Butter Equivalent) として利用されている。パーム油の分別には大きく分けて 3 つの方法が産業利用されている。(26) 自然分別法 (dry fractionation)は溶融した油脂を冷却し、溶剤分別法 (solvent fractionation)は有機溶剤に溶解した油脂を冷却し、晶出する。分子量や融点、溶解度の差を利用して過冷却状態から高融点画分を晶出し、1 回以上にわたって分離を繰り返す。界面活性剤分別法 (detergent fractionation)は結晶部

Table 1-1 Fatty acid composition of palm and palm kernel oils<sup>a</sup>. (26)

FAC (%)	Palm oil	Palm kernel oil
C8:0	N.D.	3.6
C10:0	N.D.	3.5
C12:0	0.2	47.8
C14:0	0.9	16.3
C16:0	44.9	8.5
C16:1	0.1	N.D.
C18:0	4.1	2.6
C18:1	40.6	15.3
C18:2	9.0	2.4
C18:3	0.2	N.D.

<sup>a</sup> measured by gas chromatography; N.D. means not detected.

Source: Desmet ballesta Group (2011).

Table 1-2 Triglyceride Composition of Malaysian Tenera Palm Oil <sup>a</sup>. (22)

No Double Bond		1 Double Bond		2 Double Bond		3 Double Bond		4 or More Double Bonds	
MPP	0.5	MOP	1.4	MOO	0.7	MLO	0.2	PLL	0.8
PMP	0.2	MPO	0.2	PLP	6.3	PLO	6	OLO	1.4
PPP	7.2	POP	23.7	PLS	0.8	POL	3.1	OOL	1.5
PPS	1	POS	3.1	PPL	1	SLO	0.4	LOL	0.1
PSS	0.1	PPO	6.9	SPL	0.1	SOL	0.2		
PSP	0.7	PSO	0.6	POO	21.5	OOO	5.1		
		SPO	0.5	SOO	1.4	OPL	0.5		
				OPO	1.6	MOL	0.1		
				OSO	0.2				
				PSL	0.1				
Others		0.3		0.6					
Total	9.7	35.8		34.6		15.6		3.8	

<sup>a</sup> based on Vander Wal's methods

を界面活性剤水溶液を添加して結晶表面に付着する液体油部分を洗い出し、同時に結晶部分を界面活性剤水溶液中に移行させ、比重差により遠心分離する方法である。分別油の製造には設備費やランニングコストに加え、結晶純度、ろ過や分離の容易さが求められる。例えば、高融点画分の結晶が針状の球晶であると、分別の際に目詰まりの原因となることや、液油や溶媒が内部まで侵入して分別精度が低くなるなどの問題があり、プレート型の状態に結晶化させることが望ましい。したがって、目的の TAG を高純度で結晶化させ効率的な油脂分別を行うためにも、油脂そのものや TAG 単成分のみならず、油脂中における TAG の混合による相挙動や結晶化挙動、およびその基礎的な物性を理解することは極めて重要となる。

### 第3節 トリアシルグリセロールの多形現象と混合相挙動

#### 1.3.1 トリアシルグリセロールの定義

トリアシルグリセロール (Triacylglycerol, TAG) は、グリセリン 1 分子に脂肪酸 3 分子がエステル結合したトリエステル体であり、分子全体としては非極性で、水に不溶である。Fig.1-3 に構造式を示す。構成する脂肪酸種の数により、TAG はモノ脂肪酸型 (monoacid)、ジ脂肪酸型 (diacids)、トリ脂肪酸型 (triacids) に分類され、ジ脂肪酸型 TAG は結合位置の違いから、対称型 (symmetrical) と非対称型 (asymmetrical) に分かれる。TAG の物性は構成される脂肪酸の鎖長、飽和度、偶奇性、*sn* (stereo-specifically-numbered)-結合位置などにより変化し、特に不飽和脂肪酸の存在は大きく影響を及ぼす。(27) TAG の分子構造は、Fig. 1-4 に示した(A) メチル末端間相互作用 (methyl end stacking)、(B) 炭化水素鎖の側面相互作用 (aliphatic chain packing)、(C) グリセロール基の相互作用 (glycerol conformation) といった分子間相互作用に影響される。(A), (B) は構成する脂肪酸の種類により変化し、(C) は炭化水素鎖長が短くなると極めて重要になる。(28)

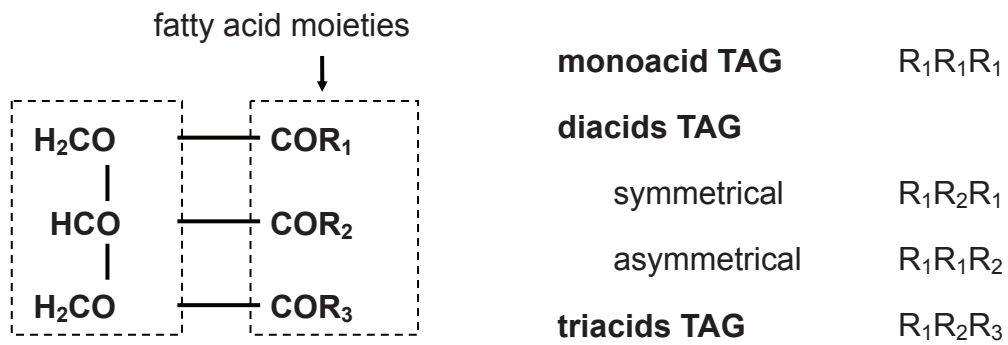


Fig.1-3 Molecular structures of triacylglycerols.

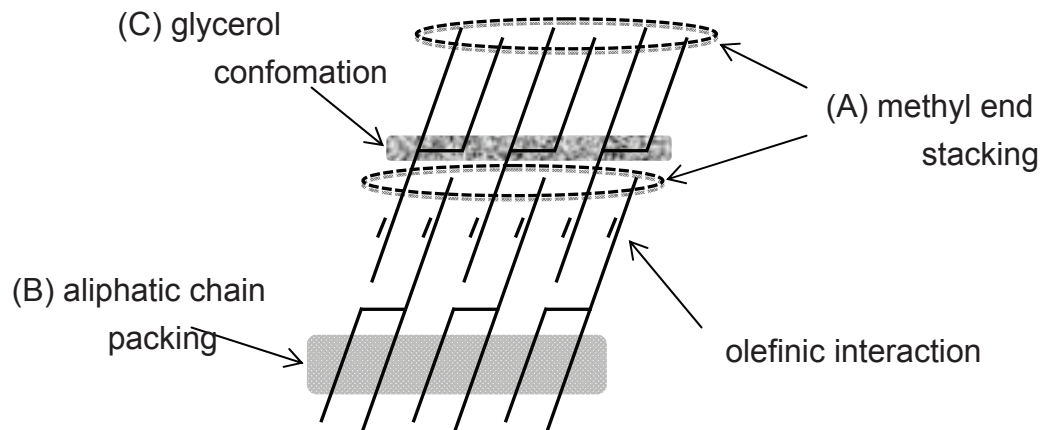


Fig.1-4 Factors affecting the stability of fat crystal structures. (28)

### 1.3.2 トリアシルグリセロールの結晶多形構造

「同一の化学組成を持ちながら、融点を異にするいくつかの結晶形を示す現象」を結晶多形という。(29) TAG の結晶多形の基本型はその副格子構造の違いから $\alpha$ 型、 $\beta'$ 型、 $\beta$ 型の3種類に分類される。(27)  $\alpha$ 型は分子の配列が低密度で最も融点が低く、熱力学的に準安定である。 $\beta$ 型は高密度で最も融点が高く熱力学的に安定であり、 $\beta'$ 型は $\alpha$ 型と $\beta$ 型の間期の融点および熱力学的安定性を示す。TAG 結晶多形の分子構造は、以下に述べる鎖長構造、分子鎖傾斜、副格子構造、分子コンフォメーション（立体配座）により特徴付けられる。

脂肪酸鎖間に働く炭化水素どうしの相互作用はメチル末端基やカルボン酸どうしの相互作用よりも強いため、TAG 結晶では分子が層状となったラメラ構造を形成する。鎖長構造(chain length)はラメラ構造の繰り返し周期に含まれる脂肪酸鎖の数により定義される。Fig.1-5 の(a)は2鎖長構造(double-chain length structure)、(b)は3鎖長構造(triple-chain length structure)を示す。(27) ラメラ面に対する分子軸の傾きを分子鎖傾斜(chain inclination :  $\tau$ )といい、安定な多形ほど傾斜が大きくなる。結晶構造の格子定数で、隣接するラメラ面間の厚みを長面間隔(long spacing)と呼び、分子鎖傾斜が大きいほど長面間隔は短くなる。

副格子構造(subcell packing)は、炭化水素鎖どうしの配列様式（パッキング）であり、(a) 互いにほぼ垂直に配置されたもの( $\perp$ )、(b) 互いに平行なもの( $//$ )、(c) 統計的に無秩序な配置をとるものの3種に大別される(27)。X線回折の格子定数で、隣接するアシル鎖の距離を短面間隔と呼び、副格子構造が反映される。代表的である3つの副格子構造をFig.1-6に示した。(27) ヘキサゴナル型(hexagonal packing : H)は準安定多形の $\alpha$ 型で見られ、アシル鎖は秩序性を持っておらず、流動的に回転したままラメラ面に垂直に配向している。隣接するアシル鎖が直交した斜方晶垂直型(orthorhombic perpendicular packing :  $O_{\perp}$ )は $\beta'$ 型で見られ、上下に隣接するラメラごとに分子軸の傾斜方向が反対とな



り最密のパッキングを形成している。最安定多形の $\beta$ 型では、全てのアシル鎖が平行になった三斜晶平行型 (triclinic parallel packing :  $T_{//}$ ) を形成する。分子軸の傾斜方向はすべてのラメラで同じ方向で最密構造を取り安定化している。

TAG の結晶多形構造は、副格子構造と鎖長構造により表され、2 鎖長の $\alpha$ 型結晶は“ $\alpha$ -2”、3 鎖長の $\beta$ 型結晶は“ $\beta$ -3”などと表記される。また、同じ多形の中でもわずかな副格子の違いにより結晶多形が異なる場合がある。その場合は、融点の高い順に 1, 2, … といった数字により区別する。実際には脂肪酸組成に応じて複雑な多形現象が見られる。

TAG 分子内のアシル鎖・オレフィン鎖・グリセロール骨格基の分子コンフォメーション (立体配置) も多形現象に重要な影響を及ぼしている。(30, 31) アシル鎖はトランス型(trans)とゴーシュ型(gauche)の立体配置をとる。全てトランス型の場合、アシル鎖は密にパッキングすることが出来るが、そこにいくつかのゴーシュ型が入ってくると、アシル鎖のパッキングに乱れが生じて流動性が増加する。

オレフィン基は二重結合を挟んだポリメチレン鎖の回転角度から、skew - cis- skew (S-C-S)と skew - cis - skew' (S-C-S') の 2 つの安定な形がある(Fig.1-7)。(32) S-C-S 型と S-C-S' 型の内部回転角は、それぞれ( $120^\circ, 0^\circ, 120^\circ$ )と( $120^\circ, 0^\circ, -120^\circ$ )であり、S-C-S 型はトランス型不飽和脂肪酸、S-C-S'型はシス型不飽和脂肪酸と称す。オレフィン基コンフォメーションは、飽和・不飽和混酸型 TAG の立体障害となり、多形転移挙動に複雑な影響を及ぼす。(33)

同種のアシル鎖が同一のラメラ相に配列するよう、グリセロール基はラメラ面に対し平行もしくは垂直に配座する。Fig.1-8 にグリセロール基の配座モデルを示した。平行に配列した状態を Tuning fork 型構造、垂直な配列状態を Chair 型構造と呼ぶ。同種の脂肪酸構成であると Tuning fork 型を形成しやすいが、全脂肪酸が異なる場合か sn-1,3 位のどちらかの脂肪酸が異なる場合に chair 型が見られる。(30)

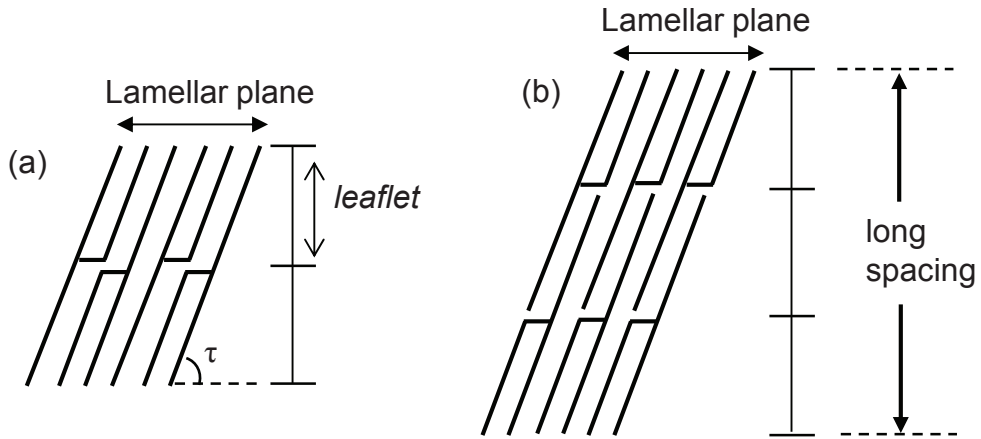


Fig.1-5 Schematic representation of chain length structure:  
 (a) double-, (b) triple- chain length structure.(27)

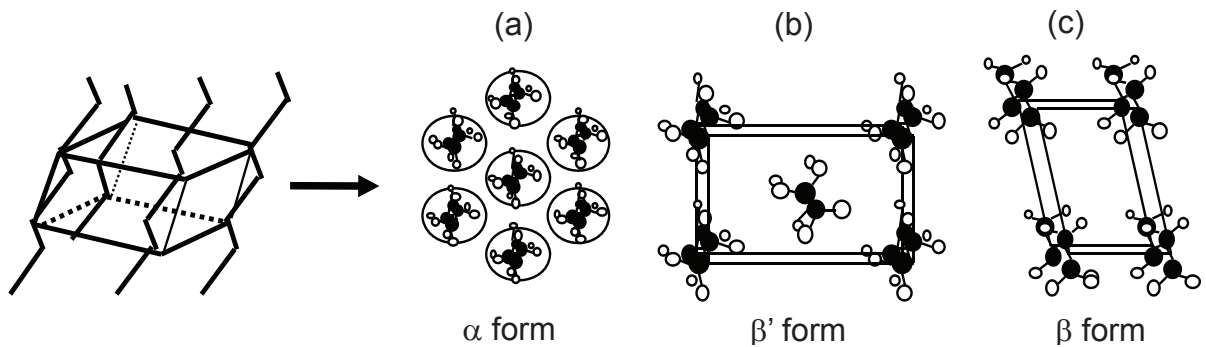


Fig.1-6 Sub-cell structure.(27) (a) Hexagonal packing (H),  
 (b) Orthorhombic perpendicular packing ( $O_{\perp}$ ),  
 (c) Triclinic parallel packing ( $T_{\parallel}$ ).

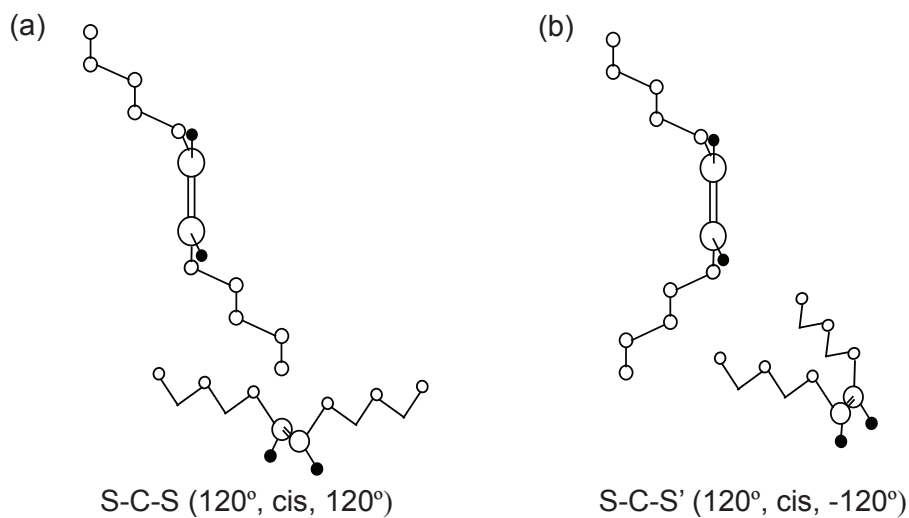


Fig.1-7 Typical olefinic conformations, (a) skew-cis-skew type and (b) skew-cis-skew' type. (32)

Open circles: carbon atoms of a fatty acid, Closed circles: Hydrogen atoms.

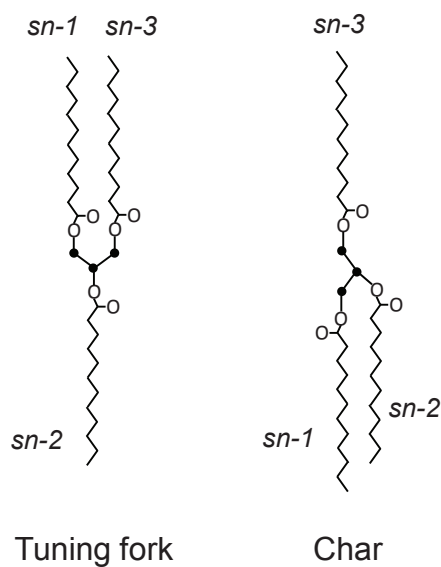


Fig.1-8 Glycerol group conformations. (30)

Closed circles: three carbon atoms of a glycerol group, Open circles: oxygen atoms, Zingzag lines: hydrocarbon chains.

*sn* means stereospecific number.

### 1.3.3 トリアシルグリセロールの結晶多形転移

準安定な結晶多形が安定な多形に転移する現象を多形転移という。ギブスの自由エネルギー(Gibbs energy :  $G$ )と温度 ( $T$ ) の関係を Fig.1-9(a)に示す。(34)  $G$  は結晶エンタルピー ( $H, \text{J/mol}$ ) とエントロピー ( $S, \text{J/K}$ ) を用いて次式で定義される。

$$G=H - TS$$

一般に、TAG の多形転移は単変転移 (monotropy) であり、結晶 A (準安定) と結晶 B (安定) の  $G$  が交わらず一方の安定相にのみ不可逆的に転移が起こる。結晶と融液の交点が融点 ( $T_m$ ) であり、多形によって様々な  $T_m$  を持つ。この単变的な性質は溶解度にも反映され、最安定多形ほど溶解度が低くなる。(Fig. 1-9(b)) (35)

準安定多形(metastable form)から安定多形 (stable form) へと転移が生じる場合には、結晶状態を保持したまま転移が進む固相転移 (solid-solid transformation)、もしくは低融点の多形が融解し、その直後により安定な高融点の多形が核形成・結晶成長することによって進行する融液媒介転移 (melt-mediated transformation) の転移機構をとる。転移速度は活性化エネルギー障壁 ( $\Delta G^\#$ ) によって決まる。(Fig. 1-10) 融液媒介転移は、準安定多形の融解の活性化エネルギー ( $\Delta G^\#_{\text{melt}}$ ) と安定多形の結晶化の活性化エネルギー ( $\Delta G^\#_{\text{cryst}}$ ) の総和が活性化エネルギー障壁となるため、固相転移と比較して安定多形への転移が早い場合が多い。溶液中での結晶化においては過飽和が駆動力となり、より過飽和の大きい安定多形へと平衡状態が転移する溶液媒介転移 (solute-mediated transformation) をとる。チョコレートの液油移行によるファットブルーム現象は溶液媒介転移にあたると思われる。

### 1.3.4 トリアシルグリセロール二成分混合系の相挙動

天然の油脂は多数の TAG の混合系であり、TAG 単体の構造や物性は反映されにくい。異なる TAG の混合により油脂物性は様々に変化するため、TAG 二成分以上の混合によ

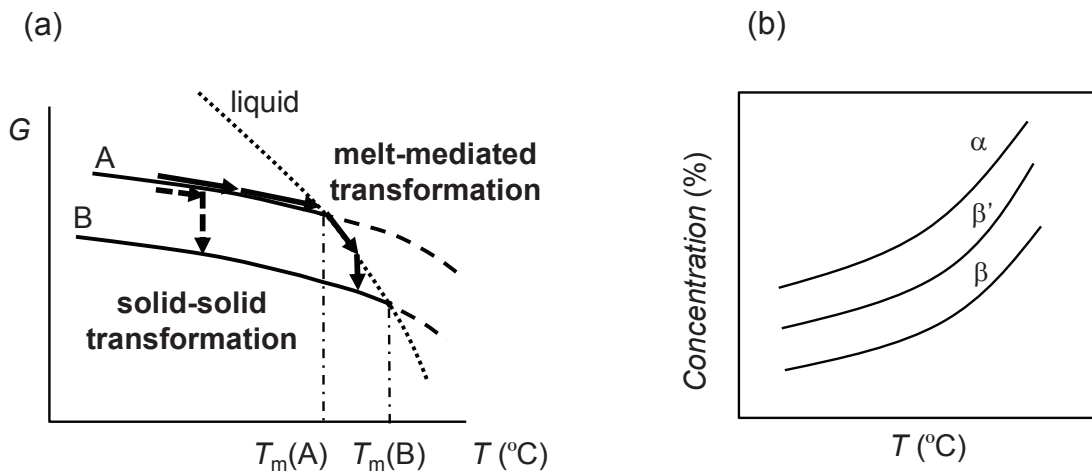


Fig.1-9 (a) The relationship between Gibbs free energy( $G$ ) and temperature for monotropy, and (b) Solubility curve and supersaturation curve. (35)  
Dashed arrows show solid-solid transformation and straight arrows show melt-mediated transformation.

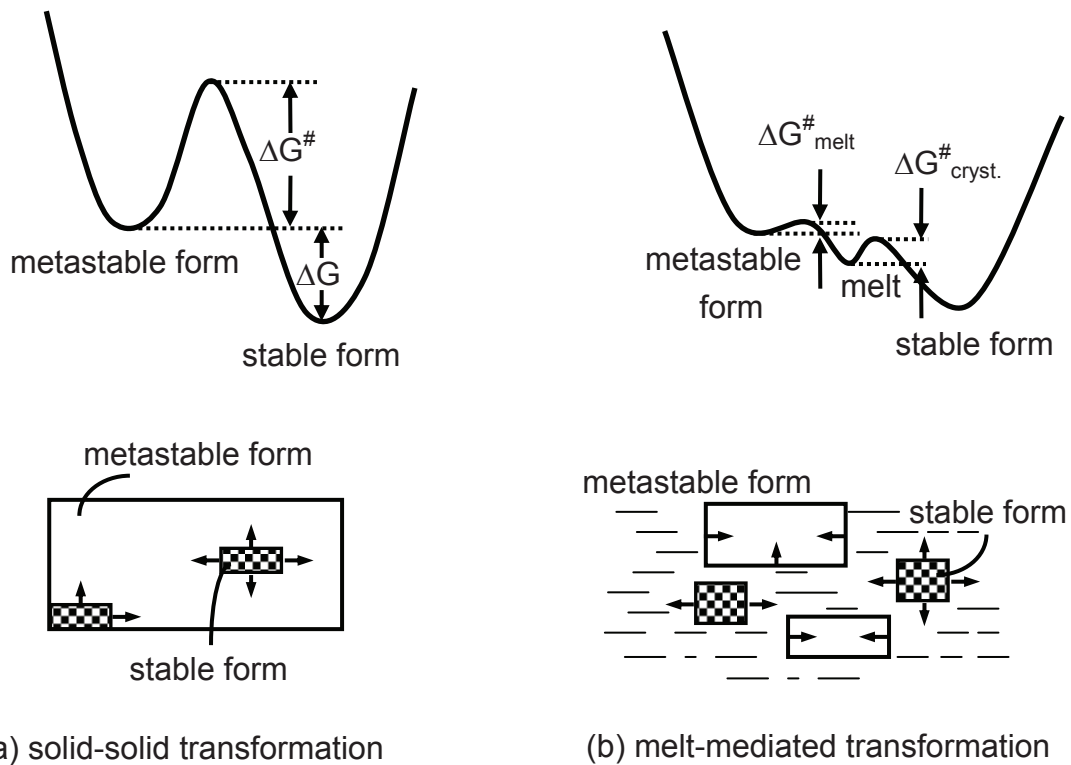


Fig.1-10 Free energies of two models of transformation:  
(a) solid-solid transformation, (b) melt-mediated transformation. (35)

る相挙動を理解することは重要である。二成分系の相挙動研究の第一ステップは熱力学的に安定な相平衡状態を示した相図の作成である。また、速度依存的な相挙動も産業利用時には重視されるため、第二ステップとして動的相状態の相図を作成する。(35) 相平衡の基礎となる一般的な法則はギブスの相律である。温度  $T$ 、圧力  $p$  で平衡状態にある系において、独立した構成成分の数を  $C$ 、相の数を  $P$  とすると、混合物の自由度  $F$  は次式で表される。

$$F = C - P + 2$$

二成分系 ( $C=2$ ) では自由度は最大 3 であり、温度、圧力、構成成分の組成により平衡関係が表される。通常、身の回りで起こる反応は、圧力一定とみなすことができるので、構成成分の組成と温度により相状態が決まる。(32)

Fig. 1-11 に代表的な相図を示す。(28) 成分 A と成分 B があらゆる比率で混ざり合った固相および液相の平衡状態を混晶 (Miscible) という。(Fig. 1-11(a)) 一方、成分 A の成分 B に対する溶解度が限定され、互いが混ざり合わず別々の結晶状態で存在する系を共晶 (Eutectic) と呼ぶ。(Fig. 1-11(b)) これらに加え、成分 A と成分 B の間に特異的な相互作用が働き、特定の割合で化合物を形成する系を分子間化合物 (Molecular Compound, MC) と称す。(Fig. 1-11(d)) 点 C は極大点であり、分子間化合物の融点と組成を表す。この点 C を境にして、構成 TAG の 1 つと分子間化合物は共晶状態を形成し、全体としては 2 つの共晶系を繋げた相図となっている。

脂肪酸種や多形が似ている TAG どうしでは混晶を形成しやすく、SOS/POS、POP/SOS/POS 三成分系やココアバターで確認されている。(36-37) 一方、PPP/LLL、SSS/LLL、POP/PPP、POP/SOS など融点や分子量、脂肪酸種などが大きく異なる系では共晶をとる。(38-40) 構成 TAG どうしの融点の差が非常に大きい場合には共晶点が片方の成分の融点と一致した偏晶 (Monotectic) へと移行する。(Fig. 1-11(c)) 飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸が混在する TAG どうしでは特定の比率で分子間化合物を形成する場

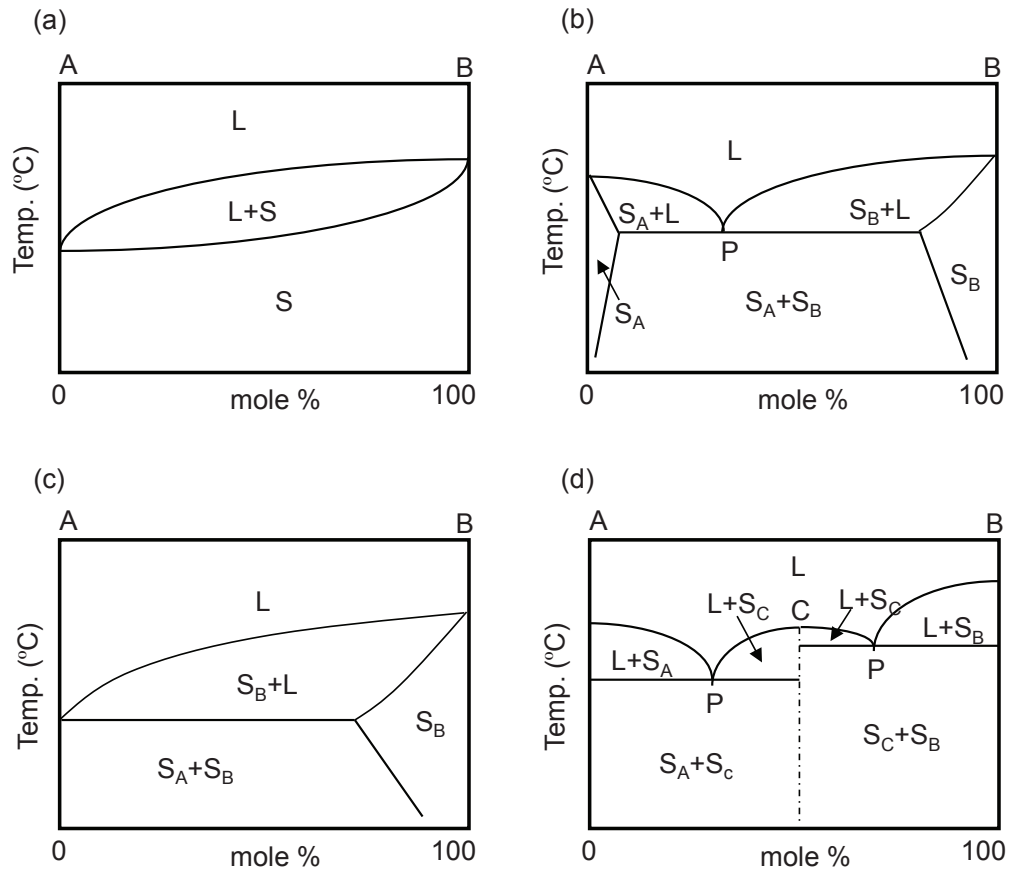


Fig. 1-11 Typical phase diagrams of binary mixtures of TAGs. (28)  
 (a) Miscible, (b) Eutectic, (c) Monotectic, (d) Molecular compound formation.  
 P: Eutectic point, L: Liquid (A+B), S: Solid, C: Molecular compound.

合がある。SOS/OSO、SOS/SSO、POP/OPO、POP/PPO といった *sn*-2 位に不飽和脂肪酸、*sn*-1,3 位に飽和脂肪酸を持つ混酸型の TAG と *sn*-1, 3 位に不飽和脂肪酸、*sn*-2 位に飽和脂肪酸を持つ混酸型の TAG もしくは *sn*-1, 2 位に飽和脂肪酸、*sn*-3 位に不飽和脂肪酸を持つ TAG の組み合わせで確認されている。(41-44)。しかし、POP/OOP、SOS/OOS では共晶を形成する結果となっている。(45-46) Bayés-García らはパルミチン酸とオレイン酸から成る TAG 間の二成分混合系について詳細に調べ、POP と OPO、POP と PPO は最安定型の分子間化合物を形成することに加え、OOP と OPO、OOP と PPO は準安定型で分子間化合物を形成するが 17 ヶ月の等温保持で最安定型に転移すると共晶を形成することを明らかとした。(47) また、POP と OOP に加え、PPO と OPO も分子間化合物を形成せず共晶状態となることを突き止め、分子間化合物の形成にはグリセロール基の安定性と、脂肪酸鎖の相互作用、使用する TAG の多形が影響を与えると述べている。

## 第 4 節 油脂の結晶化とその制御

### 1.4.1 油脂の結晶化プロセス

固体脂やそれを用いた加工食品では、高融点部分の結晶化を制御することが重要な課題である。結晶化は油脂の融液から発生する場合と、油脂の低融点画分や分別溶媒、食品中の水相といった溶液から発生する場合がある。初期の結晶化は液体中に新たな結晶を生み出す「核形成段階」と核から結晶が成長する「結晶成長段階」から成る。油脂の結晶化の駆動力は、融液もしくは溶液と結晶の化学ポテンシャルの差 ( $\Delta\mu$ ) である。融液状態からの結晶化では過冷却 ( $\Delta T = T_m - T_c$ ,  $T_m$ : 融点、 $T_c$ : 結晶化温度)、溶液中からの結晶化では過冷却と過飽和 ( $\Delta C = C_c - C_0$ ,  $C_c$ : 結晶化が起こる濃度、 $C_0$ : 飽和濃度、) が駆動力を推進させる。生成した結晶は結晶ネットワークを形成し、その後の保存条件により多形転移や再結晶化が起こる。このマクロな油脂結晶の構造によって食品の食感が生まれ、継時的な結晶構造の変化によりテクスチャーの劣化を招く場合もある。



## 1.4.2 核形成と結晶成長

核形成は、過冷却もしくは過飽和状態で溶質分子が界面エネルギーを超えて結晶化する均一核形成 (homogeneous nucleation) と結晶化を促進する物質の介在により溶質の核形成が促進される不均一核形成 (heterogeneous nucleation) の2種類が存在する。(48)

均一核形成では、融液もしくは溶液から溶質分子がクラスターを形成し、その大きさが臨界核以上となれば安定した核となり結晶が成長する。半径  $r$  の結晶核が形成された場合の自由エネルギー変化は次式で与えられる。(49)

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3 \Delta\mu}{3v} + 4\pi r^2 \gamma$$

$4\pi r^3/3$  はクラスターの占める体積、 $v$  はクラスター中の分子一個の体積、 $4\pi r^2$  は界面の表面積、 $\gamma$  はクラスターと液相間の単位面積あたりの界面自由エネルギーである。結晶核と液体の間には固-液界面が生じて界面エネルギー不利となり自由エネルギーが増加する一方で、結晶核バルクの体積分だけ自由エネルギーが減少する。左辺はバルクの自由エネルギー分、右辺は界面エネルギー不利を表す。融液での  $\Delta\mu$  は過冷却度 ( $\Delta T/T_m$ ) と融解エンタルピー ( $\Delta H_m$ ) を用いて次式で表される。

$$\Delta\mu = \Delta H_m \cdot \frac{\Delta T}{T_m}$$

同様に、溶液からの結晶化の場合、ボルツマン定数  $k$ 、過飽和比 ( $C_c/C_0$ ) を用いて  $\Delta\mu$  は次式で表される。

$$\Delta\mu = kT \ln\left(\frac{C_c}{C_0}\right)$$

臨界半径  $r^*$  以上になると、自由エネルギーの減少が界面エネルギー不利に打ち勝ち、その結晶核は消滅せずに安定となり成長をはじめ。(Fig.1-12) この核形成に必要な自由エネルギー ( $\Delta G^*$ ) および臨界半径  $r^*$  は次式で表される。(35)

$$\Delta G^* = \frac{4f\gamma^3 v^2}{3\Delta\mu^2}, \quad r^* = \frac{2\gamma v}{\Delta\mu}$$

$f$  は結晶核の形状で決まる因子であり、球状であれば  $4\pi$ 、正六面体であれば  $24$  となる。

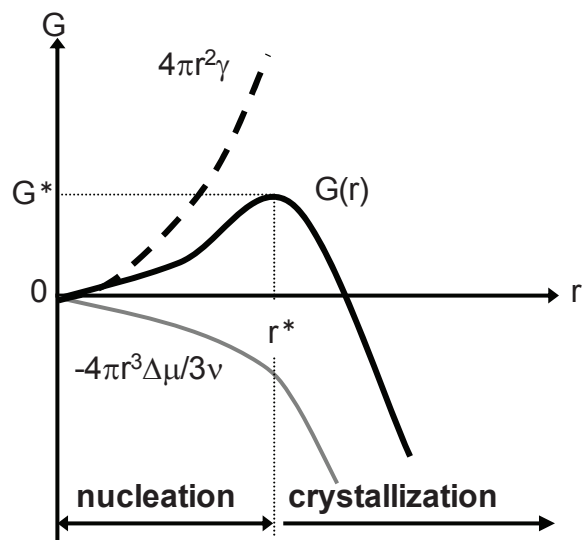


Fig.1-12 The size of critical nucleus ( $r^*$ ) and change of free energy  $\Delta G^*$  for nucleation.(49)

また、結晶核の発生する頻度である核形成速度  $J$  は、結晶核に溶質分子がさらに 1 個組み込まれる頻度  $\nu$  を用いて、次式で表される。

$$J = N_0 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

$N_0$  は融液もしくは溶液中の溶質の平衡濃度である。 $\Delta G^*$  が小さいほど  $J$  は指数関数的に増加する。 $\Delta G^*$  のパラメーターである  $\gamma$  と  $\Delta\mu$  は多形に依存する。 $\Delta\mu$  が小さいほど界面エネルギーが小さいと仮定すると、 $\gamma$  は  $\alpha, \beta', \beta$  の順に大きくなると考えられる。 $\Delta\mu$  は 2 乗効果であるのに対し  $\gamma$  は 3 乗効果であるために、 $\gamma$  の寄与が大きくなる。したがって、Fig. 1-13, 14 に示すように  $\Delta G^*$  は  $\alpha, \beta', \beta$  の順に大きくなり、 $J$  は  $\alpha$  が最も大きくなる。

続いてバルク系やエマルション系での結晶化で極めて重要である不均一核形成について述べる。Fig. 1-15(a) に示したように、物質と結晶および液体の間には界面自由エネルギーが働く。3 つの界面自由エネルギーの大小関係は、濡れ角度  $\theta$  を用いて次式のヤングの式で表すことができ、このときの不均一核形成に必要な自由エネルギー  $\Delta G_{\text{het}}$  は次式で与えられる。(48)

$$\gamma_0 = \gamma_2 + \gamma_1 \cos \theta$$

$$\Delta G_{\text{het}} = \Delta G_{\text{homo}} \left( \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \alpha + \frac{1}{4} \cos^3 \alpha \right)$$

$\Delta G_{\text{homo}}$  は均一核形成に必要な自由エネルギーである。Fig. 1-15(b) に示したように、濡れ角度  $\theta$  が小さいほど  $\Delta G_{\text{het}}$  が小さくなり鑄型効果を発揮しやすいため、物質と溶質分子の親和性が核形成速度に影響を与えることとなる。従って、不均一核形成のためには、結晶核と親和性の高い物質を選択すること、さらに油脂が結晶化する前に安定な結晶状態であることが重要である。加えて、均一核形成が起こらないよう鑄型効果を働かせる駆動力は小さくすると効果的である。鑄型物質としては、両新媒性物質である界面活性剤、脂質結晶、ワックスが頻用されている。(16) 近年は、Yoshikawa らにより滑石、カーボンナノチューブ、グラファイトなどの非イオン性物質や、アルカロイドや抗酸化物

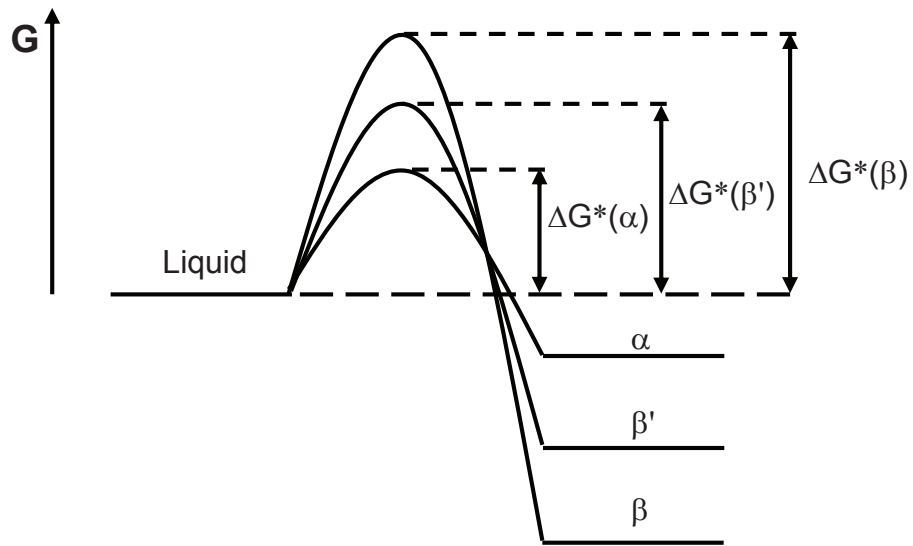


Fig.1-13 Schematics of activation energy relationship for nucleation of  $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\beta$  polymorphs of TAG.(13)

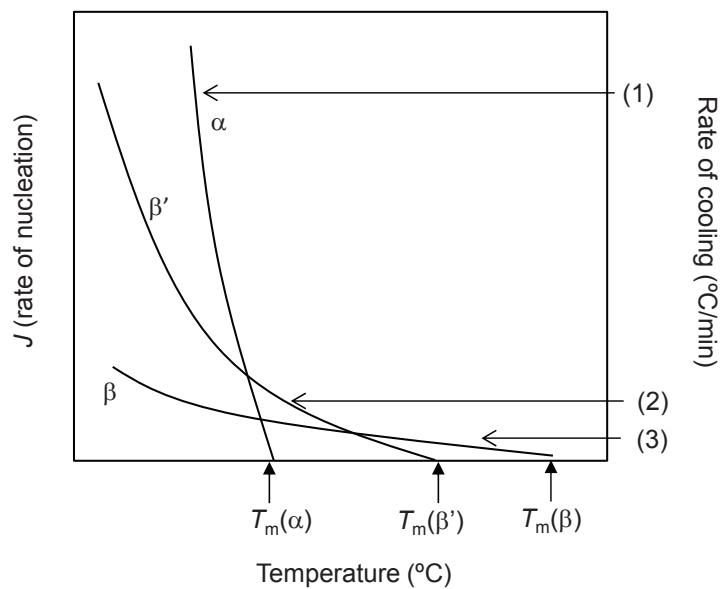


Fig.1-14 Schematics of nucleation rate relationship for nucleation of  $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\beta$  polymorphs of TAG.(13)

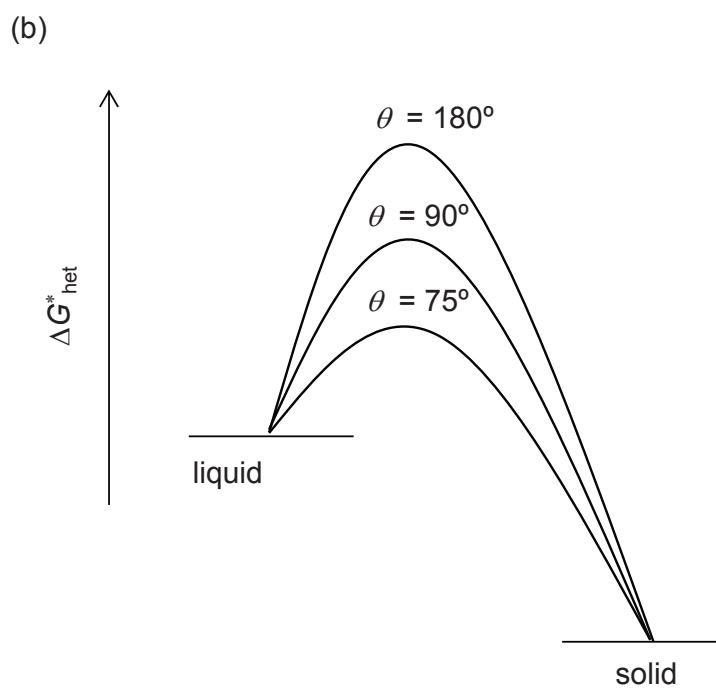
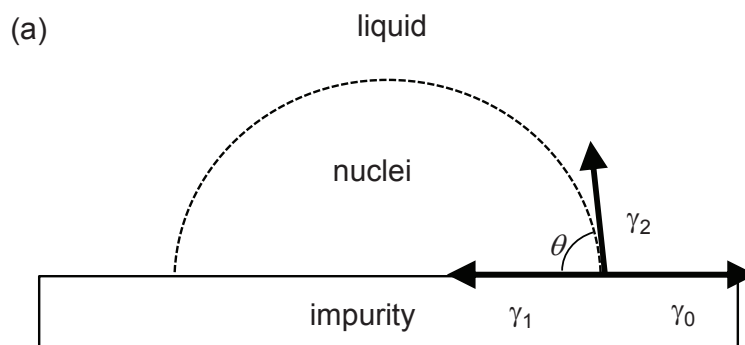


Fig.1-15 (a) Interfacial energy relations of lipid, crystal and impurity, (b) Free energy value of heterogeneous nucleation at different contact angles. (48)

質といった有機物質など新たな物質による結晶化促進作用も研究されている。(50)

結晶核形成に必要なエネルギー障壁を乗り越えて成長した核は、結晶成長段階へと入る。Fig. 1-16 に示すように、結晶成長過程は(A)溶質分子が液体中を拡散し、結晶表面に吸着する拡散過程、(B)表面上で拡散し、分子状の階段であるステップのキンク位置に分子が取り込まれる集積過程、(C)(A)および(B)で結晶化熱が液体に移動する伝熱過程の3つから成る。(49, 51) (A)は溶質濃度に依存し、溶液中では溶質分子が希薄なために成長は遅いが純度の高い結晶が得られる。(B)は結晶多形による溶質分子の吸着とキンクへの取り込みに違いがある。さらに、結晶表面に分子が吸着して二次元核形成を起こし、らせん成長を生じる場合もある。得られる結晶の晶癖は、①結晶の対称性、②成長速度の異方性、③溶質の拡散性によって決まる。TAG 分子はラメラ面と平行の方向へ分子配列しやすいため、結晶成長速度に異方性をもち平板化しやすい特徴がある。

### 1.4.3 結晶ネットワークの形成

実際の油脂では、多成分を含む油脂から融点の違いで段階的に結晶化が発生する。その後、継時的な挙動変化により複雑な多形転移や再結晶化が進む。(16) 過冷却もしくは過飽和状態で生じた結晶粒子は、製造条件により数百 nm～数 $\mu$ m の微細結晶ネットワークを形成する。マーガリンやクリームでは良好な展延性や分散性のため、結晶ネットワークを維持する必要がある。一方、油脂の分別では目詰まりを抑制し液油の抱き込みを最小限に留めるため、粗大化した結晶の塊を成長させることが求められる。結晶の大きさを制御するためには、結晶化の駆動力と速度論的カインेटィクスの関係を利用することが必要である。(35) Fig. 1-17 に示すように、駆動力の小さい“結晶成長支配領域”では少量の核が大きく成長し、駆動力の大きい“核形成支配領域”では多数の核が発生して微細な結晶を形成する。準安定領域では核を形成せず結晶成長のみが起こるため、鋳型物質により大きく結晶を成長させるためにはこの領域が有効である。

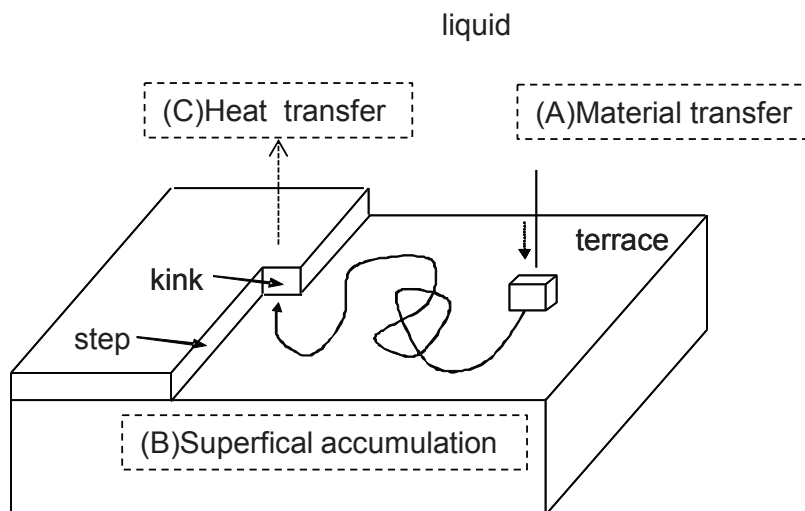


Fig.1-16 Schematic representation of crystal surface, and surface diffusion. (51)

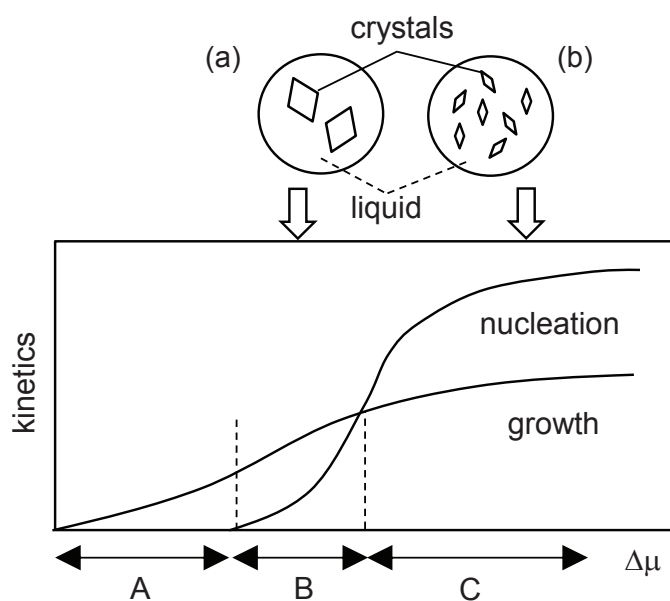


Fig.1-17 Schematic relations between the driving force and kinetics of crystal nucleation and crystal growth. (35)

A: metastable region, B: growth dominant region, C: nucleation dominant region.

Crystallization of large sizes occurs in area B (a), while crystallization of small sizes occur in area C (b).

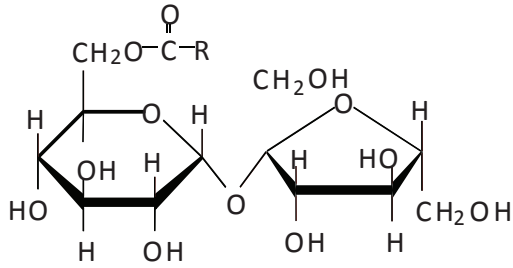
製造段階では微細な分散状態であっても、結晶は安定な状態へと自由エネルギーを低下させる方向、つまり安定多形へと転移する。熟成・保存の段階でオストワルド熟成によって凝集が進み、保存中の熱揺らぎによって安定多形への再結晶化が促されると結晶の粗大化を引き起こす。(28) また、安定多形への移行時に、混合相挙動が変化し異なる脂質結晶へ状態分離することで粗大化が誘起される。これらはチョコレートのブルーム化やマーガリンの結晶粗大化の原因となる。実際の食品製造では、望ましい結晶多形や結晶状態を選択的に析出させ、良好な状態を維持させるために様々な工夫をしている。主には、温度制御の他、圧力やせん断、超音波などの外部刺激を加える方法や、界面活性物質などの添加物を加える方法がある。(13)

## 第5節 乳化剤による油脂結晶の制御

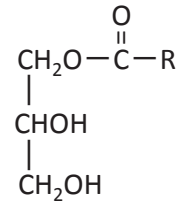
### 1.5.1 乳化剤の性質と機能

食品用に使用される界面活性剤を乳化剤と称す。両親媒性物質であるため、1つの分子の中に親水的な構造（親水基）と疎水的な部分（疎水基）が混在している。親水基は大きくイオン性と非イオン性に分けられるが、イオン性のものは味が悪いいため、非イオン性の乳化剤が大半を占める。Fig.1-18に日本で認可されている食品用乳化剤の構造式を示す。(15) これら親水性の化合物に、食用油脂由来の脂肪酸がエステル結合した分子構造を有している。親水基と疎水基のバランスを HLB (hydrophilic-lipophilic balance) と称し、Griffin の式「 $HLB=20 \times \text{親水基の分子量} / \text{界面活性剤の分子量}$ 」で表される。(15) 低いほど高エステル化度で疎水性が強く、高いほど低エステル化度で親水性が高い。界面への吸着性、自己組織化する物性から、乳化、分散、可溶化、起泡、消泡、湿潤、洗浄といった機能が発現される。これら界面活性剤としての機能に加え、滑沢性、結着防止、澱粉との相互作用による老化防止、タンパク質との相互作用による乳化強化、油脂結晶の調整等の作用がある。

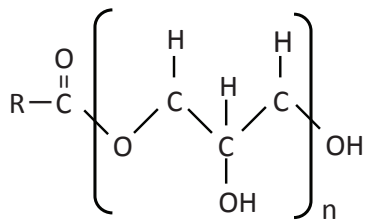




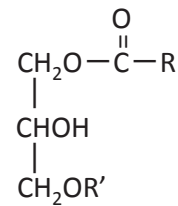
a. Sucrose fatty acid ester (monoacylated)



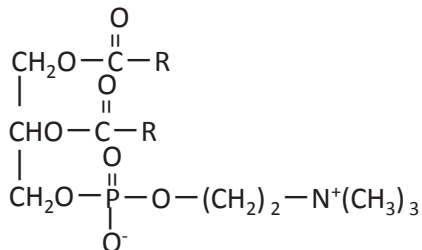
b. Monoglyceride



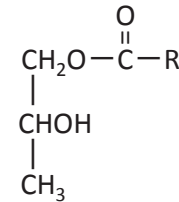
c. Polyglycerol fatty acid ester (monoacylated)



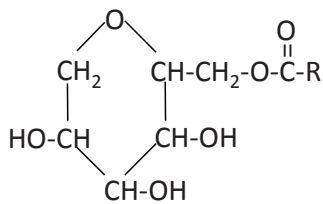
d. Glycerol succinic acid fatty acid ester  
R': Acetic acid, Lactic acid, Citric acid,  
Succinic acid and Diacetyl tartaric acid.



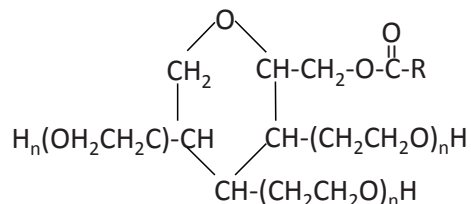
e. Lecithin (phosphatidyl choline)



f. Propylene glycol ester(monoacylated)



g. Sorbitan ester(monoacylated)



h. Polysorbate (Tween)

Fig. 1-18 Schematic structures of emulsifiers. R:  $-C_mH_n$ . (15)

### 1.5.2 油脂の結晶化に及ぼす乳化剤添加効果

食品油脂の結晶化に及ぼす乳化剤の添加効果は、油脂結晶の機能性を改良するために重要であり、これまでに極めて多くの研究が報告されている。Smith らは、2010 年頃までに報告された油脂結晶化に及ぼす添加物効果の研究をレビューした上で、添加物の種類やその濃度、冷却速度などにより、結晶化が促進される場合と抑制される場合があることを整理した。(16) これまでの研究から、乳化剤が油脂の結晶化に及ぼす作用について系統的に考察した表を Table 1-3 に示す。(35) 核形成においては乳化剤が先に結晶化して種結晶となり不均一核形成を促進するモデルと、TAG の結晶核形成を乳化剤が抑制するモデルが提唱されている。(Fig.1-19) 結晶成長においてはテラス上の結晶成長面のステップに無数の成長点（キンク）が存在し、乳化剤がキンクに吸着し成長を抑制するケースや、テラス上に乳化剤が新たなステップを形成し成長が促進されるモデルも提唱されている。さらに、固相転移の促進は、油脂結晶に入り込んだ乳化剤が結晶中に格子欠陥を作り、分子パッキングを緩和することで起こる一方、結晶間に入り込んだ乳化剤が分子を拘束し構造変化が抑制されることで転移抑制に働くと考えられている。

(Fig. 1-20)

乳化剤を利用した油脂の物性制御は、使用する乳化剤の種類や添加量によって幅広い選択肢があり、食品の加工プロセスに応じた結晶制御が可能である。近年は求められる物性のバリエーションが富み、それに適した乳化剤の選択と組み合わせと最適な使用方法を見出すために非常な労力を要している。これらの検討を効率化し、開発期間を短縮するためには、乳化剤が油脂物性を調整する機能のメカニズムを解明する必要がある。Smith らのレビュー以後も、乳化剤の添加効果に関して多くの報告があり、そのメカニズムの解明のためにより詳細な研究が必要であることを示唆している。(52-61)

Table 1-3 Effects of emulsifier on fat crystallization. (35)

		Process	Mechanism	Effects
<u>Thermodynamic effects</u>		Melting point	increase	promotion
			decrease	retardation
		Solubility	increase	retardation
			decrease	promotion
<u>Kinetic effects</u>	<u>Crystallization</u>	Nucleation	de-clustering	retardation
			templating	promotion
	Crystal growth	step formation	promotion	
		poisoning	retardation	
	<u>Polymorphic Transformation</u>	Solid-state	stabilized packing	retardation
unstabilized packing			promotion	
	Melt-mediation	(similar to crystallization process)		

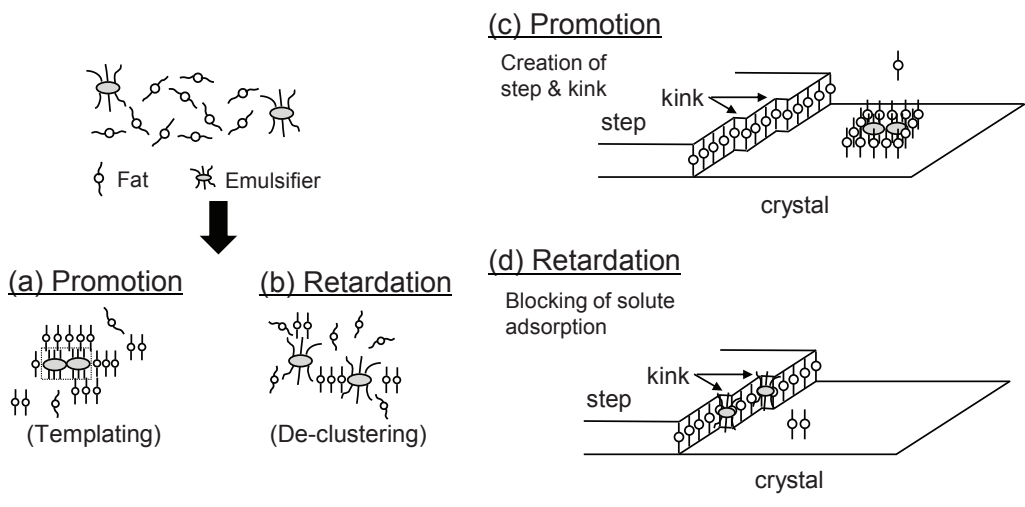


Fig. 1-19 Effects of emulsifier on crystal nucleation processes (a, b) and growth processes (c, d). (35)

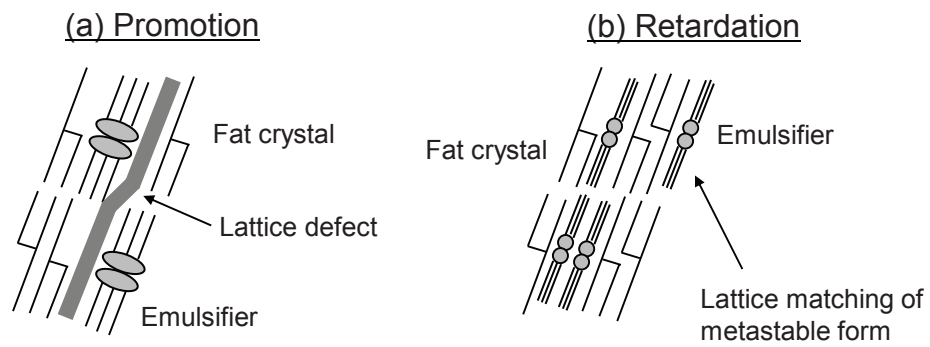


Fig. 1-20 Effects of emulsifier on polymorphic transformation in solid-state. (35)

## 第 6 節 本研究の背景と論文構成

本研究では、産業的利用価値の高いパーム油中に含まれる TAG 成分の混合相挙動と結晶化制御について調べた。これまで、ココアバターやパーム油を中心とした主要 TAG の多形現象や混合相挙動に関する分子レベルでの基礎研究が多くなされてきた。しかし、油脂製品の製造や油脂分別工程などの産業的な場面では、様々な TAG が混ざり合った複雑な多成分混合系からの結晶化が想定される。そこで、高融点 TAG の液油からの結晶化を想定した溶液モデルとして、有機溶媒中における TAG 二成分混合系の相挙動の解明に取り組んだ。融液にて分子間化合物の形成が確認されているパルミチン酸、オレイン酸が主体の TAG 二成分を *n*-ドデカン溶液中にて結晶化させたところ、希薄な溶媒中でも分子間化合物を形成することを明らかとした。(62, 63)

この分子間化合物の応用として、固体脂代替としての産業利用に注目が高まっている。近年、健康リスクからトランス酸や飽和脂肪酸を低減する一方で、健康効果の認められている不飽和脂肪酸、特にオレイン酸を高含有する油脂を多く摂取する傾向がある。(64-65) しかし、固体脂では不飽和脂肪酸が多いと固体脂を確保できず十分なテクスチャーが得られない課題があった。そこで、不飽和脂肪酸の一種であるオレイン酸を高配合しながらも融点が高い分子間化合物の利用が期待される。(66, 67) そこで、分子間化合物の特徴を生かした油脂製品開発の基礎的研究として、分子間化合物の結晶化制御におよぼす乳化剤添加効果を検証した。(68)

本研究では、TAG 二成分混合系の相挙動および結晶化制御を示差走査熱量測定、X 線回折測定、放射光 X 線回折測定、偏光顕微鏡観察を用いて詳細に調べ、分子間化合物の形成メカニズム、および乳化剤による結晶調整メカニズムを考察することを目的とした。第 2 章では、本研究で用いた実験試料および実験方法を述べる。第 3 章では、1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol(POP) と相補的な脂肪酸鎖の組み合わせである 1,3-dioleoyl-2-palmitoyl-*sn*-glycerol(OPO) との有機溶媒中における相挙動について述べる。

第4章では、POPと非相補的なTAGある1,2-dipalmitoyl-3-oleoyl-*rac*-glycerol(PPO)の有機溶媒中での相挙動について述べ、分子間相互作用の観点から分子間化合物の形成メカニズムについて考察する。第5章では、POP/OPO、POP/PPOから成る分子間化合物の非等温結晶化に及ぼす乳化剤の添加効果について明らかにし、TAG分子と乳化剤の相互作用を詳細に考察する。最後に、第6章にて本研究を総括する。

#### 参考文献

- (1) Jungermann, E., Soap, in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products 4th edition*, edited by Swern, D., Vol. 1, Chapter8, A John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey (1979) pp. 511-579.
- (2) Larsson, K., Quinn, P., Sato, K. and Tiberg, F., Drug delivery, in *Lipids: Structure, Physical Properties and Functionality.*, Chapter 11, The Oily Press, Bridgwater (2006) pp.239-249.
- (3) Formo, M. W., Miscellaneous Oil and Fat Products, in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products 4th edition*, edited by Swern, D., Vol. 2, Chapter 6, A John Wiley & Sons, Inc., New York (1982) pp. 343-399.
- (4) 松村 成暢, 油脂の嗜好性と栄養生理「油脂のおいしさと科学—メカニズムから構造・状態、調理・加工まで」山野善正監修, 第I編第1章第2節, 株式会社エヌ・ティー・エス, 東京 (2016) pp.15-26.
- (5) 藤田 哲, 油脂の化学「食用油脂—その利用と油脂食品—」第二部, 株式会社幸書房, 東京 (2000) pp. 122-173.
- (6) Chrysan, M. M., Margarine and Spreads, in *Bailey's Industrial Oil & Fat Products 6th edition*, edited by Shahidi, F., Vol. 4, Chapter 2, A John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2005) pp. 33-82.
- (7) Hill, S. E. and Krishnamurthy, R. G., Cooking Oils Salad Oils and Dressings, in *Bailey's*

- Industrial Oil & Fat Products 6th edition*, edited by Shahidi, F., Vol. 4, Chapter 6, A John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2005) pp. 175-205.
- (8) Sato, K. and Koyano, T., Crystallization Properties of Cocoa Butter, in *Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems*, edited by Garti, N. and Sato, K., Chapter 12, Marcel Dekker, Inc, New York (2001) pp. 429-456.
- (9) Shepherd, I.S. and Yoell, R.W., Cake Emulsions, in *Food Emulsions*, edited by Friberg, S., Chapter 5, Marcel Dekker, Inc, New York (1976) pp.215-276.
- (10) 藤田哲, 山本由喜子訳, エマルション「食品コロイド入門」西成勝好監訳, 第4章, 株式会社幸書房, 東京 (1998) pp.89-136.
- (11) 香西 みどり, 油脂・水の調理科学とおいしさ「油脂のおいしさと科学—メカニズムから構造・状態, 調理・加工まで」山野善正監修, 第Ⅲ編第2章第1節, 株式会社エヌ・ティー・エス, 東京 (2016) pp.173-178.
- (12) 佐藤清隆, 古谷野哲夫, チョコレートのおいしさ「チョコレートの科学」, 第4章, 株式会社朝倉書店, 東京 (2015) pp.127-147.
- (13) Sato, K., Bayés-García, L., Calvet, T., Cuevas-Diarte, M. A. and Ueno, S., External factors affecting polymorphic crystallization of lipids. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* (2013) **115**, 1224-1238.
- (14) Arima, S., Ueji, T., Ueno, S., Ogawa, A. and Sato, K., Retardation of crystallization-induced destabilization of PMF-in-water emulsion with emulsifier additives. *Colloids Surf. B.* (2007) **55**, 98-106.
- (15) 渡辺隆夫, 食品用界面活性剤の種類と性質「食品開発と界面活性剤—その基礎と応用—」第3章, 株式会社光琳, 東京 (1990) pp. 51-91.
- (16) Smith, K. W., Bhaggan, K., Talbot, G. and van Malssen, K. F., Crystallization of Fats: Influence of Minor Components and Additives. *J. Am. Chem. Soc.* (2011) **88**, 1085-1101.

- (17) 油脂化学便覧 改訂三版, 日本油化学協会, 丸善株式会社 (1990).
- (18) 木田晴康, パーム油その特性と食用油としての利用～ (7) パーム油の加工・硬化 (水素添加) ～, 油脂 (2012) 65, 46-51.
- (19) Mensink, R.B. and Katan, M.B., Effect of dietary trans fatty acids on high-density and low-density lipoprotein cholesterol levels on healthy subjects. *N. Eng. J. Med.* (1990) **323**, 439-445.
- (20) List, G.R., *Trans fat replacements: A global overview.* *Lipid Technology.* (2014) **26**, 131-133.
- (21) 有島俊治, トランス脂肪酸問題とその代替技術, 生産と技術 (2014) **66**, 42-46.
- (22) 加藤秋男, 「パーム油・パーム核油の利用」, 株式会社幸書房 (1990).
- (23) Wassell, P., Okamura, A., Young, N. W.G., Bonwick, G., Smith, C., Sato, K. and Ueno, S., Synchrotron radiation Microbeam and Microbeam X-ray Diffraction Studies of Interfacial Crystallization of Fats in Water-in-Oil Emulsions., *Langmuir.* (2012) **28**, 5539–5547.
- (24) Perneti, M., van Malssen, K.F., Floter, E. and Bot, A., Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat. *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* (2007) **12**, 221–231.
- (25) Sawalha, H., den Adel, R., Venema, P., Bot, A., Floter, E. and van der Linden, E., Organogel-Emulsions with Mixtures of  $\beta$ -Sitosterol and  $\gamma$ -Oryzanol: Influence of water Activity and Type of Oil Phase on Gelling Capability. *J Agric. Food Chem.* (2012) **60**, 3462-3470.
- (26) Gibon, V., Palm Oil and Palm Kernel Oil Refining and Fractionation Technology, in *Palm Oil: Production, Processing, Characterization, and Uses*, edited by Lai, OM., Tag, CP, Akoh, C.C., Chapter12, AOCS Press, Urbana, US, (2012) pp. 329-376.



- (27) 佐藤清隆, 小林雅通, アシルグリセロールの結晶多形転移「脂質の構造とダイナミクス」第5章, 共立出版株式会社, 東京 (1992) pp.99-132.
- (28) Timms, R.E., Physical chemistry in *Confectionery Fats Handbook Properties, Production and Application*, Vol. 14, Chapter 1, The Oily Press, Bridgewater, England, (2003) pp. 9-61.
- (29) 油脂用語辞典, 株式会社幸書房, 東京 (1987) pp.115.
- (30) Sato, K., Polymorphic Properties of Palm Oil and Its Major Component Triacylglycerols, in *Palm Oil : Production, Processing, Characterization, and Uses*, edited by Lai, O.M., Ping, T.C. and Akoh, C.C., Chapter 14, AOCS press, Urbana (2012) pp. 393-429.
- (31) Kobayashi, M., Vibrational Spectroscopic Aspects of Polymorphism and Phase Transition of Fats and Fatty Acids, in *Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acid*, edited by N. Garti, K. Sato, Marcel Dekker, New York, (1988) pp. 139-187.
- (32) Minato, A., Doctoral Thesis Physical Study on Molecular Interactions and Phase Behavior of Binary Mixtures of Triacylglycerols. (1997).
- (33) Small, D.M., Lateral Chain Packing in Lipids and Membranes. *J Lipid Res.* (1984) **25**, 1490-1500.
- (34) Sato, K. and Garti, N., Crystallization and Polymorphic Transformation: An Introduction, in *Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acid*, edited by N. Garti, K. Sato, Marcel Dekker, New York, (1988) pp. 3-7.
- (35) 佐藤清隆, 上野聡「脂質の機能性と構造・物性—分子からマスカラ・チョコレートまで」丸善出版株式会社, 東京 (2011).
- (36) Rousset, P., Rappaz, M. and Minner, E., Polymorphism and Solidification Kinetics of the Binary System POS–SOS. *J Am. Oil Chem. Soc.* (1998) **75**, 857-864.
- (37) Smith, K.W., Bhaggan, K. and Talbot, G., Phase behavior of symmetrical

- monounsaturated triacylglycerols. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* (2013) **115**, 838-846.
- (38) Takeuchi, M., Ueno, S. and Sato, K., Synchrotron Radiation SAXS/WAXS Study of Polymorph-Dependent Phase Behavior of Binary Mixtures of Saturated Monoacid Triacylglycerols. *Cryst. Growth Des.* (2003) **3**, 369–374.
- (39) Minato, A, Ueno, S., Yano, J., Wang, Z. H., Seto, H., Amemiya, Y. and Sato, K. Synchrotron Radiation X-Ray Diffraction Study on Phase Behavior of PPP-POP Binary Mixtures. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (1996) **73**, 1567–1572.
- (40) 古谷野哲夫, 加藤由基雄, 蜂屋巖, 梅村玲子, 田村幸一, 田口信夫, POP/SOS/POS 三成分混合系の結晶化挙動, 油化学, (1993) **42**, 453-457.
- (41) Koyano, T., Hachiya, I. and Sato, K., Phase Behavior of Mixed Systems of SOS and OSO. *J. Phys. Chem.* (1992) **96**, 10514-10520.
- (42) Minato, A., Ueno, S., Yano, J., Smith, K., Seto, H., Amemiya, Y. and Sato, K., Thermal and structural properties of *sn*-1,3-Dipalmitoyl-2-oleoylglycerol and *sn*-1,3-Dioleoyl-2-palmitoylglycerol Binary Mixtures Examined with Synchrotron Radiation X-ray Diffraction. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (1997) **74**, 1213-1220.
- (43) Minato, A., Ueno, S., Smith, K., Amemiya, Y. and Sato, K., Thermodynamic and Kinetic Study on Phase Behavior of Binary Mixtures of POP and PPO Forming Molecular Compound Systems. *J. Phys. Chem.* (1997) **101**, 3498-3505.
- (44) Takeuchi, M., Ueno, S. and Sato, K., Crystallization kinetics of polymorphic forms of a molecular compound constructed by SOS (1,3-distearoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol) and SSO (1,2-distearoyl-3-oleoyl-*rac*-glycerol). *Food Res. Int.* (2002) **35**, 919-926.
- (45) Zhang, L., Ueno, S., Miura, S. and Sato, K., Binary Phase Behavior of 1,3-Dipalmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol and 1,2-Dioleoyl-3-palmitoyl-*rac*-glycerol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (2007) **84**, 219-227.

- (46) Zhang, L., Ueno, S., Sato, K., Adlof, R.O. and List, G.R., Thermal and structure properties of binary mixtures of 1,3-distearoyl-2-oleoyl-glycerol (SOS) and 1,2-dioleoyl-3-stearoyl-*sn*-glycerol (*sn*-OOS). *J. Therm. Anal. Calorim.* (2009) **98**, 105-111.
- (47) Bayés-García, L., Calvet, T., Cuevas-Diarte, M.A., Ueno, S. and Sato, K., Phase Behavior of Binary Mixture Systems of Saturated-Unsaturated Mixed-Acid Triacylglycerols: Effects of Glycerol Structures and Chain-Chain Interactions. *J Phys. Chem. B.* (2015) **119**, 4417-4427.
- (48) Boistelle, R., Fundamentals of Nucleation and Crystal Growth, in *Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acid*, edited by N. Garti, K. Sato, Marcel Dekker, New York, (1988) pp. 189-226.
- (49) 黒田登志雄「結晶は生きている」サイエンス社，東京（1984）.
- (50) Yoshikawa, S., Kida, H. and Sato, K., Promotional effects of new types of additives on fat crystallization. *J. Oleo Sci.* (2014) **63**, 333–345.
- (51) 松岡 正邦，溶液成長の素過程，「溶液からの結晶成長—構造と形のデザイン」第1章，佐藤清隆 編，共立出版株式会社，東京（2002）pp.1-47.
- (52) Verstringe, S., Danthine, S., Blecker, C. and Dewettinck, K., Influence of a commercial monoacylglycerol on the crystallization mechanism of palm oil as compared to its pure constituents, *Food Res. Int.*, (2014) **62**, 694-700.
- (53) Verstringe, S., Dewettinck, K., Ueno, S. and Sato, K., Triacylglycerol Crystal Growth: Templating Effects of Partial Glycerols Studied with Synchrotron radiation microbeam X-ray Diffraction, *Cryst. Growth Des.*, (2014) **14**, 5219–5226.
- (54) Daels, E., Rigolle, A., Raes, K., De Block, J. and Foubert, I., Monoglycerides, polyglycerol esters, lecithin, and their mixtures influence the onset of non-isothermal fat

- crystallization in a concentration dependent manner, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, (2015) **117**, 1745-1753.
- (55) Alfutimie, A., Al-janabi, N., Curtis, R. and Tiddy, G.J.T., The Effect of monoglycerides on the crystallization of triglyceride, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, (2016) **494**, 170–179.
- (56) De Oliveira, I.F., Grimaldi, R. and Goncalves, L.A.G., Effect of diacylglycerols on crystallization of palm oil, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, (2014) **116**, 904–909.
- (57) Saitou, K., Homma, R., Kudo, N., Katsuragi, Y. and Sato, K., Retardation of Crystallization of Diacylglycerol Oils Using Polyglycerol Fatty Acid Esters, *J Am Oil Chem. Soc.*, (2014) **91**, 711–719.
- (58) Shimamura, K., Ueno, S., Miyamoto, Y. and Sato, K., Effects of Polyglycerine Fatty Acid Esters Having Different Fatty Acid Moieties on Crystallization of Palm Stearin, *Crys. Growth Des.*, (2013) **13**, 4746-4754.
- (59) Silva, R.C., De Mrtini Soares, F.A.S., Maruyama, J.M., Dagosrinho, N.R., Silva, Y.A., Galligaris, G.A., Ribeiro, A.P.B., Cardoso, L.P. and Gioielli, L.A., Effect of diacylglycerol addition on crystallization properties of pure triacylglycerols, *Food Research International*, (2014) **55**, 436–444.
- (60) Rincón-Cardona, J.A., Agudelo-Laverde, L.M., Martini, S., Candal, R.J. and Herrera, M.L., In situ synchrotron radiation X-ray scattering study on the effect of a stearic sucrose ester on polymorphic behavior of a new sunflower oil variety, *Food Research International*,(2014) **64**, 9–17.
- (61) Chen, C., Chen, C., Zhang, H., Bi, Y. and Cheong, L., Effects of Sucrose Esters on Isothermal Crystallization of Palm Oil-based Blend. *J Am. Oil Chem. Soc.*, (2015) **92**, 277-286.

- (62) Ikeda, E., Ueno, S. Miyamoto, R. and Sato, K., Phase Behavior of a Binary Mixture of 1,3-Dipalmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol and 1,3-Dioleoyl-2-palmitoyl-*sn*-glycerol in *n*-Dodecane Solution. *J. Phys. Chem. B.*, (2010) **114**, 10961-10969.
- (63) Ikeda-Naito, E., Hondoh, H., Ueno, S. and Sato, K., Mixing Phase Behavior of 1,3-Dipalmitoyl-2-Oleoyl-*sn*-Glycerol(POP) and 1,2-Dipalmitoyl-3-Oleoyl-*rac*-Glycerol (PPO) in *n*-Dodecane Solution. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, (2014) **91**, 1837-1848.
- (64) Herman C., Replacing trans fats. *International News on Fats, Oils and Related Materials*, (2014) **25**, 462-463.
- (65) The challenge of replacing what is both good and bad: alternative fat products, *Food Eng. Ingrid.*, (2015) **40**, 6-9.
- (66) Sibbald, A. N., Carney, J. R., and Marangoni, A. G., Enhanced Structuring of Fat with reduced Saturates Using Mixed Molecular Compounds. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, (2016) **93**, 1441-1452.
- (67) Zhang, L., Muramoto, H., Ueno, S. and Sato, K., Crystallization of Fully Hydrogenated and Interesterified Fat and Vegetable Oil, *J. Oleo Sci.*, (2011) **60**, 287-292.
- (68) 池田絵梨子, 小川晃弘, 上野聡, トリアシルグリセロール分子間化合物の結晶化に及ぼす乳化剤添加効果, 日本食品科学工学会誌, (2017) **64**, 182-190.

## 第2章 本研究に用いた試料と実験方法

### 第1節 実験試料

#### 2.1.1 トリアシルグリセロール (TAG)

溶質の TAG として、パーム油の主要脂肪酸であるパルミチン酸（炭素数 16 の飽和脂肪酸、P）、オレイン酸（炭素数 18 の 1 価不飽和脂肪酸、O）を含む POP、PPO および OPO の 3 種類を選択した。それぞれの正式名称は下記の通りである。

1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol (POP)

1,2-dipalmitoyl-3-oleoyl-*rac*-glycerol (PPO)

1,3-dioleoyl-2-palmitoyl-*sn*-glycerol (OPO)

本論文において、エステル結合した脂肪酸種の頭文字を略した 3 つのアルファベットで TAG を記載する。1 文字目は *sn*-1 位、2 文字目は *sn*-2 位、3 番目は *sn*-3 位に結合した脂肪酸を示す。Table 2-1 に POP、PPO、OPO の多形と融点、および長面間隔と短面間隔を示す。(1-3) 各 TAG の詳細を以下に述べる。

#### POP

グリセロール基の 1,3 位にパルミチン酸、2 位にオレイン酸がエステル結合した混酸型 TAG である。パーム油中の POP の割合は 23.7% であり、最も高い比率を占めている。POP を多く含むパームステアリンやパーム中融点画分はマーガリンやショートニング、ココアバター代替脂としての産業的利用価値が高い。(4) 本研究では月島食品工業(株) 製（純度>99%）を使用した。

#### PPO

グリセロール基に 2 つのパルミチン酸と 1 つのオレイン酸がエステル結合した混酸型 TAG である。構成脂肪酸は POP と同様であるが、グリセロール骨格基の *sn* 結合位置が異なり、*sn*-2 位の炭素を不斉炭素として鏡像異性体（光学異性体）が存在する。光学異性体どうしは、融点、沸点、溶解度などの物理的性質、反応性などの化学的性質のほと

んどは同じであるが、旋光性が異なる。(5) Mizobe らは 1-oleoyl-2,3-dipalmitoyl-*sn*-glycerol (S-OPP) と 1,2-dipalmitoyl-3oleoyl-*sn*-glycerol (R-PPO) の光学異性体どうしでの混合相挙動について詳細に調べた。(6) S-OPP と R-PPO は同じ融点と多形挙動を示すが、S-OPP/R-PPO=50/50 の濃度比率ではラセミ混合物 (*rac*-PPO) と同じ挙動を示すことを明らかとした。ラセミ混合物と光学異性体とでは融点および多形現象が若干異なり、*rac*-PPO はわずかに融点が低下する。パーム油などの天然油脂中ではラセミ混合物として存在するため、本研究では *rac*-PPO (月島食品工業 (株) 製、純度>99 %) を用いた。

## OPO

グリセロール基の 1,3 位にオレイン酸、2 位にパルミチン酸がエステル結合した混酸型 TAG である。不飽和結合を持つオレイン酸を多く含むため、POP、PPO と比較して融点が低い。第 3 章では Larodan Co.製(純度 99 %)、第 5 章では月島食品工業 (株) 製(純度>99 %)を使用した。

### 2.1.2 アルカン

溶液モデルの有機溶媒として *n*-ドデカン (*n*-dodecane)を選択した。分子式  $C_{12}H_{26}$ 、構造式  $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CH_3$  で表される炭素数 12 の直鎖アルカンで、融点は  $-9.595\text{ }^\circ\text{C}$ 、沸点  $216.278\text{ }^\circ\text{C}$ 、比重( $d_4^{20}$ ) 0.74869、屈折率( $n_D^{20}$ ) 1.4256 の常温で無色の液体である。(7) 本研究では、C=O 結合の共役結合などといった特殊な分子間相互作用に影響されない条件下において純粋な TAG の混合相挙動を解明するため、最も単純な分子構造を持つアルカンの単分子溶媒で単純溶液モデルを調製することとした。*n*-ドデカンを選択した理由は、①室温で液体であり、揮発性が低く、使用する TAG の *n*-ドデカンへの溶解度が低かったこと、②二重結合を含まず、TAG のグリセロール基内の C=O 基と電子的な相互作用を起こす可能性が低いこと、の二点である。本研究ではナカライテスク (株) 製(純度>99 %)を用いた。

Table 2-1 Melting points, XRD long spacing and chain length structure of polymorphs of POP(1) , *rac*-PPO(2) and OPO(3).

	POP					<i>rac</i> -PPO	
	$\alpha$	$\gamma$	$\beta'$	$\beta_2$	$\beta_1$	$\alpha$	$\beta'$
Melting point (°C)	15.2	27.0	33.5	35.1	36.7	15.2	33.5
Long spacing (nm)	4.65	6.54	4.24	6.10	6.10	4.65	4.24
Chain length structure	double	triple	double	triple	triple	double	double

	OPO			
	$\alpha$	$\beta'$	$\beta_2$	$\beta_1$
Melting point (°C)	-18.3	11.7	15.8	21.9
Long spacing (nm)	4.8	4.4	5.6	6.4
Chain length structure	double	double	-	triple

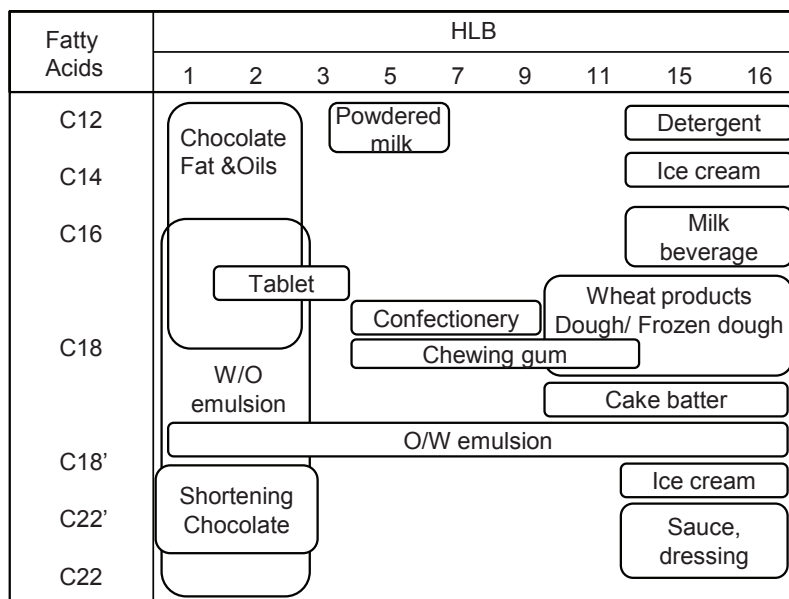


### 2.1.3 乳化剤

第5章のTAGへの乳化剤添加効果に関する研究では、ショ糖脂肪酸エステル(Sucrose fatty acid esters, SE) およびモノグリセリン脂肪酸エステル (Monoglyceride, MG) を使用した。SEは1959年に食品添加物として認可された安全で高機能な非イオン性の乳化剤である。(8) ショ糖に8つ存在する-OH基と脂肪酸がエステル結合し、脂肪酸の種類やエステル結合の数により幅広いHLB値を持つため、様々な食品に広く利用されてきた。高い疎水性と疎油性のため少量で有効であり、風味も良好である。Fig. 2-1にSEの食品への応用例を示す。(9)

一方、MGはグリセリンの水酸基に1つの脂肪酸がエステル結合したもので、天然油脂中では微量成分として0~0.5%ほど含まれている。食品用乳化剤の中で最も古い歴史を持つ非イオン性の乳化剤であり、比較的安価であるため広く利用されている。親油性が強く、マーガリンなどW/Oエマルジョンの乳化のほか、パンなどの澱粉製品の物性改良に利用される。また、水との混和で液晶の一種である $\alpha$ ゲルを形成して高い起泡性を有するため、ケーキ用起泡剤としても頻用されている。(8)

本研究において、SEはTAGと同様の脂肪酸を持つHLB値1のショ糖ポリパルミチン酸エステルP-170、ショ糖ポリ混合脂肪酸エステルPOS-135(混合脂肪酸:パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸)、ショ糖ポリオレイン酸エステルO-170の3種類を選択した。いずれも三菱ケミカルフーズ(株)製である。MGは1-パルミトイル-*rac*-グリセロール(品名モノパルミチン, MP)を選択し、NU-CHECK-PREP, Inc製(フナコシ株)を用いた。Table 2-2にそれぞれの物性を示す。(10-12)



\* adapted from Otomo *et al.* (9).

Fig. 2-1 Typical application map of SEs.

Table 2-2. Fatty acids composition and physical properties of SEs and MG.

Products	Fatty acids Composition	HLB	Ester composition	Melting points(°C)
SE P-170	Palmitin 80%	1	Mono 1% Di, tri, poly 99%	55.7
SE POS-135	Palmitin 40%, Olein 30%, Stearin 30%	1	Mono 0% Di, tri, poly 100%	n.d.
SE O-170	Olein 80%	1	Mono 1% Di, tri, poly 99%	n.d.
MG MP	Palmitin >99%	n.d.	Mono >99%	65-68

\* based on reference (10-12).

\* n.d. means no definition.

## 第 2 節 実験方法

### 2.2.1 示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

TAG 試料の融点および結晶化温度は示差走査熱量測定 (DSC) により求めた。第 3、4 章では (株) リガク製の Thermo plus DSC-8240、第 5 章では SII ナノテクノロジー(株)製の DSC6100 を用いた。いずれも熱流束型 DSC である。試料はアルミパンに封入し、標準試料として  $\alpha$ -アルミナを用いた。

Fig.2-2 に DSC 曲線におけるオンセット (onset)、ピークトップ (peaktop)、オフセット (offset)を示した。オンセット はピークの立ち上がり部分の最大傾斜点で引いた接線とベースラインの交点であり、ピークトップはピークの両側の最大傾斜点で引いた接線の交点と定義される。融液において TAG はシャープな融解挙動を示し、融解の開始温度であるオンセットが融点として通常採用される。一方、溶液では溶媒分子への溶解と TAG 自身の融解が合わさった熱量変化を伴いブロードなピークを形成しやすいため、結晶の融解と溶媒への溶解を分けることが極めて困難である。したがって、本研究における溶液試料では昇温過程の吸熱反応を TAG の *n*-ドデカンへの溶解も含めた“融解”と称した。第 3、4 章では、二種類の TAG が複雑な融解挙動と結晶化挙動を示してオンセットを定義することが困難であるため、吸熱ピークのピークトップ温度を融点 ( $T_m$ )、発熱ピークのピークトップ温度を結晶化温度 ( $T_c$ ) と定義した。第 5 章では冷却過程の発熱ピークが重ならず、オンセットの定義が可能であったため、発熱ピークのオンセットを結晶化温度 ( $T_c$ ) と定義した。

### 2.2.2 X 線回折測定 (X-ray Diffraction, XRD)

TAG 試料の多形を X 線回折測定により確認した。本研究の第 5 章では粉末 X 線回折装置 (試料水平型強力 X 線回折装置 : RINT-TTR、Rigaku) を用いた。試料の冷却には顕微鏡用冷却加熱ステージ (LINKAM 10002L、ジャパンハイテック(株)製)を用いた。

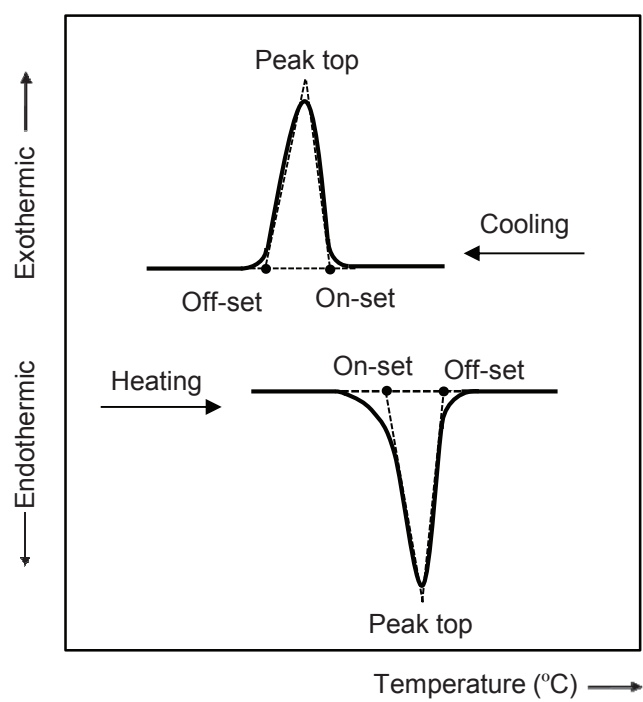


Fig. 2-2 Schematic of melting and solidification points on DSC measurement.

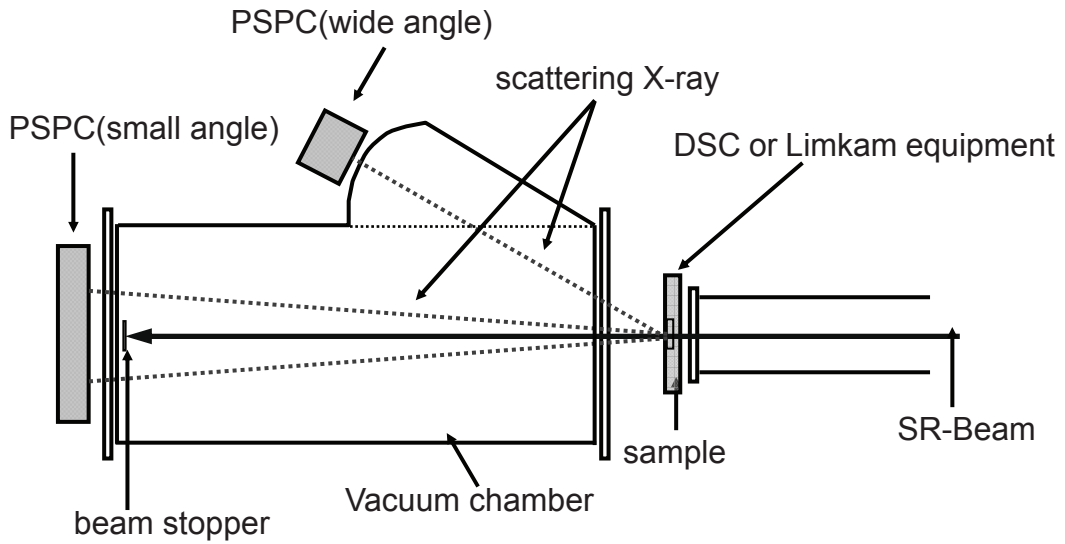
結晶化した試料をサンプルホルダー上に置き測定を行った。条件は以下の通りである。小角側 (Small-angle X-ray diffraction, SAXD) の  $2\theta=1\sim 8\text{deg.}$  で得られた回折ピークで長面間隔 (Long spacing) を、広角側 (Wide-angle X-ray diffraction, WAXD) の  $2\theta=15\sim 25\text{deg.}$  で得られた回折ピークで短面間隔 (Short spacing) を求めた。

<RINT-TTR 測定条件>			
・ X 線	Cu-K $\alpha$ 線、 $\lambda_i=0.154\text{ nm}$	・ サンプル幅	0.02 deg
・ 出力	7.5kW (30 kV、250 mA)	・ スリット幅	0.3 mm
・ 測定範囲	$2\theta = 1.2 \sim 27\text{ deg}$	・ スキャンスピード	2.0 deg/min
・ カメラ距離	0.3 m	・ 標準試料	トリパルミチン ( $\beta$ 型)

### 2.2.3 放射光 X 線回折測定 (Synchrotron Radiation X-ray Diffraction: SR-XRD)

第 3 章および第 4 章では、放射光 X 線回折測定 (SR-XRD) により結晶多形を確認した。X 線強度が非常に高く数秒単位での測定が可能であり、短時間で起こる多形変化を詳細に追えるため、油脂結晶の動的な挙動を把握するためには極めて有効な手段である。同測定は茨城県つくば市にある高エネルギー加速器研究機構の物質構造科学研究所放射光研究施設内の 2 つのビームライン (BL) で実施した。実験装置の概略を Fig. 2-3 に示す。波長  $\lambda=0.150\text{nm}$ 、X 線強度は 2.5Gev. である。カメラ距離は BL-9C で SAXD 1100mm、WAXD 550mm であり、BL-15A で SAXD 1130mm、WAXD 280mm である。検出器は BL-9C で SAXD,WAXD 共にガス充填させた位置敏感型比例計数管 (Position Sensitive Proportional Counter, 以下 PSPC) 、BL-15A では SAXD にイメージインテンシファイヤー-CCD カメラシステム、WAXD に PSPC (第 3 章で使用) もしくは半導体式 2 次元検出器 (高速 2 次元 X 線検出器 PILATUS 100K、第 4 章で使用) を用い、SAXD/WAXD の同時測定を行った。(13) CCD カメラおよび PILATUS で得られた二次元画像はソフトウェアで平均化処理し一次元の SAXD、WAXD データを得た。中央に  $2\text{mm}\times 2\text{mm}$  の

(a) BL-9C



(b) BL-15A

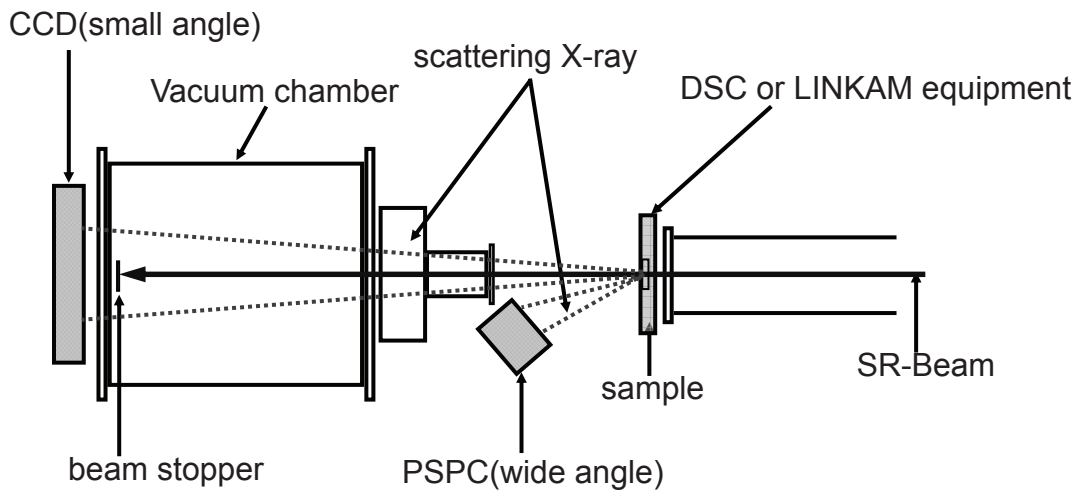


Fig.2-3 Schematic representation of two detectors and temperature controlled system on the SR-XRD measurement: (a) BL-9C, (b) BL-15A.

窓が付いたアルミニウム製サンプルセル (6mm×6mm, 厚み 1mm) に、両側からポリイミドフィルム (厚さ 0.025mm) をエポキシ樹脂系接着剤で貼りつけ、内部を試料溶液で満たし、DSC 用サンプルホルダーにセットした。試料温度は Mettler DSC-FP84 (Mettler Instrument Corp., ソフトウェア FP99) で操作した。SAXD/WAXD の X 線照射時間は 2 秒/30 秒である。また、BL-15A および BL-9C にて、SAXD/WAXD を 30 秒/60 秒間隔で降温および昇温過程の時分割測定を実施した。

## 2.2.4 偏光顕微鏡観察 (Polarized Optical Microscopy)

得られた結晶の大きさ、モルフォロジーは偏光顕微鏡で観察した。第 5 章では、(株) ニコン製の偏光顕微鏡 (OPTIPHOTO 2-POL.)、Carl Zeiss Co. Ltd.製の顕微鏡用カメラ (AxioCam HRc) 及び画像ソフトウェア (Axio Vision4.5) を用いて観察した。温度コントロールには LINKAM 10002L を用いた。

### 参考文献

- (1) Sato, K., Arishima, T., Wang, Z.H., Ojima, K., Sagi, N. and Mori, H., Polymorphism of POP and SOS. I. occurrence and polymorphic transformation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (1989) **6**, 664-674.
- (2) Minato, A., Ueno, S., Smith, K., Amemiya, Y. and Sato, K., Thermodynamic and Kinetic Study on Phase Behavior of Binary Mixtures of POP and PPO Forming Molecular Compound Systems. *J. Phys. Chem.* (1997) **101**, 3498-3505.
- (3) Minato, A., Ueno, S., Yano, J., Smith, K., Seto, H., Amemiya, Y. and Sato, K., Thermal and structural properties of *sn*-1,3-Dipalmitoyl-2-oleoylglycerol and *sn*-1,3-Dioleoyl-2-palmitoylglycerol Binary Mixtures Examined with Synchrotron Radiation X-ray Diffraction. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (1997) **74**, 1213-1220.

- (4) Panda, G., Akoh, C.C. and Lai, OM., Food Uses of Palm Oil and Its Components, in Palm Oil: Production, Processing, Characterization, and Uses, edited by Lai, OM., Tag, CP, Akoh, C.C., Chapter19, AOCS Press, Urbana, US, (2012) pp. 561-624.
- (5) 千畑 一郎, 戸井 滋二, 山田 茂樹「不斉反応の化学」日本化学会編, 学会出版センター (1980) pp 233-256.
- (6) Mizobe, H., Tanaka, T., Hatakeyama, N., Nagai, T., Ichioka, K., Hondoh, H., Ueno, S. and Sato, K., Structures and binary mixing characteristics of enantiomers of 1-oleoyl-2,3-dipalmitoyl-*sn*-glycerol (S-OPP) and 1,2-dipalmitoyl-3-oleoyl-*sn*- glycerol (R-PPO). *J Am. Oil Chem. Soc.* (2013) **90**, 1809–1817.
- (7) 油脂化学便覧, 丸善株式会社, 東京 (1971) pp. 144.
- (8) 渡辺 隆夫「食品開発と界面活性剤—その基礎と応用—」株式会社 光琳, 東京 (1990)
- (9) 大友 直也, 鍛冶 孝, 富田 昌暁, ショ糖脂肪酸エステル of 新しい応用技術 (特集 乳化剤の新たな方向性), フードケミカル (2001), **17**, 28-33.
- (10) 三菱ケミカルフーズ株式会社 Web (2017.5.1)  
[http://www.mfc.co.jp/product/nyuuka/ryoto\\_syuga/list.html](http://www.mfc.co.jp/product/nyuuka/ryoto_syuga/list.html)
- (11) Monopalmitin Safety data sheet (Cas No. 19670-51-0).
- (12) リョートーシュガーエステル P-170 Safety data sheet. (2017.4.3)
- (13) Amemiya, Y.; Ito, K.; Yagi, N.; Asano, Y.; Wakabayashi, K.; Ueki, T.; Endo, T. Large-aperture TV detector with a beryllium-windowed image intensifier for x-ray diffraction. *Rev Sci Instrum* **1995**, *66*, 2290-2294.



## 第3章 分子間化合物を形成する POP/OPO 二成分混合系の 有機溶媒中における相挙動の解明

### 第1節 はじめに

油脂物性は種々TAGの混合により変化するため、これまで多くのTAGの二成分混合系の相挙動研究がなされてきた。古くは、1950年代に Kerridge によって飽和脂肪酸から成る SSS/PPP、PPP/LLL、SSS/LLL の融解挙動、Lutton により SSS/LLL の多形とその融解挙動が調べられた。(1-2) S はステアリン酸 (炭素数 18 の飽和脂肪酸)、L はラウリン酸 (炭素数 12 の飽和脂肪酸)、E はエルカ酸 (炭素数 22 の 1 価不飽和脂肪酸) を表す。近年にかけては、ココアバターやパーム油など利用価値の高い油脂の主要な TAG である POP、SOS、POS といったパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸の混酸型 TAG での研究が多く見られる。

分子間化合物 (Molecular Compound, MC) の存在は Moran によって 1963 年に提唱された。(3) Moran はパーム中融点画分とラード中融点画分が 50:50 の混合比率において新たな構造を持つ結晶を形成することを X 線回折測定によって発見した。そこで主要な TAG である POP と OPO の二成分混合相挙動を調べ、等濃度で ‘Compound’ を形成し、それ以外の濃度では鎖長の異なる 2 つの相が共晶状態をとると報告した。同年代、Rossel により POP/OPO と SOS/OSS でも ‘Compound formation’ となること、さらに Timms らによって POP/SPO、SOS/PSO、EPE/PEE で Compound の形成が確認されたが、詳細については不明なままであった。(4, 5) 1990 年代に入り、構造解析技術及び結晶精製技術が向上し、より高純度な試料を用いて正確な結晶多形挙動解析が可能になったことから、相挙動研究が飛躍的に発展した。Engstrom、Takeuchi ら、および Koyano らによって SOS/SSO、SOS/OSO は 1 分子どうしで MC を形成することが明らかとなった。(6-8)

Minato らは POP/PPO、POP/OPO について高純度試料を用いて詳細な研究を行い、どちらの系でも 1 分子ずつで MC を形成することを確認した。(9-10) MC と余剰分の POP と PPO あるいは OPO はそれぞれ共晶状態であることを放射光 X 線回折測定 (SR-XRD) で明らかとし、最安定および動的状態での二成分相図を作成した。Minato らが作成した POP/OPO 相図によると、MC は POP と OPO の中間の融点を示し、元の TAG とは異なる熱力学的挙動を持つことが分かる。また、POP の複雑な多形転移に比べ、分子間化合物は比較的安定な多形を形成し多形の制御が容易であることも窺える。

POP と他の TAG との挙動を解明することは、とりわけパーム油分別の効率化及び、パーム油代替脂を含む油脂製品のテクスチャー改善などに繋がり、産業利用において非常に意義がある。実際の油脂、とりわけパーム油中では低融点の TAG が液油となるため、溶液からの結晶化が重要となる。本研究では、液油の影響により POP と OPO 間の相互作用が弱められ MC が形成されないとの仮説のもと、希薄な溶液モデルとして *n*-ドデカン溶液中から結晶化させた際の POP と OPO の相挙動を解明することを目的とした。50 % *n*-ドデカン溶液 (溶質濃度 20 % 溶液)、さらに希薄な 80 % *n*-ドデカン溶液 (溶質濃度 20 % 溶液) を一定期間等温保持して得られた熱力学的に安定な結晶と一定速度で冷却して得られた結晶に対し、示差走査熱量測定 (DSC)、放射光 X 線回折測定 (SR-XRD) を実施して相図と動的相図を作成し、MC の形成メカニズムを考察した。

## 第 2 節 実験方法

### 3.2.1 試料の調製

バイアル瓶に POP と OPO を秤量し、80 °C に加熱しながらボルテックスミキサーで攪拌して POP/OPO 融液試料を調製した。POP と OPO は 0/100(w/w)~100/0(w/w)まで 5 %(w/w)もしくは 10 %(w/w)ごとに配合した。この融液に、(POP+OPO) : *n*-ドデカンが 50:50(w/w)となるよう *n*-ドデカンを加え、50 %(w/w) POP/OPO 溶液試料 (以降 50 % 溶

液試料と記す)を調製した。続いて、POP/OPOを0/100(w/w)~100/0(w/w)まで5%(w/w)もしくは10%(w/w)ごとに配合したPOP/OPO融液に、(POP+OPO):*n*-ドデカンが20:80(w/w)となるよう*n*-ドデカンを加え、20%(w/w)POP/OPO溶液試料(以降20%溶液試料と記す)を調製した。最後に、分子間化合物を形成し得る溶質濃度を明らかとするため、POP/OPO比率を100/0、50/50、0/100(w/w)に固定し、POP+OPO濃度を100~2%(w/w)まで2%(w/w)または10%(w/w)ごとに変化させ、溶質濃度依存性検証用試料を調製した。なお、結果では%(w/w)を省略して%と記す。

50%溶液試料および20%溶液試料については、相図作成のために一定温度下で等温保持し、最安定型であるβ型のTAG結晶を析出させた最安定多形試料を調製した。80℃で加温した液状サンプルをDSCおよびSR-XRD測定用セルに入れた状態で封をし、50%溶液試料のPOP濃度50%以上は12℃で4ヶ月、50%未満は0℃で1時間等温保持した。20%溶液試料のPOP濃度50%以上は10℃で4ヶ月、50%未満は0℃で1時間等温保持しβ型結晶を析出させた。

### 3.2.2 測定方法および条件

DSCによりTAGの融点( $T_m$ )および結晶化温度( $T_c$ )を求めた。動的な挙動確認では、50%溶液試料と20%溶液試料を80℃に加熱しボルテックスミキサーで攪拌混合させてアルミセルに約10mg採取した。溶質濃度依存性の検証用試料も同様の方法でアルミセルに約10mg秤量した。標準試料には酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )を用いた。測定条件は、最安定多形の試料は-7℃から50℃まで2℃/minで加熱させた。動的挙動確認用および溶質濃度依存性の検証用試料は、50℃まで加熱し5分間等温保持した後、50℃から-20℃まで2℃/minもしくは5℃/minで冷却させた。さらに-20℃で5分間等温保持後、50℃まで2℃/minもしくは5℃/minで加熱させた。

結晶多形の確認にはSR-XRDを用いた。最安定多形の試料は、BL-15Aにて小角X

線回折および広角 X 線回折 (SAXD/WAXD) 測定を行った。POP 濃度 50 %以上の試料は 5 °Cにて、POP 濃度 50 %未満の試料は-5 °Cにて等温保持しながら測定した。また、DSC 曲線の吸熱ピークに対する TAG の融解を同定するため、-7°Cから 50°Cまで 2 °C/min で加熱しながら SAXD/WAXD 時分割測定を行った。動的挙動確認では BL-15A および BL-9C にて冷却および加熱過程の時分割測定を実施した。試料を 80 °Cに加熱しボルテックスミキサーで攪拌させて専用セルに入れた。これを 50 °Cから-8~-10 °Cまで 2 °C/min もしくは 5 °C/min で冷却させた後、50 °Cまで 2 °C/min もしくは 5 °C/min で加熱させた。

### 第 3 節 結果

#### 3.3.1 最安定多形の相平衡

Fig. 3-1 に-7 °Cから 50 °Cまで 2 °C/min で加熱させた 50 %溶液の POP/OPO 最安定多形試料の DSC 加熱曲線を示す。全ての試料でブロードな吸熱ピークが確認された。たとえば、POP (POP/OPO=100/0) の吸熱ピークは 13.6 °Cに開始し、27.6 °Cでピークに達し、29.5 °Cで終了している。データは掲載していないが、融液では 35.2 °Cから 37.6 °Cの範囲でシャープな吸熱ピークが現れる。溶液試料では 1 つの吸熱ピーク中に *n*-ドデカンへの溶解と TAG 自身の融解が合わさった熱量変化を伴っているために、ブロードなピークが形成されたと推測される。第 2 章で述べたように、本章では、DSC の吸熱ピークトップ温度を“融点”、発熱ピークトップ温度を“結晶化温度”として定義した。

DSC と SR-XRD の結果より結晶多形を明らかとし、β型の POP ( $\beta_{\text{POP}}$ )、OPO ( $\beta_{\text{OPO}}$ )、MC ( $\beta_{\text{C}}$ )の融解を同定した。POP は $\beta_1$ 型と $\beta_2$ 型の副格子構造が存在するが、本研究では両者を合わせてβ型とする。POP/OPO=100/0, 0/100 において、 $\beta_{\text{POP}}$  および $\beta_{\text{OPO}}$  の融解を示す 1 つの吸熱ピークが 27.6 °Cおよび 11.4 °Cに確認された。また、POP/OPO=50/50

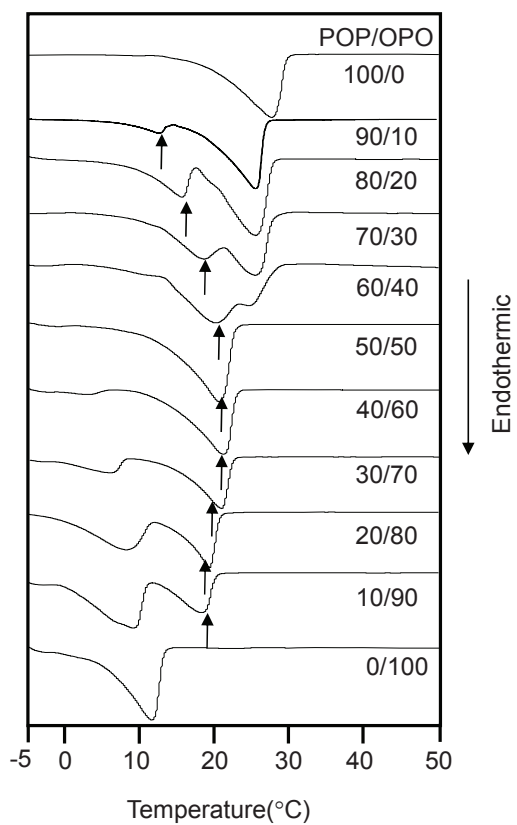


Fig.3-1 DSC heating thermograms of the most stable polymorphs of POP/OPO binary mixtures in 50 % solution at the rate of 2 °C / min. Arrows show the melting peak of the MC.

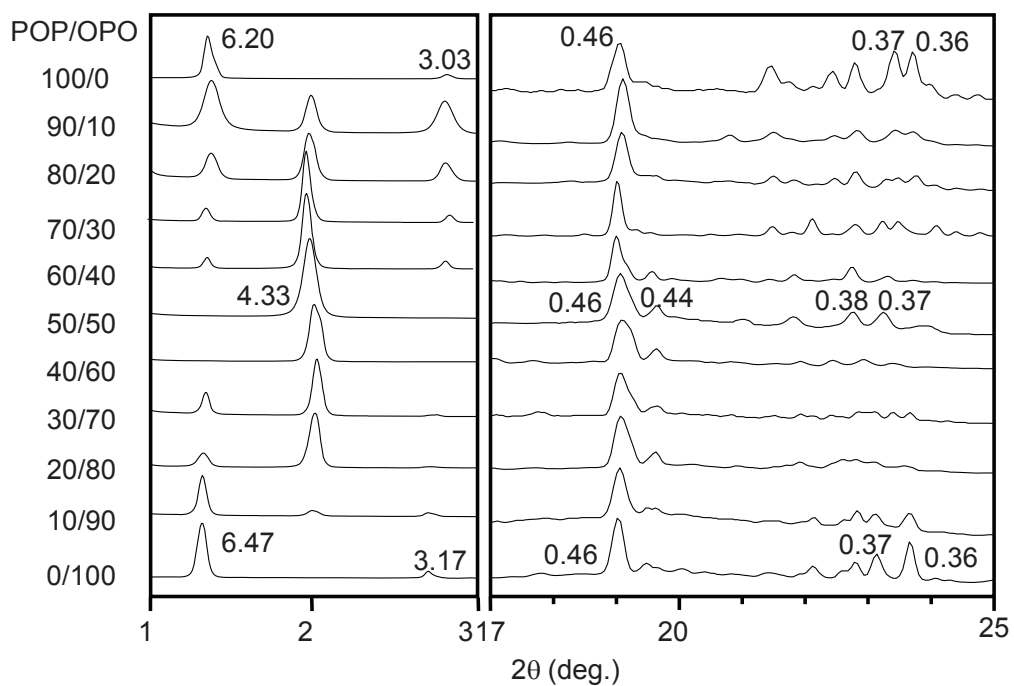


Fig. 3-2 SR-XRD patterns of the most stable polymorphs of POP/OPO binary mixtures in 50 % solution at different concentration. Above 50 % POP concentration, taken at 5 °C, while below 50 % POP concentration, obtained at -5 °C. Unit : nm.

では、 $\beta_C$  の融解を示す 1 つの吸熱ピークが 20.4 °C に認められた。 $\beta_C$  の吸熱ピークを矢印で示す。POP 濃度 50 %以上において、POP 量が減少するにつれて、 $\beta_{POP}$  の吸熱ピークが低温側へ、 $\beta_C$  の吸熱ピークは高温側へシフトした。POP 濃度 50 %未満では、OPO 量が増えるに従い $\beta_C$  の吸熱ピークはわずかに低温側へシフトし、 $\beta_{OPO}$  の吸熱ピークは高温側へシフトした。

Fig. 3-2 に 50 %溶液の最安定多形試料の SR-XRD 結果を示した。POP 濃度 50 %以上では POP および MC の最安定多形である $\beta$ 型の融解開始温度よりやや低い温度である 12 °C、POP 濃度 50 %未満では OPO の最安定多形である $\beta$ 型の融解開始温度よりやや低い温度である 0 °Cを等温保持温度に設定した。いずれの比率でも MC、POP、OPO が結晶状態として存在し得る温度である。 $\beta$ 型結晶への転移は DSC により定期的に確認した。POP 濃度 50 %以上と 50 %未満で等温保持時間が大きく異なるのは、 $\beta$ 型への転移時間に大きく差があるためであり、特に POP の影響が大きい。MC や OPO は溶液中では $\beta$ 型結晶が析出しやすいため 1 時間程度の等温保持で十分であるが、POP は $\gamma$ 型から $\beta$ 型を經由し $\beta$ 型へ転移するまでに時間を要し、完全に転移するまでに 4 ヶ月かかった。

SAXD パターンから求めた長面間隔で TAG の鎖長構造を、WAXD パターンからの短面間隔で TAG の副格子構造を求めた。WAXD では大きな変化は確認されなかったが、SAXD では違いが認められた。SAXD において、POP/OPO = 100/0, 0/100 で 2 つの回折ピーク、6.20 nm (001), 3.03 nm (002) 及び 6.47 nm (001), 3.17 nm (002) が確認された。これらは $\beta_{POP}$  及び $\beta_{OPO}$  に特有な 3 鎖長構造を示す 1 次回折ピーク(001)及び 2 次回折ピーク(002)を示している。(9, 10) 一方、POP /OPO = 50/50 溶液では、4.33 nm に $\beta_C$  の 2 鎖長構造を示す新たな 1 つの回折ピークを確認した。(10) POP/OPO = 100/0, 50/50, 0/100 を除くすべての比率において、POP 濃度 50 %以上では $\beta_C$  と $\beta_{POP}$ 、POP 濃度 50 %以下では $\beta_C$  と $\beta_{OPO}$  の鎖長を表す回折ピークが同時に存在した。Table 3-1 に各比率での $\beta_{OPO}$ ,  $\beta_C$ ,  $\beta_{POP}$  の長面間隔を示した。Fig.3-2 と Table.3-1 より、MC の長面間隔がシフトす

Table 3-1 Long spacing values of the most stable form of POP, OPO and MC in 50 % and 20 % solution. (Units, nm)

POP/OPO	50 % solution					20 % solution				
	$\beta_{\text{OPO}}$		$\beta_{\text{C}}$	$\beta_{\text{POP}}$		$\beta_{\text{OPO}}$		$\beta_{\text{C}}$	$\beta_{\text{POP}}$	
	001 <sup>a</sup>	002	001	001	002	001	002	001	001	002
100/0	<i>b</i>			6.20	3.03				6.24	3.03
90/10			4.31	6.10	3.04			4.35	6.24	3.04
80/20			4.34	6.10	3.04			4.34	6.24	3.05
70/30			4.33	6.13	3.00			4.34	6.21	3.05
60/40			4.33	6.15	3.02			4.34	6.26	3.06
50/50			4.33					4.33		
40/60			4.27			6.41	3.07	4.32		
30/70	6.33	3.13	4.24			6.41	3.07	4.33		
20/80	6.41	3.15	4.27			6.41	3.07	4.33		
10/90	6.47	3.17	4.30			6.48	3.07	4.34		
0/100	6.47	3.17				6.36	3.12			

<sup>a</sup> 001 and 002 reflections of long spacing peaks. <sup>b</sup> Did not occur.



る傾向が確認され、50%溶液において POP/OPO=90/10~50/50 で 4.33~4.31 nm、POP/OPO=40/60~10/90 で 4.27~4.30 nm に変化した。同様の現象は 20%溶液では認められなかったが、40/60~10/90 にてわずかに短くなる傾向があった。OPO が多い比率で長面間隔が短くなっており、この現象は余剰の OPO が MC の形成に影響を与えている可能性が考えられる。また、溶液中から得られた POP/OPO=50/50 における MC の長面間隔 4.33 nm は、融液中の 4.24 nm より広いことが認められた。POP および OPO においても、融液と比較し溶液中で発生した結晶の長面間隔が広くなる傾向が確認された。溶媒分子の存在により TAG 分子どうしが密にパッキングされず長面間隔に影響したと推察される。

WAXD では、すべての比率において 0.46 nm に非常に強い回折ピークが、また 0.37 nm に強い回折ピークが確認された。この回折スペクトルは Triclinic (T//) 型の副格子を表し、 $\beta$ 型に特有なものである。(10) よって、すべての比率で最安定多形である $\beta$ 型が析出していることが分かる。POP/OPO =100/0, 0/100 の結果より、POP および OPO の WAXD ピークは、0.46 nm, 0.37 nm, 0.36 nm であり、典型的な $\beta_1$ 型の副格子を示した。(9, 10) 一方、POP/OPO =50/50 では、0.46 nm, 0.44 nm, 0.38 nm, 0.37 nm に回折パターンが確認され、POP や OPO の回折パターンとは若干異なるものの、融液から得られた $\beta_c$ に特徴的な WAXD ピークであった。(10) SAXD と同様に、POP/OPO=90/10~60/40 では POP と MC の WAXD パターンが、POP/OPO=40/60~10/90 では OPO と MC の WAXD パターンが同時に確認された。

次いで、最安定多形試料の SR-XRD 時分割測定を POP/OPO=90/10, 80/20, 70/30, 20/80, 10/90, 5/95 試料で実施した。-7 °C から 50 °C まで 2 °C/min で加熱したときの POP/OPO=90/10, 10/90 の SR-XRD 時分割測定 SAXD パターンを Fig. 3-3 に示した。図では 0 °C から 30 °C までの部分を抜粋している。それぞれの 0 °C における回折パターンは、Fig. 3-2 の結果と一致した。POP/OPO=90/10 では、温度を上昇させると、 $\beta_c$ を示す 4.35 nm の回折ピークが 13.2 °C で先に消失し、 $\beta_{POP}$  の 6.20 nm (001), 3.03 nm (002) の回折ピーク

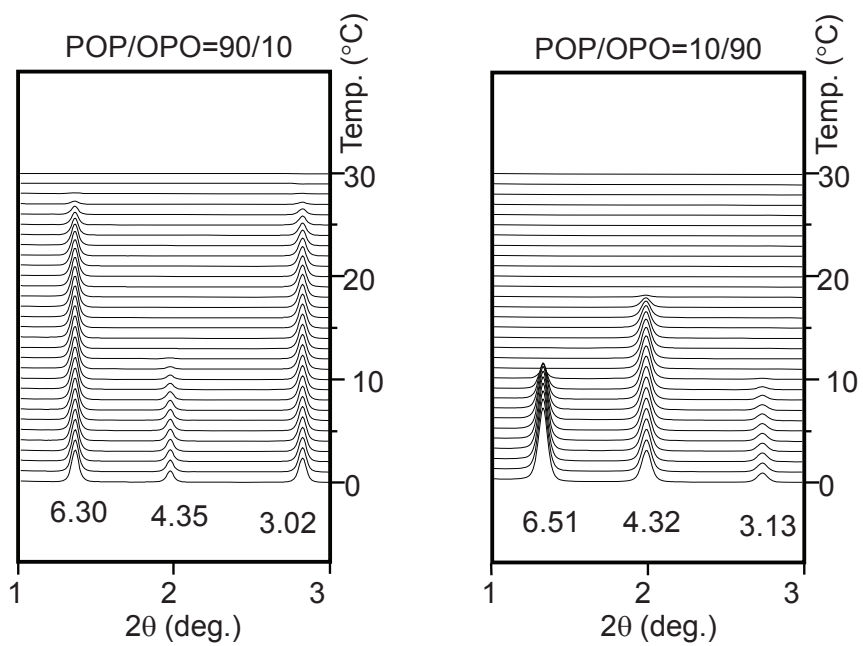


Fig. 3-3 Temperature dependence of small-angle X-ray diffraction patterns of most stable form of POP /OPO mixtures in 50 % solution. Unit: nm.

Table 3-2 Values of (a)  $T_m$  and (b)  $T_c$  of POP, OPO and MC in neat liquid, 50 % solution and 20 % solution examined at cooling/heating rates of 2 °C/min and 5 °C/min.

(a)									
	OPO			MC			POP		
	neat liquid	50 % solution	20 % solution	neat liquid	50 % solution	20 % solution	neat liquid	50 % solution	20 % solution
stable ( $\beta$ )	21.9	11.4	4.9	31.9	20.4	18.0	36.5	27.6	22.3
2 °C/min	—	11.4 ( $\beta$ )	3.4 ( $\beta$ )	—	20.5 ( $\beta$ )	15.3 ( $\beta$ )	—	13.7 ( $\gamma$ )	11.6 ( $\gamma$ )
								25.6 ( $\beta$ )	21.7 ( $\beta$ )
5 °C/min	—	12.2 ( $\beta$ )	5.2 ( $\beta$ )	—	23.6 ( $\beta$ )	15.3 ( $\beta$ )	—	18.2 ( $\gamma$ )	14.1 ( $\gamma$ )
								26.8 ( $\beta$ )	19.9 ( $\beta$ )
(b)									
	OPO		MC		POP				
	50 % solution	20 % solution	50 % solution	20 % solution	50 % solution	20 % solution			
2 °C/min	-14.5 ( $\beta$ )	-19.0 ( $\beta$ )	5.7 ( $\beta$ )	-1.7 ( $\beta$ )	9.1 ( $\gamma$ )	2.1 ( $\gamma$ )			
5 °C/min	-16.5 ( $\beta$ )	-18.8 ( $\beta$ )	2.9 ( $\beta$ )	-7.0 ( $\beta$ )	6.4 ( $\gamma$ )	0.3 ( $\gamma$ )			

は 28.4 °C で消失した。一方、POP/OPO=10/90 では、 $\beta_{\text{OPO}}$  を示す 6.51 nm (001), 3.13 nm (002) の回折ピークが 11.4°C で先に消失し、 $\beta_{\text{C}}$  の 4.32 nm の回折ピークは 19.3°C で消失した。従って、POP 濃度 60 % 以上では、 $\beta_{\text{C}} \rightarrow \beta_{\text{POP}}$  の順で、POP50 % 濃度未満では、 $\beta_{\text{OPO}} \rightarrow \beta_{\text{C}}$  の順で融解することが明確に確認できた。結果は掲載していないが、同様の結果がその他の試料でも確認された。Fig.3-1~3 の結果をもとに 50 % 溶液における  $\beta_{\text{OPO}}$ 、 $\beta_{\text{C}}$ 、 $\beta_{\text{POP}}$  の  $T_{\text{m}}$  を Table3-2 に示した。

続いて、-5 °C から 50 °C まで 2 °C/min で加熱させた 20 % 溶液の POP/OPO 最安定多形試料の DSC 加熱曲線を Fig. 3-4 に示す。POP 濃度 50 % 以上の試料は 10 °C で 4 ヶ月等温保持し、POP 濃度 50 % 未満の試料は 0 °C で 1 時間等温保持して  $\beta$  型に結晶化させた。SR-XRD との結果と合わせて解析し、POP/OPO=50/50 で 18.0 °C に  $\beta_{\text{C}}$  の融解に対する吸熱ピークが確認された。その他の比率も含め  $\beta_{\text{C}}$  の吸熱ピークを矢印で示す。POP/OPO=100/0 及び 0/100 において、 $\beta_{\text{POP}}$  及び  $\beta_{\text{OPO}}$  の融解に対する吸熱ピークが 22.3 °C と 4.9 °C で得られた。また、POP 濃度 50 % 未満および 60 % 以上では、それぞれ  $\beta_{\text{OPO}}/\beta_{\text{C}}$  と  $\beta_{\text{C}}/\beta_{\text{POP}}$  の融解に対応した 2 つの吸熱ピークが確認された。POP 濃度 50 % 以上では、POP 量が減少するにつれて  $\beta_{\text{POP}}$  の吸熱ピークが低温側へ、 $\beta_{\text{C}}$  の吸熱ピークは高温側へシフトする傾向が認められた。これらの結果は 50 % 溶液の結果と類似していたが、20 % 溶液では全体的に  $\beta$  型結晶の  $T_{\text{m}}$  が低下した。たとえば、POP/OPO=50/50 において 20 % 溶液での  $T_{\text{m}}$  は 18.0 °C であったが、50 % 溶液では 20.4 °C であった。溶質濃度低下に伴い溶解度が変化したために、 $T_{\text{m}}$  が降下したと推察される。

Fig. 3-5 に 20 % 溶液の最安定多形試料の SR-XRD 結果を示した。SAXD パターンにおいて、POP/OPO=50/50 で  $\beta_{\text{C}}$  の形成を示す 2 鎖長構造の回折ピークが 4.33 nm に確認された。POP/OPO = 100/0、0/100 では  $\beta_{\text{POP}}$  および  $\beta_{\text{OPO}}$  に特有な 3 鎖長構造を示す 6.24 nm (001), 3.03 nm (002) および 6.36 nm (001), 3.12 nm (002) の回折ピークが認められた。Table 3-1 に 20 % 溶液中における各 POP/OPO 比率での  $\beta_{\text{OPO}}$ 、 $\beta_{\text{C}}$ 、 $\beta_{\text{POP}}$  の長面間隔を示す。

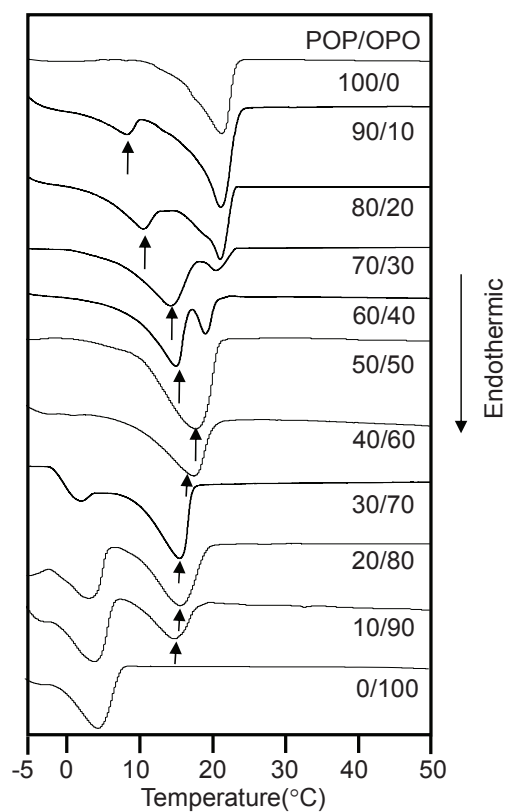


Fig. 3-4 DSC heating thermograms of the most stable polymorphs of POP/OPO binary mixtures in 20 % solution at the rate of 2 °C/min. Arrows show the melting peak of the MC.

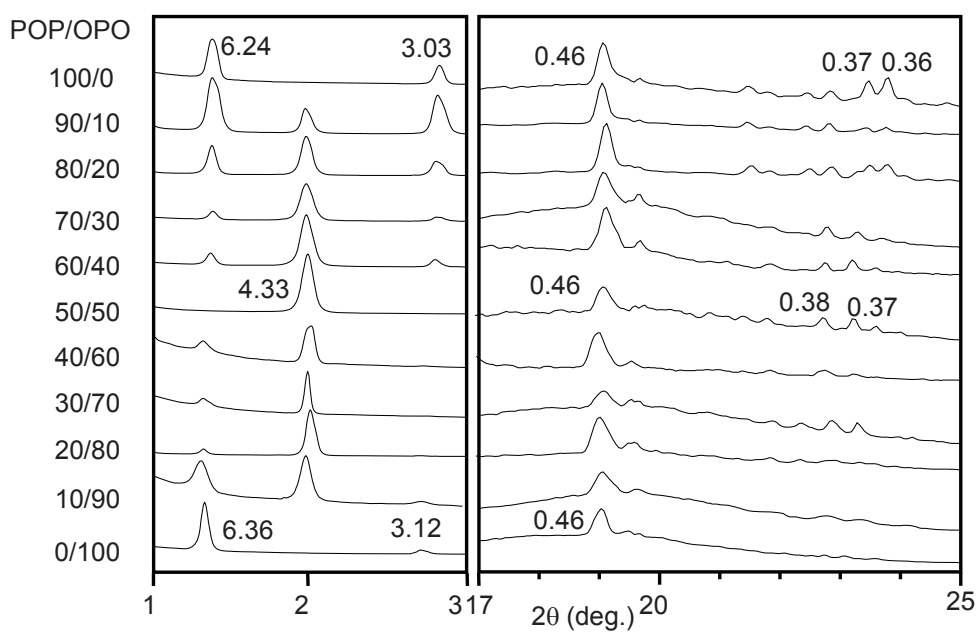


Fig. 3-5 SR-XRD patterns of the most stable polymorphs of POP/OPO binary mixtures in 20 % solution at different concentration. Above 50 % POP concentration, taken at 5 °C, while below 50 % POP concentration, obtained at -5 °C. Unit: nm.

POP 濃度 60 %以上では $\beta_C$  と $\beta_{POP}$ を示す回折ピークが、POP 濃度 50 %未満では $\beta_C$  と $\beta_{OPO}$ を示す回折ピークがそれぞれ認められた。WAXD では全ての比率でそれぞれの $\beta$ 型を示す回折ピークが認められた。これら SAXD および WAXD の結果は 50 %溶液と同様であった。Table3-2 に 20 %溶液で得られた $\beta_{OPO}$ 、 $\beta_C$ 、 $\beta_{POP}$ の最安定型の  $T_m$ を示した。

以上の結果より、50 %溶液および 20 %溶液における POP/OPO の熱力学的な最安定多形の相図を作成した。(Fig. 3-9) 詳細は本章の考察 (第 4 節) で解説する。

### 3.3.2 動的相挙動

前項では、50 %溶液および 20 %溶液における POP と OPO の熱力学的な相平衡状態について調べた。続いては、結晶化速度が TAG の混合相挙動に与える影響に着目し、速度依存的な相挙動 (動的相挙動) を調べた。DSC および SR-XRD 測定にて 2 °C/min および 5 °C/min で冷却、加熱しながら結晶多形の変化を追い、動的相挙動に与える熱変化速度の影響を考察した。湊らは融液における POP/OPO の動的な挙動を追い、 $\alpha$ 型および $\beta$ 型の MC が析出することを明らかにした。(10) しかしながら、今回の研究における溶液中からの結晶化では、両冷却速度でも MC の $\alpha$ 型は析出せず、最安定多形の $\beta$ 型がただちに結晶化することが判明した。50 %溶液において OPO は $\beta$ 型で結晶した一方、POP は $\gamma$ 型で結晶化し加熱過程で $\beta$ 型へ転移する現象が確認された。これらの挙動は 20 %溶液でも同様の傾向であったため、詳細なデータは 50 %溶液の結果のみを掲載し、動的相図にて 20 %溶液の結果を紹介する。

Fig. 3-6 に POP/OPO の 50 %溶液試料を 2 °C/min で冷却、加熱したときの DSC 冷却曲線および加熱曲線結果を示した。SR-XRD 時分割測定と DSC の結果から、発熱ピークおよび吸熱ピークに対応する TAG の種類と多形転移を特定した。すべての比率において、冷却過程で-12 °C近傍に発熱ピークが、加熱過程で-8 °C近傍に吸熱ピークが見られた。これらは *n*-ドデカンの結晶化と融解を示す。POP/OPO=100/0 では、冷却過

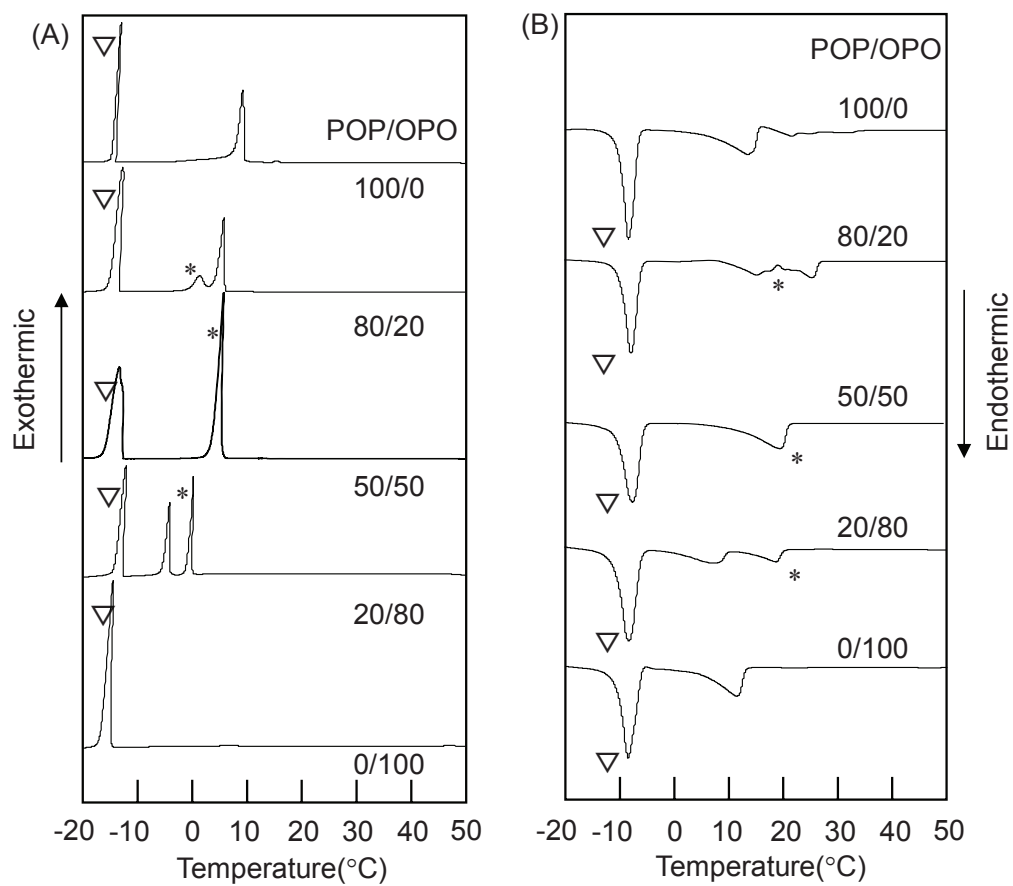


Fig. 3-6 (A) DSC cooling and (B) heating thermograms of POP/OPO binary mixtures in 50 % solution taken at a rate of 2 °C/min. The crystallizing and heating peak are represented by \* for MC and ▽ for *n*-dodecane.



程で準安定多形である $\gamma$ 型 ( $\gamma_{\text{POP}}$ ) が 9.1 °C で結晶化し、加熱過程で $\gamma_{\text{POP}}$  が 13.7 °C で融解した後 $\beta_{\text{POP}}$ へと転移し、 $\beta_{\text{POP}}$  は 21.7~25.9 °C で融解した。一方、POP/OPO=0/100 では、*n*-ドデカンと $\beta_{\text{OPO}}$ の結晶化が-14.5 °C で同時に起こり、 $\beta_{\text{OPO}}$  は 11.4 °C で融解した。POP/OPO =50/50 では $\beta_{\text{C}}$  が 5.7 °C で結晶化し、20.5 °C で融解した。(Fig. 3-6 の\*印) POP 濃度 50 %未満では最安定系と同様に $\beta_{\text{OPO}} / \beta_{\text{C}}$  が共存する相挙動を示したが、POP 濃度 60 %以上では、 $\beta_{\text{C}} / \gamma_{\text{POP}} / \beta_{\text{POP}}$  が出現し、複雑な挙動を示すことが明らかとなった。同様の実験を冷却・加熱速度 5 °C/min、さらに 20 %溶液でも実施し、POP、MC (POP/OPO=50/50)、OPO の  $T_c$  および  $T_m$  を Table 3-2(a, b)に示した。

より詳細な結晶多形挙動を明らかにするために、SR-XRD 時分割測定結果を Fig. 3-7 に示す。50 %溶液における POP/OPO=80/20 試料を 50 °C で 5 分間等温保持した後、-8°Cまで冷却し、5 分間等温保持し、再び 50 °Cまで加熱させた。冷却、加熱速度は 2 °C/min である。0.3 °C で $\beta_{\text{C}}$ の結晶化を示す SAXD 4.32 nm のピークが、WAXD 0.46 nm, 0.44 nm, 0.38 nm のピークが確認された。その後、加熱過程において $\beta_{\text{C}}$ の SAXD と WAXD のピークは 16.4 °C で消失し、融解が認められた。

一方、POP は複雑な挙動を見せた。冷却過程では、SAXD に巨大なピークが 6 °C 付近で見られた。長面間隔は 7.50 nm (001)、3.62 nm (002)であり $\gamma_{\text{POP}}$ よりわずかに長い値を示した。その後、5.3 °C で $\gamma_{\text{POP}}$ の回折ピークを表す 6.62 nm (001)、3.24 nm (002)が確認された。このときの WAXD は $\gamma$ 型に特有の 0.47 nm, 0.38 nm, 0.36 nm を示していた。結晶化初期はパッキングが完全に密になっておらず $\gamma_{\text{POP}}$ の形成途中であったと考えられるが詳細は不明である。加熱過程では $\gamma$ 型から $\beta$ 型への転移が確認された。 $\gamma_{\text{POP}}$ は 10.1 °C で消失し、 $\beta_{\text{POP}}$  が 20.4 °C で現れて 25.5 °C で融解した。SAXD では 3 鎖長構造を示す 6.20 nm (001)、3.06 nm (002)のピークが確認された。 $\beta_{\text{POP}}$ の出現前に 12.4 °C で SAXD に 4.59 nm と 3.41 nm の新たな回折ピークが現れた。また、 $\beta_{\text{C}}$ の回折ピークと隣接して、4.19 nm の回折ピークも同時に出現し、23.2 °C で融解した。Fig. 3-7 中に▼および▽で

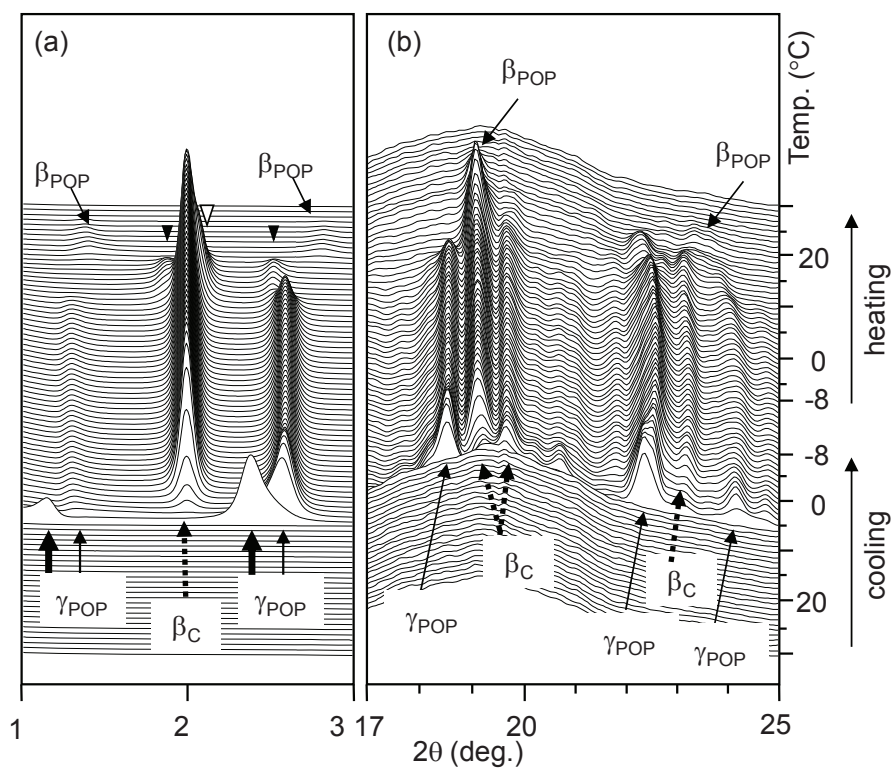


Fig. 3-7 Time-resolved SR-XRD (a) SAXD and (b) WAXD patterns of the POP/OPO = 80/20 mixture in 50 % solution measured at a rate of cooling/heating of 2 °C/min. Unit: nm.

示す。このとき WAXD では $\beta$ 型に特有な回折ピークが見られたが、多形については明らかとなっていない。これらの回折ピークは POP/OPO=100/0 でも確認されており、POP の多形と予想される。同様の SR-XRD 測定を POP/OPO=50/50、20/80 で実施し、2 °C/min および 5 °C/min で $\beta_C$  と  $\beta_{OPO}$  の結晶化と融解が確認された。Fig. 3-9 に異なる熱履歴での *n*-ドデカン溶液中における POP/OPO 二成分系の相図を示した。詳細は後述する。

### 3.3.3 *n*-ドデカン濃度依存性

MC 形成の *n*-ドデカン濃度依存性を確認するために、POP/OPO=100/0, 50/50, 0/100 に固定し *n*-ドデカン濃度 0 % (融液) ~98 % (2 %溶液) に変化させた溶質濃度依存性検証用試料を 2 °C/min で冷却・加熱させたときの $\beta_C$ ,  $\beta_{POP}$ ,  $\beta_{OPO}$  の  $T_m$  を DSC 測定で求めた。結果を Fig. 3-8 に示す。 $T_m$  の高さはいずれの濃度でも $\beta_{POP} > \beta_C > \beta_{OPO}$ であり、*n*-ドデカン濃度が増加するにつれて  $T_m$  は減少した。しかし、2 %溶液という非常に希薄な条件下でも $\beta_C$  の形成が確認された。この結果から、希薄な溶液中においても POP と OPO の間に働く分子間相互作用は非常に強く、MC の形成は溶媒分子に影響されにくいことが示唆された。

## 第 4 節 考察

本章では、POP/OPO 濃度、溶媒濃度、冷却/加熱速度を変化させたときの融点 ( $T_m$ )、結晶化温度 ( $T_c$ ) から求めた熱力学および動的な挙動特性と POP、OPO、MC の多形について述べ、溶液中での MC 形成メカニズムについて考察する。

Fig. 3-9 に最安定多形の相図と動的相図を示した。異なる *n*-ドデカン濃度、熱履歴であっても相挙動は同じ傾向であり、POP と OPO が 50/50 で MC を形成し、POP 濃度 50 % 以上では POP と MC が、POP 濃度 50 %未満では MC と OPO が偏晶状態で存在した。

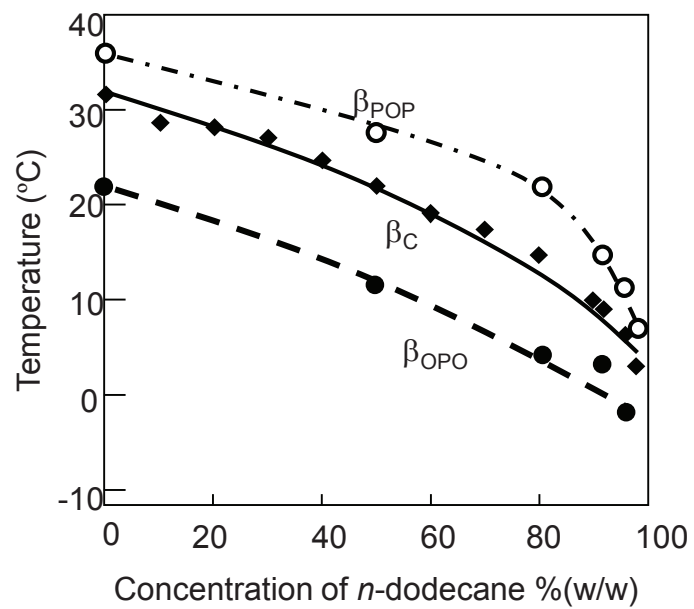


Fig. 3-8 Variation of  $T_m$  of  $\beta_c$  of POP/OPO=50/50,  $\beta_{POP}$  and  $\beta_{OPO}$  at different solvent concentrations at the fixed concentration ratio of the MC.

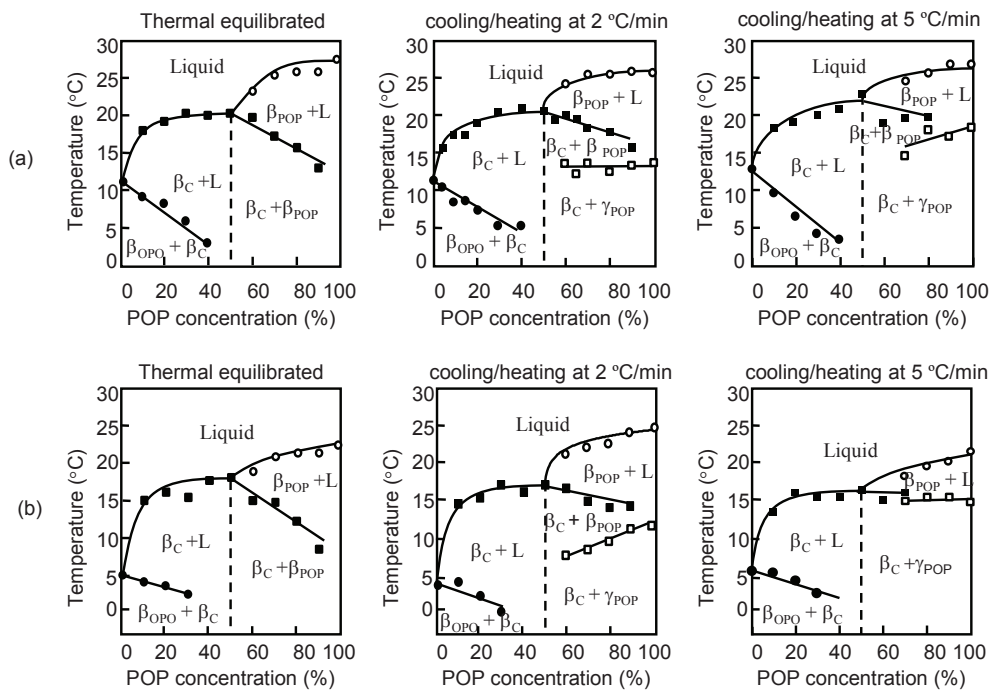


Fig.3-9 Phase behavior of POP/OPO mixtures in *n*-dodecane solutions observed at different thermal treatments: (a) 50 % solution, (b) 20 % solution.

The values of  $T_m$  are represented by  $\circ$  for  $\beta_{POP}$ ,  $\blacksquare$  for  $\beta_C$ ,  $\bullet$  for  $\beta_{OPO}$  and  $\square$  for  $\gamma_{POP}$ .

この傾向は融液と同様であり溶液モデルでも MC の熱力学的・構造的特性を維持していたが、*n*-ドデカン濃度が高くなるにつれて  $T_m$  が低下した。たとえば、 $\beta_C$  の  $T_m$  は融液で 31.9 °C であったのに対し、50 % 溶液で 20.5 °C、20 % 溶液で 18.0 °C に低下した。この現象は Fig. 3-8 でも確認され、POP/OPO 2 % 濃度での  $\beta_C$  の  $T_m$  は 3.2 °C であった。これは TAG の *n*-ドデカンへの溶解度の影響であると推察される。すなわち、溶質である TAG 濃度の低下により *n*-ドデカン溶媒への飽和濃度が低下、つまり溶解平衡温度の低下に伴い融点が低下したもの考えられる。また、20 % 溶液の  $\beta_C$  と  $\beta_{POP}$  の 5 °C/min を除き、動的相図では冷却速度および加熱速度が速くなるにつれて  $T_c$  が低下し  $T_m$  が上昇する傾向が確認されたが、測定感度に依存する部分が主であり、速度依存的に挙動が変化することとはなかった。

最安定多形の相図および動的相図において、20 % 溶液の  $\beta_C$  と  $\beta_{POP}$  の 5 °C/min を除き、POP 濃度が上がるにつれ  $\beta_{OPO}$  と  $\beta_C$  の  $T_m$  が直線的に低下し、 $\gamma_{POP}$  の  $T_m$  が直線的に増加した。たとえば、50 % 溶液の  $\beta_{OPO}$  の  $T_m$  は POP/OPO=0/100 では 11.4 °C だが、POP/OPO=40/60 では 2.9 °C となった。このような現象は融液中では認められず、POP 濃度が上昇しても  $\beta_{OPO}$  と  $\beta_C$  の  $T_m$  は変化していない。得られた結晶構造がほぼ変わらずエンタルピーは一定だとすると、加熱過程において融液ではエントロピーがほぼ変わらず  $T_m$  は変化しないが、溶液では *n*-ドデカンと TAG の混合によりエントロピーが増大し融点が低下すると考えられる。POP/OPO が 50/50 の比率に近づくにつれて混合エントロピーの影響が大きくなるために  $\beta_{OPO}$ 、 $\beta_C$ 、 $\gamma_{POP}$  の  $T_m$  が直線的に下がったと推察される。

MC と OPO、POP の最安定型として  $\beta$  型が融液、50 % 溶液、20 % 溶液で確認された。この結果は、過去の融液での研究を支持するものだが、動的挙動では異なる挙動を示し、OPO と MC は  $\beta$  型のみ出現し、POP は  $\alpha$  型が見られず  $\gamma$  型で結晶化した。この理由は現時点で明確でないが、OPO、MC、POP での多形挙動の差異は、核形成や結晶成長の駆動力となる過飽和の違いが影響していると考えられる。たとえば、50 % 溶液で 5 °C/min

で冷却した場合、OPO と分子間化合物の準安定多形は過飽和度がほとんど無かったために析出せず、一方で POP は $\beta$ 型が結晶化しない間に $\gamma$ 型が過飽和に達して結晶化したと考察される。この現象を理解するためには、POP、OPO、MC の最安定多形および準安定多形の溶解度、核形成頻度および結晶成長速度を明らかにすることが求められる。

POP/OPO から成る MC は POP+OPO 2% (*n*-ドデカン 98% 溶液) という希薄な溶液中でも形成することが判明した。しかし、Fig. 3-8 より  $\beta_{\text{OPO}}$  と  $\beta_{\text{POP}}$  は 50% *n*-ドデカン溶液中で 16.3 °C、80% *n*-ドデカン溶液中で 17.4 °C の  $T_m$  差があり、POP と OPO の  $\beta$  型の  $T_m$  は 15~16 °C も離れている。飽和温度 ( $T_s$ ) つまり溶解度にもその差が反映されるため、POP と OPO の *n*-ドデカン混合溶液を冷却すると低溶解度である POP が先に結晶化し、結果的に POP と OPO は MC を形成せず別々に結晶化するのではないかと考えられた。

Fig.3-8 から  $\beta_c$  の  $T_m$  は  $\beta_{\text{POP}}$  と  $\beta_{\text{OPO}}$  の間に位置し、*n*-ドデカン中での溶解度と温度の関係性は Fig.3-10 のように表される。理論的には、POP、OPO、MC の  $T_s$  以上の温度および MC の  $T_s$  以下の *n*-ドデカン濃度では、POP と OPO は MC を形成しないといえる。 $\beta_c$  の  $T_s$  は  $\beta_{\text{POP}}$  と  $\beta_{\text{OPO}}$  の間に位置しており、この溶解性の関係を用いて POP/OPO=50/50 での  $\beta_c$ 、 $\beta_{\text{POP}}$ 、 $\beta_{\text{OPO}}$  の過飽和度から MC の形成を考察する。MC の溶質量としては POP と OPO の二倍量であり、 $\beta_c$  の  $T_s$  は Fig. 3-10 のように示され、 $T_s$  ( $\beta_{\text{POP}}$ ) と近い温度となると予測される。加熱した POP/OPO=50/50 を冷却していくと最初に POP が  $T_s$  ( $\beta_{\text{POP}}$ ) 以下で過飽和となり結晶化し、残りの OPO が  $T_s$  ( $\beta_{\text{OPO}}$ ) 以下で結晶化すると予想される。 $\beta_c$ 、 $\beta_{\text{POP}}$ 、 $\beta_{\text{OPO}}$  の結晶化速度が冷却速度より早い場合には、 $T_s$  ( $\beta_{\text{OPO}}$ ) 以下で 3 成分が同時に出現する可能性も考えられる。

しかし本研究では、2 °C/min もしくは 5 °C/min で連続的に冷却した場合、 $T_s$  ( $\beta_{\text{OPO}}$ ) 以下の温度で POP と OPO は別々に結晶化せず MC を形成した。この結果は、 $\beta_{\text{POP}}$  と  $\beta_{\text{OPO}}$  よりも  $\beta_c$  の結晶成長速度がはるかに速いことを示唆している。 $T_s$  ( $\beta_{\text{OPO}}$ ) 以下の結晶化温度で  $\beta_c$  と  $\beta_{\text{OPO}}$  を比較すると、 $T_s$  差が大きいため  $\beta_c$  が優先的に結晶化する。一方、 $\beta_{\text{POP}}$

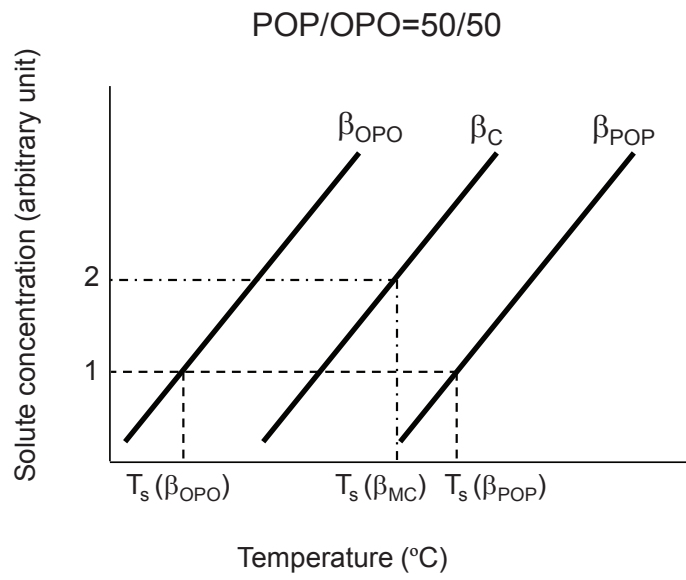


Fig.3-10 Postulated solubility-temperature relationships of  $\beta_{POP}$ ,  $\beta_{OPO}$  and  $\beta_C$ .



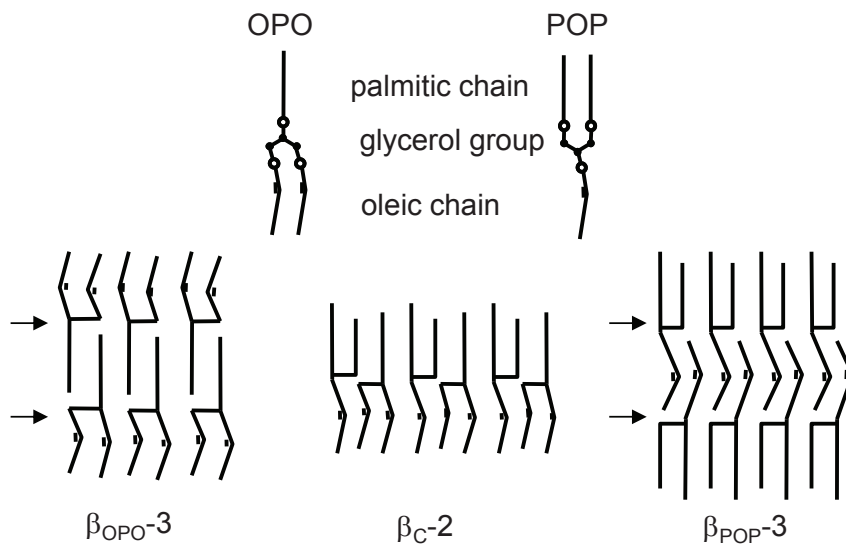


Fig.3-11 Formation model of POP/OPO MC having double chain length structure.

と $\beta_C$ を比較すると、 $T_s(\beta_{POP})$ と $T_s(\beta_C)$ の間で $\beta_{POP}$ は常に過飽和である。したがって、 $\beta_{POP}$ より $\beta_C$ の結晶化速度が極めて早いと推察される。溶液での $\beta_C$ 、 $\beta_{POP}$ 、 $\beta_{OPO}$ の溶解度と結晶化速度に関する更なる研究が必要であると考えられる。

近年、仲西らの研究により、POP/OPO=50/50の融液を40~150 °C/minで冷却すると、MCとは異なる結晶構造で結晶化することが明らかとなり、POPとOPOが分離して結晶化することが示唆された。(11)このとき形成した多形はPOPの $\alpha$ 型と推定され、動的な相挙動においてはMCの最安定型の結晶化速度よりPOPの不安定型の結晶化速度の方が早くなる温度条件で、POPが優先して結晶化すると述べている。

最後に溶液中より得られたMCの構造について考察する。SR-XRD結果より、 $\beta_{POP}$ と $\beta_{OPO}$ は3鎖長構造、 $\beta_C$ は2鎖長構造を示した。(Table 3-1)MCの長面間隔は50%溶液で $4.30 \pm 0.03$  nm、20%溶液で $4.33 \pm 0.01$  nmであり、融液の4.24 nmと比較すると溶媒分子の影響を受けてわずかにパッキングが緩くなっていると推測される。Fig. 3-11にPOP/OPOから成るMCの構造モデルを示した。MCを形成する特異的な分子間相互作用は、メチル末端基間相互作用とグリセロール基相互作用だと考えられる。 $\beta_{POP}$ と $\beta_{OPO}$ では、パルミチン酸鎖とオレイン酸鎖を同じラメラ層内に存在するような構造をとることによって、グリセロール基の近傍にメチル末端基が存在している。(図内に矢印で示す)オレフィン基の二重結合は同層に収まり安定化している反面、グリセロール基とメチル末端基間で密なパッキングが取れないと推察される。一方、 $\beta_C$ ではグリセロール基の近傍にメチル末端基が存在せず、なおかつオレフィン基の二重結合も同層に収まっている。この分子間の相互作用は溶媒分子の影響を受けにくく、さらにグリセロール基の安定性の違いが $\beta_C$ の結晶化速度を速めていると考察される。

## 第5節 結論

本章では、DSC および SR-XRD を用い、*n*-ドデカン溶液中における POP/OPO 二成分の相挙動を詳細に研究した。その結果、20%溶液および50%溶液において、POP と OPO は1分子どうしで MC を形成し、余剰の POP と MC、MC と OPO が偏晶を形成することが判明した。溶媒比率が高くなるにつれて分子間化合物の融解温度は低下する傾向が見られたが、2%というかなり希薄な条件下でも MC の形成が確認された。したがって、パルミチン酸鎖とオレイン酸鎖、およびグリセロール基間に働く疎水性相互作用は溶媒分子の影響で阻害されず、希薄な溶液中でも安定な2鎖長の MC を形成したと推察される。同様に、グリセロール基とメチル末端基間の安定性は3鎖長の POP と OPO より2鎖長の MC の方が高いと予想され、POP と OPO より MC の方が早く結晶化し安定な結晶として成長したことが示唆された。これらの結果は、パーム油といった半固体脂の分画などの応用面での POP と OPO の結晶化に対して重要な意味を成すと考えられる。

## 参考文献

- (1) Kerridge, R., Melting-point Diagrams for Binary Triglyceride Systems. *J. Chem. Soc.* (1952) 4577-4579.
- (2) Lutton, E.S., Phase behavior of Triacylglyceride Mixtures involving Primarily Tristearin, 2-Oleyldistearin, and Triolein. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (1955) **32**, 49-53.
- (3) Moran, D.P.J., Phase Behavior of Some Palmito-Oleo Triglyceride Systems. *J. App. Chem.* (1963) **13**, 91-100.
- (4) Rossel, J.B., Phase Diagrams of Triacylglyceride Systems. *Adv. Lipid Res.* (1967) **5**, 353-408.
- (5) Timms, R. E., Phase Behavior of Fats and Their Mixtures. *Prog. Lipid Res.* (1984) **23**, 1-38.

- (6) Engstrom, L., Triglyceride System Forming Molecular Compounds. *J. Fat Sci. Technol.* (1992) **94**, 173-181.
- (7) Takeuchi, M., Ueno, S. and Sato, K., Crystallization kinetics of polymorphic forms of a molecular compound constructed by SOS (1,3-distearoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol) and SSO (1,2-distearoyl-3-oleoyl-*rac*-glycerol). *Food Res. Int.* (2002) **35**, 919-926.
- (8) Koyano, T., Hachiya, I., Sato, K., Phase Behavior of Mixed Systems of SOS and OSO. *J. Phys. Chem.* (1992) **96**, 10514-10520.
- (9) Minato, A., Ueno, S., Smith, K., Amemiya, Y. and Sato, K., Thermodynamic and Kinetic Study on Phase Behavior of Binary Mixtures of POP and PPO Forming Molecular Compound Systems. *J. Phys. Chem.* (1997) **101**, 3498-3505.
- (10) Minato, A., Ueno, S., Yano, J. , Smith, K., Seto, H., Amemiya, Y. and Sato, K., Thermal and structural properties of *sn*-1,3-Dipalmitoyl-2-oleoylglycerol and *sn*-1,3-Dioleoyl-2-palmitoylglycerol Binary Mixtures Examined with Synchrotron Radiation X-ray Diffraction. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (1997) **74**, 1213-1220.
- (11) 仲西賢剛, 御器谷友美, 石黒隆, 佐藤眞直, 上野聡「OPO/POP 系の冷却速度変化における結晶化挙動について2」日本油化学会年会講演要旨集 (2014) **53**, 149.

## 第4章 分子間化合物を形成する POP/PPO 二成分混合系の 有機溶媒中における相挙動の解明

### 第1節 はじめに

パルミチン酸とオレイン酸を含む TAG のうち、Moran や Minato らの研究により POP は OPO に加え PPO とも MC を形成することが分かっている。(1-3) POP と OPO はグリセロール基を介してパルミチン酸鎖とオレイン酸鎖が相補的な組み合わせであるのに対し、POP と PPO はパルミチン酸鎖とオレイン酸鎖が相補的な組み合わせとなっておらず、パルミチン酸鎖とオレイン酸鎖が1つのラメラ層に混在する脂肪酸パッキングとなる。また、POP と OPO もそれぞれ最安定多形が $\beta$ 型であるのに対し、PPO は最安定多形が $\beta'$ 型であり、グリセロール基と脂肪酸鎖の立体配座（コンフォメーション）が異なると推察される。この脂肪酸鎖のパッキングとコンフォメーションの違いにより、POP と PPO 間の分子間相互作用が溶媒分子の影響を受けて不安定化し、分子間化合物（MC）の形成が阻害される可能性が考えられた。

第3章にて POP と OPO は希薄な *n*-ドデカン溶液条件でも2鎖長である $\beta$ 型の MC を形成することが明らかとなった。本章では POP と PPO を希薄な *n*-ドデカン溶液中から結晶化させたときの MC 形成挙動を DSC と SR-XRD を用いて調べた。結果より、隣り合う TAG の脂肪酸鎖のパッキングとコンフォメーションがパルミチン酸鎖とオレイン酸鎖を含む TAG の混合相挙動に与える影響を考察した。

### 第2節 実験方法

#### 4.2.1 試料の調製

POP/PPO 比を 0/100(w/w)から 100/0(w/w)まで 10%(w/w)、もしくは5%(w/w)刻みで変

化させ、バイアル瓶に秤量して 80 °C に加熱しながらボルテックスミキサーで攪拌した。POP/PPO 融液を (POP+PPO): *n*-ドデカン比が 50:50(w/w)、20:80(w/w) となるよう希釈し、50 % (w/w) POP/PPO 溶液試料および 20 % (w/w) POP/PPO 溶液試料を調製した。(以降、50 % 溶液試料、20 % 溶液試料と記す) 分子間化合物形成の *n*-ドデカン濃度依存性を検証するため、POP/PPO=50/50(w/w) に固定し、(POP+PPO): *n*-ドデカン濃度を 50:50(w/w) ~ 2:98(w/w) まで変化させた溶液試料を調製した。便宜上、結果では % (w/w) を省略して % と記す。相図作成用の最安定多形は、試料を等温保持させて析出させた。80 °C で加温しボルテックスミキサーでよく混合した液状サンプルを DSC および SR-XRD 測定用セルに入れて封をし、50 % 溶液試料の POP 濃度 50 % 以上は 12 °C で 4 ヶ月、50 % 未満は 10 °C で 4 ヶ月等温保持した。20 % 溶液試料の POP 濃度 50 % 以上は 10 °C で 5 ヶ月、50 % 未満は 10 °C で 3 ヶ月等温保持し最安定型結晶を析出させた。POP と MC の最安定多形は  $\beta$  型である一方、PPO では  $\beta'$  型である。動的挙動の DSC 測定と XRD 測定結果から、POP、PPO、MC それぞれが準安定多形は融解し最安定多形は融解しない温度を選択し等温保持温度とした。いずれの試料も DSC 測定用のアルミセルを 10 個以上準備し 2~3 週間ごとに測定しながら最安定多形への転移を確認した。

#### 4.2.2 測定方法及び条件

DSC により TAG の融点 ( $T_m$ ) および結晶化温度 ( $T_c$ ) を求めた。動的な挙動確認では、50 % 溶液試料と 20 % 溶液試料を 80 °C に加熱しボルテックスミキサーで攪拌混合させてアルミセルに約 10 mg 採取した。*n*-ドデカン濃度依存性の検証用試料も同様の方法でアルミセルに約 10 mg 秤量した。標準試料には酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) を用いた。50 °C まで加熱し 5 分間等温保持した後、50 °C から -20 °C まで 2 °C/min で冷却した。さらに -20 °C で 5 分間等温保持後、50 °C まで 2 °C/min で加熱した。最安定多形の試料は -5 °C から 50 °C まで 2 °C/min で加熱した。

最安定多形の結晶構造ならびに動的な多形現象は SR-XRD により確認した。最安定多形の試料は、0 °C に等温保持しながら BL-15A にて SAXD/WAXD 測定を行い、結晶構造を確認した。また、DSC 曲線の吸熱ピークに対する TAG の融解を同定するため、-7 °C から 50 °C まで 2 °C/min で加熱しながら SAXD/WAXD 時分割測定を行った。動的挙動における結晶多形の変化は冷却および加熱過程の時分割測定を BL-15A および BL-9C にて実施した。試料を 80 °C に加熱しボルテックスミキサーで攪拌させて専用セルに入れた。測定条件は 50 °C から -8 ~ -10 °C まで 2 °C/min で冷却後 5 分間等温保持し 50 °C まで 2 °C/min で加熱した。

### 第 3 節 結果

#### 4.3.1 最安定多形の相平衡

Fig. 4-1 に -5 °C から 50 °C まで 2 °C/min で加熱させた 50 % 溶液の POP/PPO 最安定多形試料の DSC 加熱曲線を示す。全ての試料は 10 もしくは 12 °C で 4 ヶ月間等温保持して最安定型が得られた。第三章でも述べた通り、溶液試料では 1 つの吸熱ピーク中に *n*-ドデカンへの溶解と TAG 自身の融解が合わさった熱量変化を伴うと推察され、ブロードな DSC ピークとなる。本章でも DSC の吸熱ピークトップ温度を“融点 ( $T_m$ )”、発熱ピークトップ温度を“結晶化温度 ( $T_c$ )”として定義した。

全ての試料でブロードな吸熱ピークが確認された。DSC に加えて SR-XRD の結果から  $\beta$  型の POP ( $\beta_{POP}$ ) と POP/PPO の MC ( $\beta_C$ )、 $\beta'$  型の PPO ( $\beta'_{PPO}$ ) の融解を同定した。POP/PPO=100/0 および 0/100 で、 $\beta_{POP}$  および  $\beta'_{PPO}$  の融解を示す 1 つの吸熱ピークが 27.6 °C と 22.6 °C に確認された。POP/PPO=50/50 では  $\beta_C$  の融解を示す 1 つの吸熱ピークが 23.1 °C に確認された。POP/PPO=90/10 ~ 60/40, 40/60 ~ 10/90 では  $\beta_{POP}$  と  $\beta_C$ 、 $\beta_C$  と  $\beta'_{PPO}$  の融解ピークが重なって 1 つの吸熱ピークが現れたため、SR-XRD 時分割測定の結果と合わせて融点を求めた。MC の融解ピークを Fig. 4-1 に矢印で示す。POP 濃度 50 % 以上

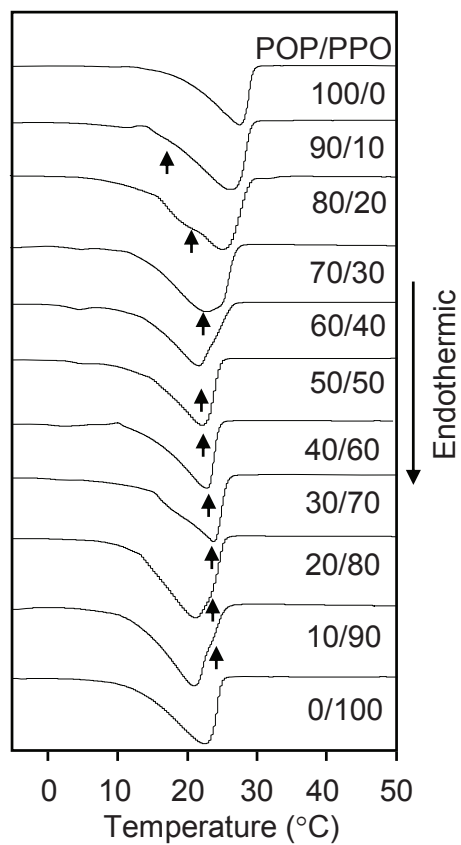


Fig. 4-1 DSC heating thermograms of the most stable polymorphs of POP/PPO binary mixtures in 50 % solution at the rate of 2 °C/min. Arrows show the melting peaks of MC.



において、POP 量が減少するにつれて $\beta_{\text{POP}}$ の $T_m$ は低下し、 $\beta_{\text{C}}$ の $T_m$ は上昇した。一方、POP 濃度 50 %未満で POP 量が減少するにつれて $\beta'_{\text{PPO}}$ の $T_m$ はわずかに上昇し、 $\beta_{\text{C}}$ の $T_m$ はわずかに低下した。同様の傾向は 20 %溶液でも確認された。

Fig. 4-2 に 50 %溶液における POP/PPO 最安定多形試料の SR-XRD 結果を示した。POP 濃度 50 %以上では $\beta_{\text{POP}}$ に特有な 3 鎖長構造を示す 6.18 nm (001), 3.08 nm (002) の回折ピーク、および $\beta_{\text{C}}$ に特有な 2 鎖長構造を示す 4.28 nm の回折ピークが SAXD に認められた。WAXD は $\beta$ 型に特徴的な 0.46 nm と 0.37 nm の回折ピークを示した。一方、POP 濃度 50 %以下では、 $\beta_{\text{C}}$ に加えて $\beta'_{\text{PPO}}$ に特徴的な 3 鎖長構造を示す 6.56 nm (001), 3.25 nm (002) の SAXD ピーク、 $\beta'$ 型を示す 0.42 nm, と 0.40 nm の WAXD ピークが認められた。

Fig. 4-3 に 50 %溶液における POP/PPO=90/10、10/90、5/95 の SR-XRD 時分割測定 SAXD パターンを示した。POP/PPO=90/10 では 13~29 °C にわたり 1 つのブロードな DSC 吸熱ピークを示した (Fig. 4-1) が、DSC パターンに対応して温度を上昇させると $\beta_{\text{C}}$ を示す 4.25 nm の回折ピークが 14.7 °C、 $\beta_{\text{POP}}$ の 6.31 nm (001), 3.02 nm (002) の回折ピークが 27.3 °C において消失した。したがって、DSC のピークトップ温度 17.4 °C は $\beta_{\text{C}}$ の融解、ピークトップ温度 26.8 °C は $\beta_{\text{POP}}$ の融解と判断した。また、POP/PPO=10/90 では、13~25 °C でブロードな DSC 吸熱ピークを示したが、 $\beta'_{\text{PPO}}$ を示す 3.32 nm (002) の回折ピークが 21.0 °C で、 $\beta_{\text{C}}$ の 4.28 nm の回折ピークが 25.3 °C で消失した。 $\beta'_{\text{PPO}}$ の 001 面の回折ピークは弱すぎて検出できなかった。DSC 結果は示していないが、POP/PPO=5/90 では $\beta_{\text{C}}$ を示す 4.26 nm の回折ピークが 21.0 °C で先に消え、 $\beta'_{\text{PPO}}$ を示す 6.77 nm (001), 3.29 nm (002) の回折ピークが 22.6 °C で消失した。すなわち POP/PPO=10/90 と POP/PPO=5/95 の間で $\beta_{\text{C}}$ と $\beta'_{\text{PPO}}$ の $T_m$ が逆転していることが分かり、共晶点の存在が示唆された。Fig.4-1~3 の結果をもとに、Table 4-1 に 50 %溶液における最安定型の $\beta_{\text{POP}}$ 、 $\beta'_{\text{PPO}}$ 、POP/PPO の $\beta_{\text{C}}$ の $T_m$ を示した。

Fig. 4-4 に -5 °C から 50 °C まで 2 °C/min で加熱させた 20 %溶液の POP/PPO 最安定

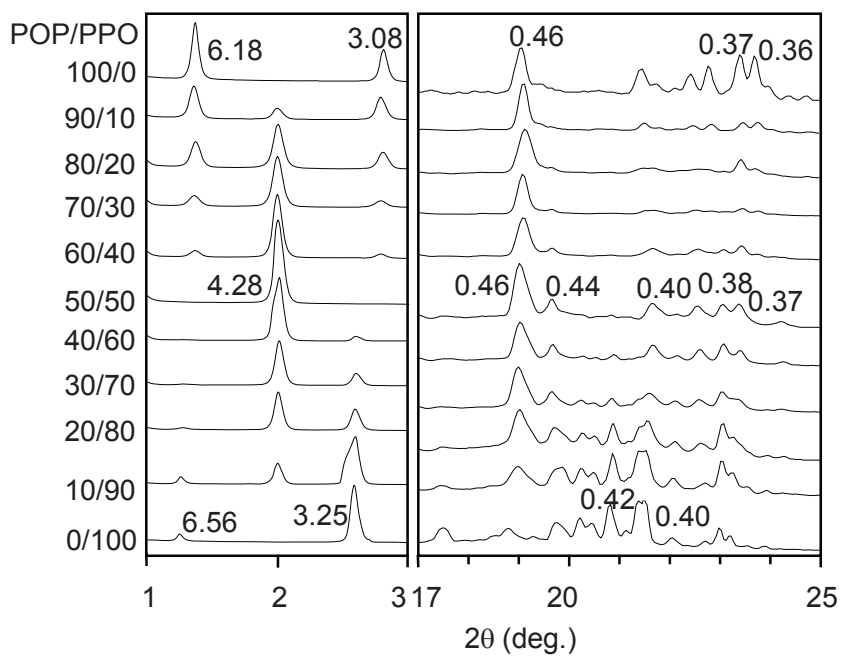


Fig. 4-2 SR-XRD patterns of the most stable polymorphs of POP/PPO binary mixtures in 50 % solution at different concentration obtained at 0 °C. Unit: nm.

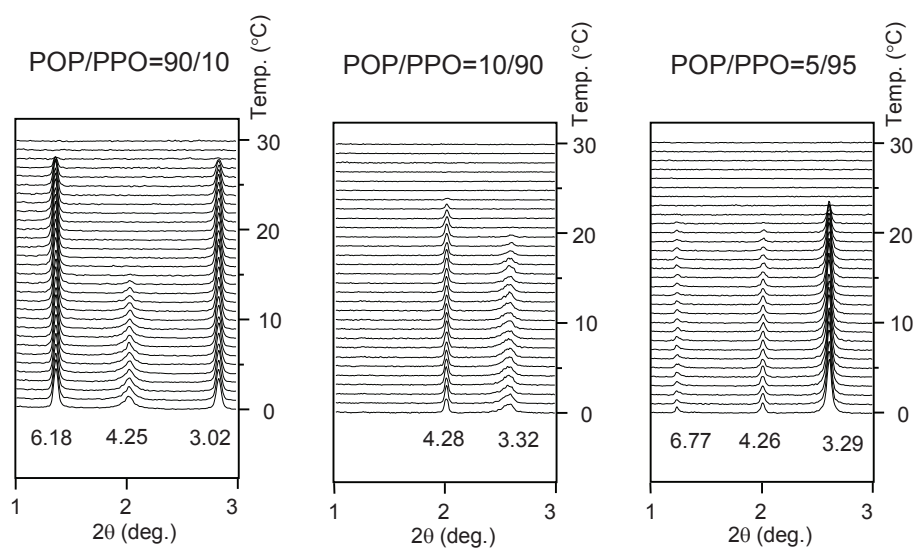


Fig. 4-3 Temperature dependence of small-angle X-ray diffraction patterns of the most stable forms of POP /PPO mixtures in 50 % solution taken at a heating rate of 2 °C/min. Unit: nm.

Table 4-1 Crystallization temperature ( $T_c$ , °C) and melting temperature ( $T_m$ , °C) of POP, PPO and MC of POP/PPO measured by DSC.

		Pure PPO		MC of POP/PPO at POP/PPO=50/50		Pure POP	
		$T_c$	$T_m$ ( $\beta'$ )	$T_c$	$T_m$ ( $\beta$ )	$T_c$	$T_m$ ( $\beta$ )
Neat liquid <sup>a</sup>		-	35.2	-	31.2	-	36.5
50% solution	Incubated <sup>a</sup>	-	22.6	-	23.1	-	27.6
	2 °C/min	8.6 ( $\beta'$ )	21.1	-3.6 ( $\beta'$ )	21.8	7.8 ( $\gamma$ )	26.5
20% solution	Incubated <sup>a</sup>	-	14.7	-	20.6	-	21.3
	2 °C/min	2.5 ( $\beta'$ )	13.2	-10.2 ( $\beta'$ )	15.4	-0.7 ( $\gamma$ )	20.8

<sup>a</sup> Only  $T_m$  is shown

多形の DSC 加熱曲線を示した。Fig. 4-5 の SR-XRD 結果と合わせて解析し、POP/PPO=100/0、0/100 において、 $\beta_{\text{POP}}$  と  $\beta'_{\text{PPO}}$  の融解に対する吸熱ピークが 21.3 °C と 14.7 °C に確認された。また、POP/PPO=50/50 では  $\beta_{\text{C}}$  の融解に対する吸熱ピークが 20.6 °C に認められた。 $\beta_{\text{C}}$  の融解ピークを Fig. 4-4 に矢印で示す。50 %と同様に、POP 濃度の減少につれ  $\beta_{\text{POP}}$  の  $T_{\text{m}}$  は低下し、 $\beta'_{\text{PPO}}$  の  $T_{\text{m}}$  は上昇した。 $\beta_{\text{C}}$  の  $T_{\text{m}}$  は POP 濃度 90 % から 50 %までは上昇し、50 %から 10 %までは一定であった。

Fig. 4-5 に 0 °C で測定した 20 %溶液の POP/PPO 最安定多形の SR-XRD パターンを示した。50 %溶液と同様に、 $\beta_{\text{POP}}$ 、 $\beta'_{\text{PPO}}$ 、 $\beta_{\text{C}}$  を示す SAXD/WAXD ピークが POP/PPO=100/0、0/100、50/50 に認められた。長面間隔ならびに短面間隔は 50 %溶液とほぼ同等の値であった。POP 濃度 50 %以上では  $\beta_{\text{POP}}$  と  $\beta_{\text{C}}$  が混在し、POP 濃度 50 %未満では  $\beta'_{\text{PPO}}$  と  $\beta_{\text{C}}$  が共存した。POP/PPO 系の長面間隔は 50 %溶液にて  $\beta_{\text{POP}} = 6.16\text{-}6.22$  nm、 $\beta'_{\text{PPO}} = 6.40\text{-}6.56$  nm、 $\beta_{\text{C}} = 4.25\text{-}4.29$  nm であった。20 %溶液では  $\beta_{\text{POP}} = 6.17\text{-}6.18$  nm、 $\beta'_{\text{PPO}} = 6.49\text{-}6.65$  nm、 $\beta_{\text{C}} = 4.25\text{-}4.34$  nm であった。

Fig. 4-6 に 20 %溶液の POP/PPO=80/20、10/90 における SR-XRD 時分割測定 SAXD パターンを示した。POP/PPO=80/20 では、温度を上昇させると  $\beta_{\text{C}}$  を示す 4.28 nm の回折ピークが 13.2 °C で消失し、 $\beta_{\text{POP}}$  を示す 6.18 nm (001)、3.02 nm (002) 回折ピークは 22 °C で消失した。このとき Fig. 4-4 では 2 つのブロードな DSC 吸熱ピークが確認され、それぞれ  $\beta_{\text{C}}$  と  $\beta_{\text{POP}}$  の融解を示している。一方、POP/PPO=10/90 では、温度を上昇させると、 $\beta'_{\text{PPO}}$  を示す 6.63 nm (001)、3.26 nm (002) の回折ピークが 14.0 °C で先に消え、 $\beta_{\text{C}}$  である 4.28 nm の回折ピークは 20.0 °C で消失した。Fig. 4-4 でみられた 1 つのブロードな吸熱ピークは  $\beta'_{\text{PPO}}$  の融解を示し、矢印で示した小さな吸熱ピークは  $\beta_{\text{C}}$  の融解である。Fig. 4-4 ~6 の結果をもとに、Table 4-1 に 20 %溶液における最安定型の  $\beta_{\text{POP}}$ 、 $\beta'_{\text{PPO}}$ 、POP/PPO の  $\beta_{\text{C}}$  の  $T_{\text{m}}$  を示した。これらの結果から、50 %溶液と 20 %溶液における相図を作成した。

(Fig. 4-10) 詳細は本章の考察 (第 4 節) で解説する。

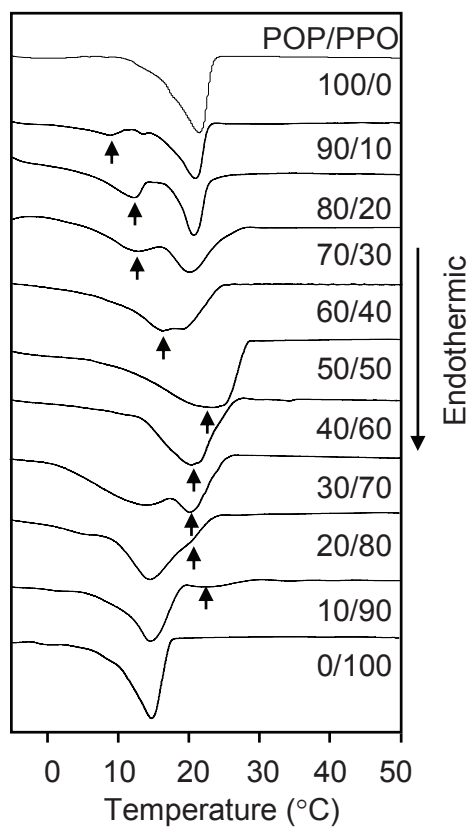


Fig. 4-4 DSC heating thermograms of the most stable polymorphs of POP/PPO binary mixtures in 20 % solution at the rate of 2 °C / min. Arrows show the melting peak of the MC.

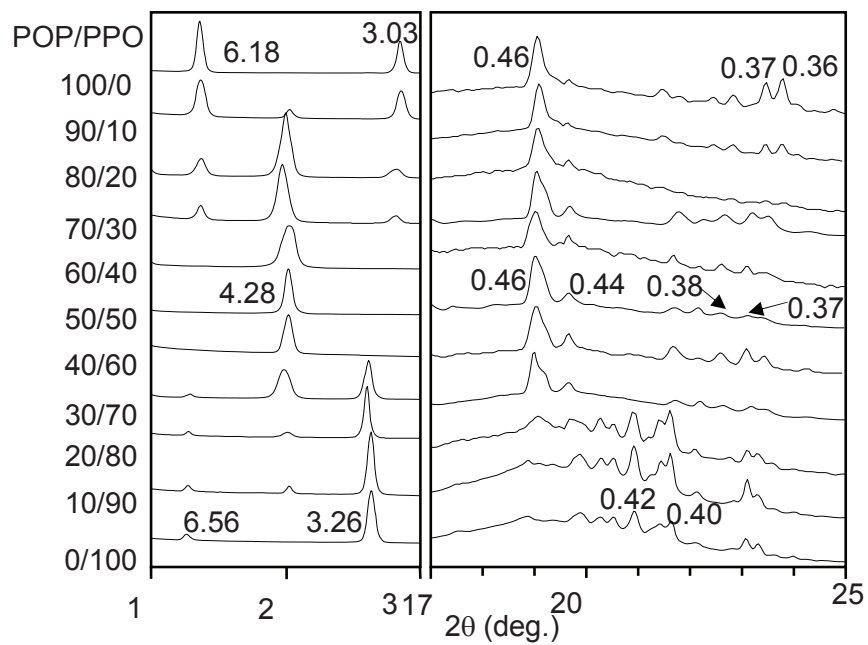


Fig. 4-5 SR-XRD patterns of the most stable polymorphs of POP/PPO binary mixtures in 20 % solution at different concentration obtained at 0 °C. Unit: nm.

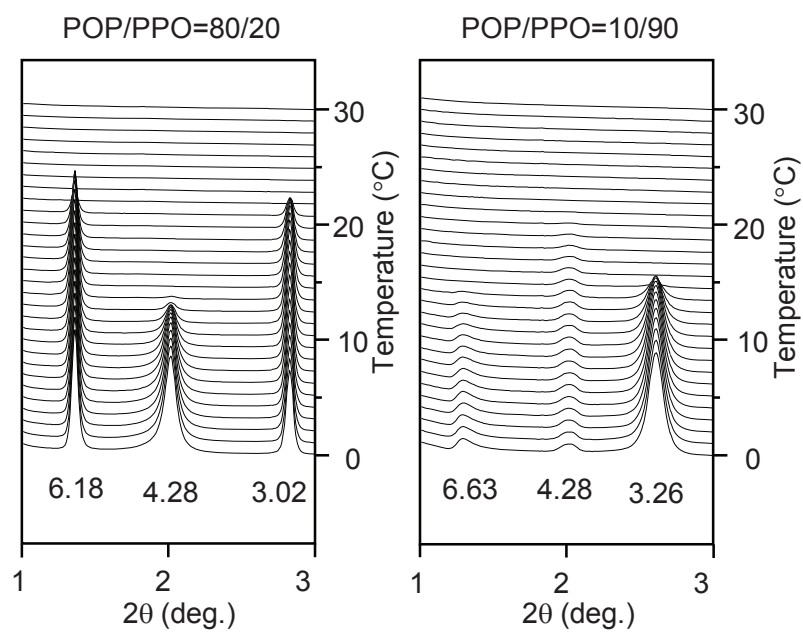


Fig. 4-6 Temperature dependence of small-angle X-ray diffraction patterns of the most stable forms of POP /PPO mixtures in 20 % solution taken at a heating rate of 2 °C/min. Unit: nm.



### 4.3.2 動的相挙動

続いて、動的な挙動解析のため、2 °C/min で冷却・加熱した場合の 50 %溶液および 20 %溶液における POP/PPO 混合試料の結晶化・融解温度と多形転移を DSC と SR-XRD 時分割測定を用いて調べた。

Fig. 4-7 に 2 °C/min で冷却・加熱した 50 %溶液の POP/PPO 二成分の DSC 冷却曲線および加熱曲線を示した。すべての比率において、冷却過程で *n*-ドデカンの結晶化を示す発熱ピークが -12 °C 付近に、加熱過程で *n*-ドデカンの融解を示す吸熱ピークが -8 °C 付近に確認された。DSC と SR-XRD 時分割測定の結果より、POP と PPO、MC の結晶多形を同定した。POP/PPO=100/0 は、準安定多形である POP  $\gamma$  型 ( $\gamma_{\text{POP}}$ ) が 7.8 °C で結晶化し、加熱過程で  $\gamma_{\text{POP}}$  は 14.2 °C で融解したのち、最安定多形である  $\beta_{\text{POP}}$  へと転移して 26.5 °C で融解した。第 3 章でも述べた  $\beta_{\text{POP}}$  の複雑な多形現象は POP/PPO 系でも確認された。一方、POP/PPO=0/100 では、3 鎖長の  $\beta'_{\text{PPO}}$  ( $\beta'-3_{\text{PPO}}$ ) の結晶化と融解を示す発熱ピークと吸熱ピークが 8.6 °C と 20.9 °C に認められた。POP/PPO=50/50 では、-3.6 °C に 1 つの大きな発熱ピークと -6.4 °C に小さな発熱ピーク (Fig. 4-7 中の矢印) が確認された。後述する SR-XRD 結果より、大きな発熱ピークは POP/PPO から成る MC の  $\beta'$  型 ( $\beta'_c$ ) での結晶化を示し、矢印で示した発熱ピークは冷却過程での  $\beta'_c$  から  $\beta_c$  への固相転移を示すことが明らかとなった。加熱過程では  $\beta_c$  の融解を示す 21.8 °C に 1 つの吸熱ピークが確認された。POP 濃度 50 %以上では、 $\beta_c$  /  $\gamma_{\text{POP}}$  /  $\beta_{\text{POP}}$  が共存し、POP 濃度 50 %以下では  $\beta'_{\text{PPO}}$  /  $\beta_c$  が同時に存在する DSC 結果を示した。POP/PPO=10/90 では  $\beta'-3_{\text{PPO}}$  が 6.1 °C で結晶化し、18.1 °C で融解した。一方、POP/PPO=40/60, 30/70, 20/80 では 2 鎖長の  $\beta'_{\text{PPO}}$  ( $\beta'-2_{\text{PPO}}$ ) が認められ、それぞれ -9.2 °C、-5.2 °C、-4.1 °C で結晶化し、加熱過程の 2.9 °C、4.7 °C、5.1 °C で  $\beta'-3_{\text{PPO}}$  へ固相転移する様子が SR-XRD で確認された。

20 %溶液でも同様に 2 °C/min で冷却・加熱して DSC 測定を実施した。Table 4-1 に

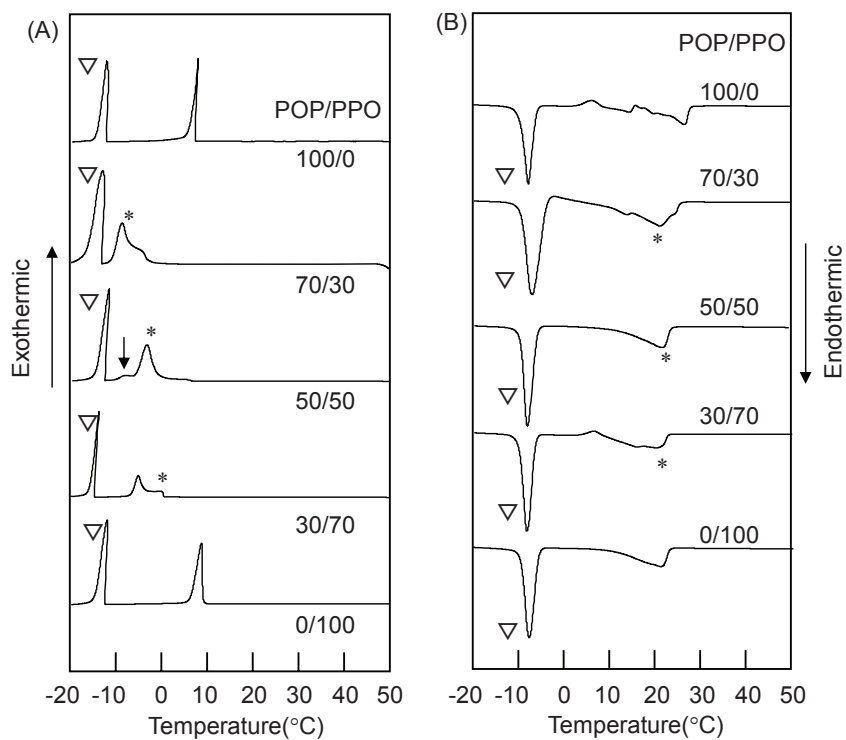


Fig. 4-7 DSC cooling (A) and heating (B) thermograms of POP/PPO binary mixtures in 50% solution taken at a rate of 2°C/min.

The crystallizing and heating peak are represented by \* for MC and  $\nabla$  for *n*-dodecane.

50 %溶液と 20 %溶液の POP、PPO、MC の結晶化温度、融解温度とその際の多形を記す。

Fig. 4-8 に、50 %溶液での POP/PPO=50/50 の SR-XRD 時分割測定結果を示した。50 °C から -10 °C まで 2 °C/min で冷却して 5 分間等温保持し、再び 2 °C/min で 50 °C まで昇温させた。-2.0 °C で WAXD に  $\beta'$  型の副格子構造を示す 0.43, 0.42, 0.39 nm の回折ピークが出現し、 $\beta'$  型の MC ( $\beta'_c$ ) が結晶化した。さらに冷却することで、-6.0 °C にて WAXD が  $\beta_c$  を示す 0.46, 0.44, 0.40, 0.38, 0.37 nm へと転移した。この  $\beta'_c$  から  $\beta_c$  への転移は、Fig. 4-7 の -6.4 °C にみられた小さな発熱ピークとして現れていた。その後、 $\beta_c$  を示す SAXD/WAXD ピークは、24.0 °C で消失し、Fig. 4-7 の 21.8 °C と一致した。このとき SAXD では 2 鎖長を示す 4.26 nm の強い回折パターンを示した。融液において  $\beta'_c$  は 4.2 nm,  $\beta_c$  は 4.1 nm を示しており、溶液中でもかわらず  $\beta'_c$  と  $\beta_c$  は 2 鎖長構造を形成することが確認された。(2)

Table 4-2 に 50 %溶液および 20 %溶液における POP/PPO=90/10~10/90 の POP、PPO、MC の結晶化温度 ( $T_c$ ) を示した。POP 濃度 50 %以上では、 $\gamma_{POP}$  と  $\beta'_c$  が結晶化し、20 %溶液の  $T_c$  は 50 %溶液の  $T_c$  より結晶化温度が低かった。POP 濃度 50 %以下では  $\beta'_c$  および  $\beta'-2_{PPO}$  と  $\beta'-3_{PPO}$  の結晶化が認められた。20 %溶液では  $\beta'-2_{PPO}$  の結晶化は認められず、 $\beta'-3_{PPO}$  で結晶化した。SR-XRD 結果から、いずれの準安定多形は冷却過程もしくは加熱過程で最安定多形に転移し融解した。図は示していないが、20 %溶液では  $\beta'_c$  は -7 °C の等温保持中に  $\beta_c$  へと転移することが SR-XRD の結果より明らかとなった。以上の結果から Fig. 4-10 に異なる熱履歴での *n*-ドデカン溶液中における POP/PPO 二成分系の相図を示した。詳細は後述する。

#### 4.3.3 *n*-ドデカン濃度依存性

異なる *n*-ドデカン濃度での POP/PPO=50/50 を 2 °C/min で冷却・加熱させ、 $\beta_c$  の  $T_m$  を DSC 測定で求めた。結果を Fig. 4-9 に示す。*n*-ドデカン濃度が高くなるにつれて、 $\beta_c$

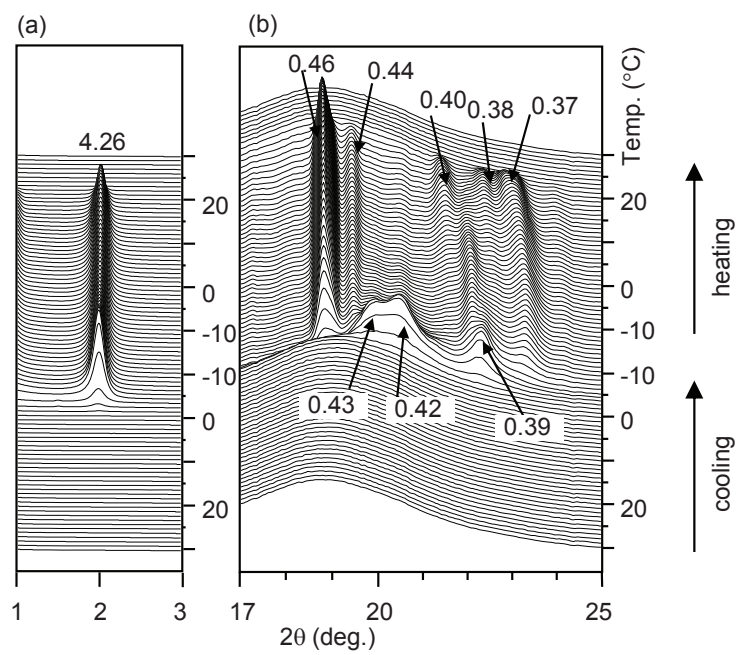


Fig. 4-8 Time-resolved SR-XRD (a) SAXS (b) WAXD patterns of the POP/PPO = 50/50 mixture in 50 % solution measured at a rate of cooling/heating of 2 °C/min. Unit: nm.

Table 4-2 Values of  $T_c$  (°C) taken during cooling rate of 2 °C/min

POP/PPO	90/10	80/20	70/30	60/40
50 % solution	4.7 ( $\gamma_{POP}$ )	1.5 ( $\gamma_{POP}$ )	-4.7 ( $\gamma_{POP}$ ) -9.0 ( $\beta'_C$ )	-3.3 ( $\gamma_{POP}$ ) -9.1 ( $\beta'_C$ )
20 % solution	-2.2 ( $\gamma_{POP}$ )	-3.6 ( $\gamma_{POP}$ ) -6.0 ( $\beta'_C$ )	-10.1 ( $\beta'_C$ )	-9.1 ( $\beta'_C$ )
POP/PPO	40/60	30/70	20/80	10/90
50 % solution	-1.8 ( $\beta'_C$ ) -9.2 ( $\beta'^{-2}_{PPO}$ )	-0.4 ( $\beta'_C$ ) -5.2 ( $\beta'^{-2}_{PPO}$ )	-0.3 ( $\beta'_C$ ) -1.1 ( $\beta'^{-2}_{PPO}$ )	6.1 ( $\beta'^{-3}_{PPO}$ )
20 % solution	-8.4 ( $\beta'_C$ )	-4.1 ( $\beta'_C$ ) -7.8 ( $\beta'^{-3}_{PPO}$ )	-3.6 ( $\beta'^{-3}_{PPO}$ )	0.6 ( $\beta'^{-3}_{PPO}$ )

の  $T_m$  は低温側にシフトし、98 % (2 %溶液) まで  $\beta_C$  の形成が確認された。図に示していないが、8 %溶液の SR-XRD 測定結果から MC に特有な 2 鎖長の回折ピークが得られた。この結果から、2 %溶液というかなり希薄な条件下でも POP と PPO は融液中と同様に MC を形成し、分子間の相互作用は *n*-ドデカン分子に影響されにくいことが推察された。また、POP と PPO についても同様に  $\beta_{POP}$  と  $\beta'_{PPO}$  の  $T_m$  をプロットした。(Fig. 4-9)  $\beta_C$  の  $T_m$  は  $\beta_{POP}$  の  $T_m$  より常に低い一方、 $\beta'_{PPO}$  の  $T_m$  は、*n*-ドデカン濃度 50 %以上では  $\beta_C$  よりも高いが、*n*-ドデカン濃度 50 %以下では逆転し  $\beta_C$  よりも低くなることが判明した。つまり、*n*-ドデカン濃度の増加による  $T_m$  の減少度合いが  $\beta_C$  と  $\beta_{POP}$  は等しいが、 $\beta'_{PPO}$  は割合が高いため、20 %溶液と 50 %溶液の相図の相違に影響したのではないかと考えられる。DSC の結果は、*n*-ドデカンへの溶解と POP および PPO 自身の融解を含んだ熱変化を測定するため、この結果は *n*-ドデカンへの溶解速度が影響している可能性がある。 $\beta_C$ 、 $\beta_{POP}$ 、 $\beta'_{PPO}$  の溶液中での安定性を厳密に求めるためには、溶解度を測定することが望ましい。

#### 第 4 節 考察

Fig. 4-10 に (a) 50 %溶液と (b) 20 %溶液における POP/PPO 二成分系の相図を示す。最安定多形の相図は ‘after incubation’、動的な相図は ‘after cooling/heating at 2 °C/min’ と記した。DSC で求めた  $T_m$  を目安にプロットし、SR-XRD で多形を同定した。

いずれの相図でも、POP 濃度 50 %を境に 2 つの共晶系が存在した。50 %溶液の最安定多形の相図は  $\beta_C$ - $\beta'_{PPO}$  および  $\beta_C$ - $\beta_{POP}$  から成る二相より形成された。POP/PPO=50/50 では  $\beta_C$  の  $T_m$  が 23.1 °C に確認された。Fig. 4-3 の SR-XRD 測定結果から、50 %溶液の POP 濃度 50 %以下では  $\beta_C$  と 3 鎖長の  $\beta'_{PPO}$  が共晶系を形成し、POP/PPO=5/95 と 10/90 の間に共晶点を持つことが分かった。POP 濃度 50 %以上では  $\beta_C$  と  $\beta_{POP}$  が偏晶系を形成し、POP 濃度が増加するにつれ *n*-ドデカンへの溶解性に起因して  $\beta_C$  の  $T_m$  が低下した。

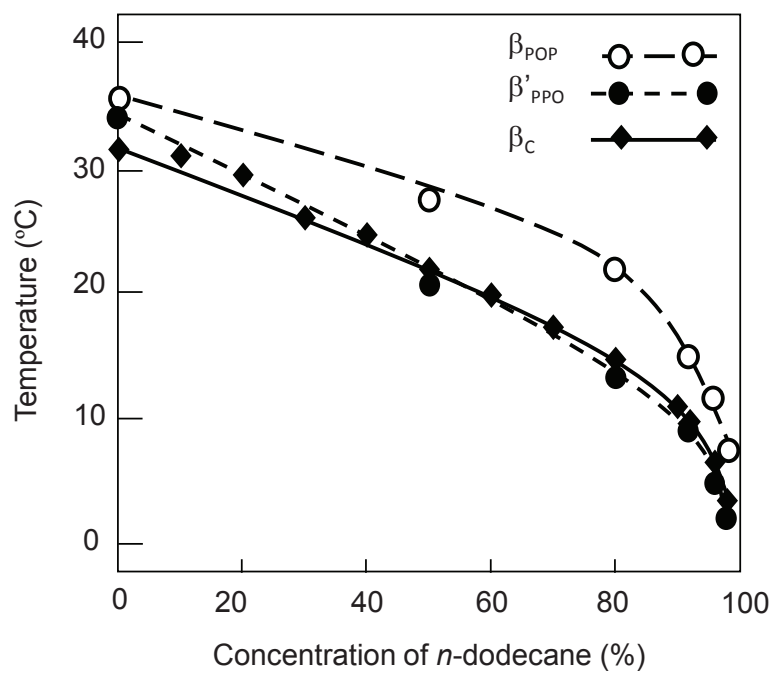


Fig. 4-9 Variation of  $T_m$  of  $\beta_c$  of POP/PPO=50/50,  $\beta_{POP}$  and  $\beta'_{PPO}$  in diluted *n*-dodecane solutions.

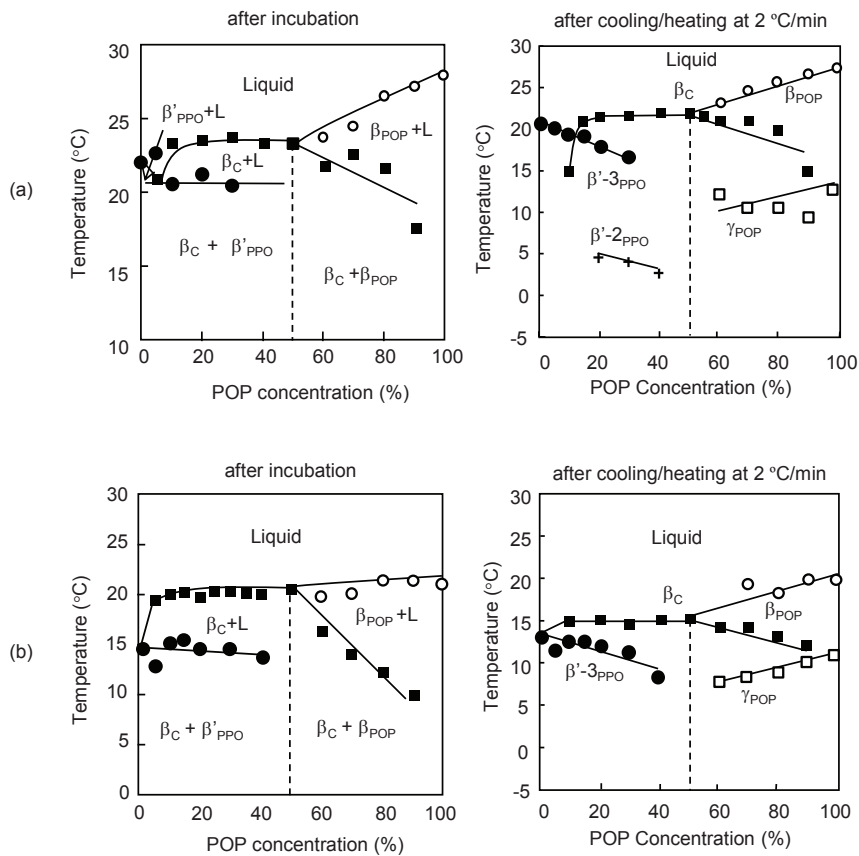


Fig.4-10 Phase behavior of POP/PPO mixtures in *n*-dodecane solutions observed at different thermal treatments: (a) 50 % solution, (b) 20 % solution. The values of  $T_m$  are represented by  $\circ$  for  $\beta_{POP}$ ,  $\blacksquare$  for  $\beta_C$ ,  $\bullet$  for  $\beta'_{PPO}$ ,  $\blacktriangle$  for  $\beta'_C$  and  $\square$  for  $\gamma_{POP}$ .



20 %溶液は二相の偏晶系から構成された。POP/PPO=50/50 では $\beta_C$ のみが出現し、融点は 20.6 °Cであった。POP 濃度 50 %以上では、 $\beta_C$ と $\beta_{POP}$ が偏晶系を形成した。50 %溶液と同様に、POP 濃度が増加するにつれて、 $\beta_{POP}$ の $T_m$ は上昇し、 $\beta_C$ の $T_m$ は大きく低下した。POP 濃度 50 %以下では、POP 濃度が増加するにつれて $\beta'_{PPO}$ の $T_m$ は 14.7 °Cから 13.6 °Cまでわずかに低下し、 $\beta_C$ の $T_m$ は 19.2 °Cから 20.3 °Cまで上昇した。 $\beta'_{PPO}$ と $\beta_C$ は共晶点を持たず、50 %溶液とは異なる偏晶系を形成した。

Table 4-1 より融液の $\beta_{POP}$ 、 $\beta'_{PPO}$ および $\beta_C$ の $T_m$ は 36.5 °C、35.2 °C、31.2 °Cであり、50 %溶液で $\beta_{POP}$ と $\beta_C$ の $T_m$ は約 8 °C低下、 $\beta'_{PPO}$ の $T_m$ は 13 °C低下した。20 %溶液では $\beta_{POP}$ と $\beta_C$ の $T_m$ は約 11~14 °C低下したが、 $\beta'_{PPO}$ の $T_m$ は約 21 °Cと著しく低下した。融液の相図はPOP濃度 50 %以下ではいずれの比率でも $T_m(\beta'_{PPO}) \gg T_m(\beta_C)$ となり偏晶系を示すが、*n*-ドデカン濃度の増加により $\beta_{POP}$ と $\beta_C$ に対し $\beta'_{PPO}$ の $T_m$ が著しく低下するために相図が異なっていることが分かる。希薄溶液下では、 $\beta'_{PPO}$ は密にパッキングできず融点が降下すると推察される。50 %溶液では $T_m(\beta'_{PPO})$  22.6 °Cと $T_m(\beta_C)$  23.1 °Cが近いために共晶系を形成し、20 %溶液では $T_m(\beta'_{PPO})$  14.7 °Cと $T_m(\beta_C)$  20.6 °Cで $\beta'_{PPO}$ と $\beta_C$ との $T_m$ の差が開くので偏晶系を形成するに至ったと示唆された。

動的な相図では、50 %溶液および 20 %溶液において POP/PPO の MC が $\beta'_C$ で結晶化することが分かった。(Table 4-1, 2) また、いずれも冷却過程もしくは等温保持中に $\beta'_C$ から $\beta_C$ へと転移し、 $\beta_C$ で融解する様子が確認された。(Fig. 4-7, 8) 50 %溶液において、PPO は $\beta'-2_{PPO}$ と $\beta'-3_{PPO}$ の結晶化が認められ、 $\beta'-2_{PPO}$ は加熱過程でより安定な $\beta'-3_{PPO}$ へ転移した。一方、POP は 50 %溶液および 20 %溶液において $\gamma$ 型で結晶化し、加熱過程で $\beta$ 型へ転移した。いずれの条件でも融液で確認された POP、PPO および MC の $\alpha$ 型は確認されなかった。(2)

Table 4-1 より、 $\beta_C$ の $T_m$ は 2 °C/min で冷却し転移したものと等温保持したものとで 50 %溶液では 1.3 °C、20 %溶液では 5.2 °Cの差異が認められた。同様の効果が POP と

PPO でも認められたが、20 %溶液の $\beta_c$ の $T_m$ の差は大きかった。この $T_m$ の違いは等温保持中での $\beta_c$ の結晶密度の増加によるものと推察されたため、XRDの結晶構造を比較し $n$ -ドデカン分子の影響を考察した。XRDから求めた $\beta'_c$ と $\beta_c$ の短面間隔と長面間隔をTable 4-3に示した。短面間隔、長面間隔ともに融液、50 %溶液、20 %溶液でほぼ変わらず、Table 4-1に示すような $n$ -ドデカンへの溶解に起因する構造的な変化はXRDでは認められなかった。この結果から、MCを形成するPOPとPPOのグリセロール基や脂肪酸の間に働く相互作用におよぼす $n$ -ドデカン分子の影響は低いことが推察された。

本研究では、 $n$ -ドデカンの希薄な溶液中において、POPとPPOは融液と同様に2鎖長構造の $\beta$ 型を形成し、POPとPPOの安定多形で確認された3鎖長構造とは異なる構造で安定化していることを明らかとした。これはPOP/OPO二成分系の融液および溶液と同様の傾向であった。POP/OPO、POP/PPOから成るMCの $\beta$ 型の2鎖長構造と、POP、OPO、PPOの最安定形の3鎖長構造のモデル図をFig. 4-11に示す。 $\beta_{POP}$ 、 $\beta_{OPO}$ 、 $\beta'_{PPO}$ はパルミチン酸鎖とオレイン酸鎖が別々のラメラ層に分かれて3鎖長構造をとり、グリセロール基とメチル末端基が近くに位置する形をとっている。これは、グリセロール基とメチル末端基が近いことによる不安定化よりもオレイン酸のシス二重結合位置を同じ並びとした方がエネルギー的により安定となることを示唆している。一方、POPとOPOから成るMCの $\beta_c$ では2鎖長構造を取ることでパルミチン酸鎖とオレイン酸鎖が別々のラメラ層に並列することでパルミチン酸鎖とオレイン酸鎖の間で不飽和結合によって生じる立体障害が最小限に抑えられている。さらに、グリセロール基とメチル末端基が離れて位置することでグリセロール基が安定化するため、POPとOPOが2鎖長構造のMCを形成する駆動力になっていると考えられる。

一方、POP/PPOから成る $\beta_c$ は、1つのラメラ層にパルミチン酸鎖とオレイン酸鎖が共存するため、立体障害により不安定な状態と考えられる。グリセロール基の立体配座(コンフォメーション)はFig. 4-11に示すように、椅子配座(chair conformation)と音叉配

Table 4-3 The values of XRD short spacing and long spacing of  $\beta'_C$  and  $\beta_C$  forms of POP/PPO = 50/50 in 20 % solution, 50 % solution including *n*-dodecane as a solvent, and neat liquid. Unit:nm.

POP/PPO = 50/50	Short-spacing values		Long-spacing values	
	$\beta'_C$	$\beta_C$	$\beta'_C$	$\beta_C$
Neat liquid	0.43 (m), 0.39 (m)	0.46 (s), 0.40 (m), 0.38(w)	4.2 (s)	4.1 (s)
50 % solution	0.43 (m), 0.42 (m), 0.39 (m)	0.46 (s), 0.44 (w), 0.40 (w), 0.38 (w), 0.37 (w)	4.26 (s)	4.28 (s)
20 % solution	0.43 (m), 0.39 (m)	0.46 (s), 0.44 (w), 0.40 (w), 0.38 (w), 0.37 (w)	4.29 (s)	4.28 (s)

s: strong, m: medium, w: weak

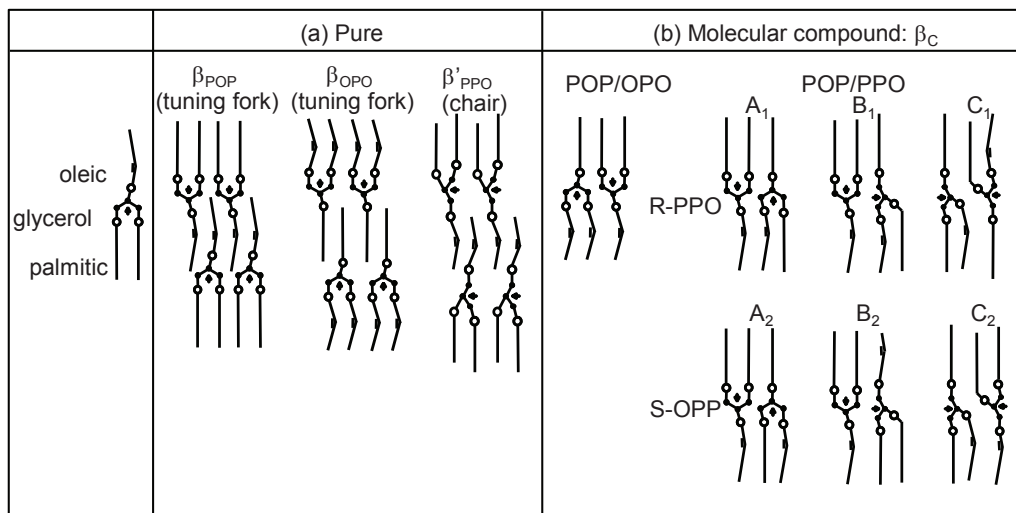


Fig. 4-11 Structure models of stable forms of  $\beta_{POP}$ ,  $\beta_{OPO}$ ,  $\beta'_{PPO}$  and MC ( $\beta_C$ ) of POP/OPO and POP/PPO. Arrows mean *sn*-2 position of glycerol group.

座 (tuning fork) の構造が考えられる。(4) chair conformation どうしの組み合わせ (Fig. 4-11(b) C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>) や tuning fork と chair の組み合わせ (Fig. 4-11(b) B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>) では、隣り合う TAG のグリセロール基どうしのコンフォメーションが不安定かつメチル末端にずれが生じてさらに不安定になると考えられ、現在は Tuning fork どうしの組み合わせ構造 (Fig. 4-11(b) A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>) が有望だと考えられている。(5) 過去の研究で Minato らが行ったフーリエ変換赤外線吸収測定により、グリセロール基のコンフォメーションが POP/OPO の $\beta_c$ は POP  $\beta$ 型に類似、POP/PPO の $\beta_c$ は PPP  $\beta$ 型に類似しており、それぞれ異なるグリセロール基のパッキングで最密構造を形成していることが判明している。(3) また、オレイン酸鎖のコンフォメーションも、POP/OPO の $\beta_c$ では折れ曲がりの強い skew-cis-skew'を取るが、POP/PPO の $\beta_c$ では skew-cis-skew でも skew-cis-skew' でもないコンフォメーションを取り、パルミチン酸の直鎖構造に近い構造を形成しているのではないかと考察されている。(3) したがって、POP/PPO の $\beta_{-2c}$  と POP/OPO の $\beta_{-2c}$ は若干異なる分子構造を形成して安定に存在していることが示唆され、これらの相互作用は溶媒分子の影響を受けず、溶液中における MC の安定性に影響していることが考えられる。

## 第 5 節 結論

本章では、DSC および SR-XRD を用いて *n*-ドデカン溶液中における POP/PPO 二成分の相挙動を明らかとし、POP/PPO=50/50 における MC の形成メカニズムについて考察した。POP と OPO、POP と PPO の間に働く分子間相互作用は溶媒分子の影響を受けず、希薄な条件下でも MC は安定して存在することが判明した。ステアリン酸からなる SOS、OSO、SSO でも同様の結果が得られている。(6-7) POP/OPO、POP/PPO で推察される結晶構造から MC の形成モデルを考察した。(Fig. 4-11) オレイン酸鎖の立体障害の解消のために同種の脂肪酸鎖の同一層内への配置を促すことに加え、パルミチン酸鎖に近い直鎖状の構造をオレイン酸鎖がとることによって脂肪酸鎖間のコンフォメーション

ンが安定化していると考察された。この脂肪酸鎖とグリセロール基のコンフォメーションおよびメチル末端基の安定性が溶媒分子の影響を受けず、MC に特徴的な 2 鎖長構造を形成することが推察された。本研究の成果は、POP と PPO を含むパーム油の分別における混合相挙動の把握に関する考察に重要な知見を与えると考える。

## 参考文献

- (1) Moran, D.P.J., Phase Behavior of Some Palmito-Oleo Triglyceride Systems. *J. App. Chem.* (1963) **13**, 91-100.
- (2) Minato, A., Ueno, S., Smith, K., Amemiya, Y. and Sato, K., Thermodynamic and Kinetic Study on Phase Behavior of Binary Mixtures of POP and PPO Forming Molecular Compound Systems. *J. Phys. Chem.* (1997) **101**, 3498-3505.
- (3) Minato, A., Yano, J., Ueno, S., Smith, K. and Sato, K., FT-IR study on microscopic structures and conformations of POP-PPO and POP-OPO molecular compounds. *Chem. and Phys. of Lip.* (1997) **88**, 63-71.
- (4) Timms, R. E., Physical chemistry in *Confectionery Fats Handbook Properties, Production and Application*, Vol. 14, Chapter 1, The Oily Press, Bridgewater, England, (2003) pp. 9-61.
- (5) Zhang, L., Ueno, S., Miura, S. and Sato, K., Binary Phase Behavior of 1,3-Dipalmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol and 1,2-Dioleoyl-3-palmitoyl-*rac*-glycerol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (2007) **84**, 219-227.
- (6) Koyano, T., Hachiya, I. and Sato, K., Phase Behavior of Mixed Systems of SOS and OSO. *J. Phys. Chem.* (1992) **96**, 10514-10520.
- (7) Takeuchi, M., Ueno, S. and Sato, K., Crystallization kinetics of polymorphic forms of a molecular compound constructed by SOS (1,3-distearoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol) and SSO (1,2-distearoyl-3-oleoyl-*rac*-glycerol). *Food Res. Int.* (2002) **35**, 919-926.

## 第5章 POP/OPO および POP/PPO 分子間化合物の 非等温結晶化に及ぼす乳化剤添加効果

### 第1節 はじめに

これまでは基礎的な相挙動の研究がさかんであった分子間化合物 (MC) であるが、近年は油脂産業における課題の解決に応用できる可能性があるとして注目されている。これまでも長鎖脂肪酸と中鎖脂肪酸から成るトリグリセリドと長鎖脂肪酸のトリグリセリドの分子間化合物を含有する油脂とカカオ脂とを混合したチョコレート油脂でブルームを抑制する技術が知られていた。(1) 第1章で述べた通り、トランス脂肪酸の動脈硬化リスクから硬化油の使用を低減し、さらには健康リスクを低下させるオレイン酸などの不飽和脂肪酸を好んで増やす傾向がある中で、マーガリンやショートニングのような固形状油脂食品においては固体脂の確保が課題となっている。

POP と OPO から成る MC は TAG 単体に対し異なる熱力学的挙動を示し、融液の状態では OPO と比較して融点が約 10 °C 上昇した 32 °C の融点を持ちシャープな融解挙動を示す。(2) また、POP や OPO 単独で最安定多形である  $\beta$  型は 3 鎖長構造であるのに対し、MC は 2 鎖長構造を示す。(1) 第3章の結果から POP と OPO は溶液中でも MC を形成し、OPO に比べて融点が約 9 °C 上昇し、非等温結晶化でただちに 2 鎖長の  $\beta$  型結晶を形成することが明らかとなった。(3) Sibbald らはオレイン酸高含有の市販油に PMF を 1:1 の比率で混合することで、油脂全体の融点、固体脂含量が上昇すると報告している。(4) この理由として、混合油脂中で約 38% を占める POP+POS と、約 30% を占める PPO+OPO+PSO が MC を形成することを述べている。また、Zhang らも完全水素添加のエステル交換大豆油と液状大豆油の混合油中における高融点油脂の挙動を調べ、粒状で安定な結晶が生成する要因として SOS/SSO、POS/PSO、(SOS+POS) / (SSO+PSO) の

MC 形成を述べている。(5) POP と OPO を多く含有した油脂中では MC の熱力学的特性は維持され、トランス酸や飽和脂肪酸を低減しオレイン酸を高含有しても高い融点や固体脂含量を確保できる可能性があり、テンパリング不要のチョコレート用油脂やマーガリン油脂への利用に期待できる。しかし、OPO のようにオレイン酸を高含有すると油脂の結晶化温度が低下するため、製造過程での結晶化不良やエネルギーコストの増大につながる。

一方、POP は産業利用価値の高い成分であり、パーム油から分画したパームステアリンや PMF をマーガリン用油脂やココアバター代替脂 (CBE) として利用している。マーガリンなどの固体脂中で POP は粗大結晶の原因となるため、PPO と MC を形成させて粗大化を防止する技術がある。(6) また、パーム油から PMF を分画するとき、POP と PPO が MC を形成して粗雑な結晶を形成するために、分別工程にて高純度に POP を分画することが困難となっている。逆に、PPO を多く含む油脂では $\beta'$ 型のいびつな結晶が析出し著しく濾過性を悪化させることから、POP を混合し結晶性の良い $\beta$ 型で MC を結晶化させて濾過性を向上させる技術もある。(7) このような MC の産業利用価値から MC 結晶を効率的に生成する、あるいは MC の形成を阻害するなど、用途に応じて望ましいように MC の結晶化を制御することが期待される。

そこで、本研究では乳化剤による MC 結晶化の制御を試みた。製造工程の初期結晶化を想定し、POP/OPO から成る MC、POP/PPO から成る MC に対するショ糖脂肪酸エステル (SE) とモノグリセリン脂肪酸エステル (MG) の結晶調整機能を検証した。具体的には非等温結晶化における MC 結晶化の阻害や融点の変化といった熱力学的な影響、もしくは MC の結晶化促進/抑制効果といった速度依存的な影響を DSC 測定より確認した。さらに、得られた結晶多形、晶癖を XRD 測定と偏光顕微鏡観察にて確認し、乳化剤種、乳化剤濃度、冷却速度、溶媒量から添加効果の要因を考察した。最後に、SE と MG の併用効果を検証した。



## 第 2 節 実験方法

### 5.2.1 試料の調製

POP と OPO を重量比 1:1 でバイアル瓶に秤量し、80 °C で 10 分加熱しながらボルテックスミキサーで攪拌して POP/OPO 融液試料を調製した。この融液に SE である P-170, POS-135, O-170 を 1.0 %(w/w)、MG である MP を 1.0 %(w/w) 添加し、さらに 80 °C で 10 分間加熱しながら混合攪拌して 1.0 %(w/w) 乳化剤添加 POP/OPO 融液試料を調製した。POP と PPO も同様の方法で等量混合し、各乳化剤を 1.0 %(w/w) 添加した POP/PPO 融液試料を調製した。

次いで、POP/OPO 融液試料および POP/PPO 融液試料に *n*-ドデカン を 50 %(w/w) となるよう加えて 50 %(w/w) 溶液試料を調製した。乳化剤は対 TAG に対する添加量である。P-170, POS-135, O-170, MP の 1.0 %(w/w) 添加 50 %(w/w) 溶液試料を調製した。さらに、乳化剤の濃度依存性検証のため、P-170 と MP は 0.5 %, 1.0 %, 5.0 %(w/w) と添加量を振った 50 %(w/w) 溶液試料を調製した。最後に、SE と MG の併用効果検証のため、P-170 0.5 %(w/w) と MP を 0.5 %(w/w) 添加した 50 %(w/w) 溶液試料を調製した。溶液試料は 60 °C に加温しボルテックスミキサーで 5 分間攪拌混合した。以降、%(w/w) は % と記す。

### 5.2.2 測定方法および条件

POP/OPO および POP/PPO から成る MC の結晶化温度 ( $T_c$ ) は DSC により求めた。まず、乳化剤無添加と 1.0 % 添加の融液試料並びに 50 % 溶液試料の冷却過程における  $T_c$  を測定し、乳化剤種と冷却速度の影響を確認した。

融液試料は 80 °C、50 % 溶液試料は 60 °C でそれぞれ加温して攪拌混合した後、5mg をアルミセルに採取して密封した。標準試料には  $\alpha$ -アルミナ 9mg を詰めたアルミセルを使用した。

DSC の測定条件を次に述べる。融液試料は 80 °C で 10 分間等温保持して -10 °C まで

冷却したのち 50 °Cまで 2 °C/min で昇温した。50 %溶液試料は 60 °Cで 10 分間等温保持して-20 °Cまで冷却したのち、50 °Cまで 2 °C/min で昇温した。冷却速度は POP/OPO 試料で 0.5 °C/min と 2 °C/min、POP/PPO 試料で 0.1 °C/min, 0.5 °C/min, 2 °C/min である。本章では DSC 冷却曲線の発熱ピークのオンセット温度を結晶化温度 ( $T_c$ )、DSC 加熱曲線の吸熱ピークのオンセット温度を融点 ( $T_m$ ) と定義した。試料は 2 回以上繰り返し測定した。 $T_c$  および  $T_m$  の標準偏差は  $\pm 0.1 \sim 1.0$  (°C) であったため、無添加に対し 2 °C 以上の温度変化が認められたもので添加効果ありと判断した。

得られた結晶の多形は X 線回折測定 (XRD) で確認した。融液試料は 80 °C、50 % 溶液試料は 60 °Cに加熱して専用のアルミセルに入れて冷却し結晶化させた。冷却速度は DSC と同様である。結晶析出後 5 °Cで等温保持しながら X 線を照射し測定した。MC の結晶化の様子と得られた結晶の晶癖を偏光顕微鏡で観察した。試料をスライドグラスで挟み周囲を透明の速乾性樹脂で封じた後、融液試料は 80 °C、50 %溶液試料は 60 °Cまで加熱し、0.1 °C/min, 0.5 °C/min, 2 °C/min で冷却した。融液試料は 0 °C、50 % 溶液試料は -10 °Cで結晶サイズと晶癖を観察した。

## 第 3 節 結果

### 5. 3. 1 異なる乳化剤種、冷却速度における POP/OPO から成る分子間化合物の結晶化促進/抑制効果

Fig. 5-1 に無添加、乳化剤 1.0 %添加した POP/OPO 融液試料および 50 %溶液試料の DSC 冷却曲線を示す。いずれも MC の $\beta$ 型 ( $\beta_c$ ) の結晶化を示す 1 つの発熱ピークが確認された。得られた結晶の多形は後述する XRD 結果と合わせて同定した。Table 5-1 に結晶化温度 ( $T_c$ , °C) を示す。0.5 °C/min で冷却した融液を比較すると、無添加では  $T_c$  が 11.9 °Cであるが、P-170、POS-135、O-170 の添加で  $T_c$  が低下し、それぞれ 7.3 °C、3.5 °C、9.0 °Cとなった。一方、MP 添加では 20.4 °Cとなり  $T_c$  が上昇した。 $T_c$  に顕著な

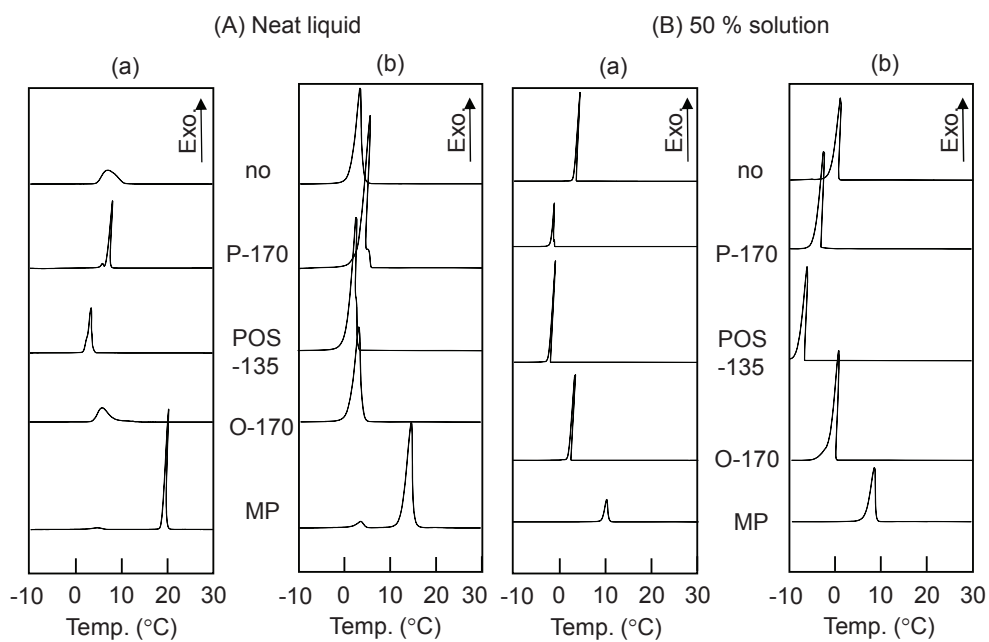


Fig. 5-1 DSC cooling thermograms of MC(POP/OPO) mixtures added 1 % different types of emulsifiers in (A) neat liquid and (B) 50 % solution with cooling rate of (a) 0.5 °C /min and (b) 2 °C /min.

Table 5-1 Crystallization temperature ( $T_c$ , °C) and melting temperature ( $T_m$ , °C) of MC of POP/OPO observed by DSC measurements.

Cooling rate (°C/min)	Neat liquid		50 % solution		Neat liquid		50 % solution	
	0.5	2	0.5	2	0.5	2	0.5	2
	$T_c$	$T_c$	$T_c$	$T_c$	$T_m$	$T_m$	$T_m$	$T_m$
No additives	11.9	3.8	3.0	0.7	28.5	28.5	16.1	13.7
P-170 1 %	7.3	5.5	-1.2	-3.3	26.9	27.2	11.7	12.9
POS-135 1 %	3.5	2.3	-1.6	-6.9	27.3	27.6	11.4	14.3
O-170 1 %	9.0	3.7	2.7	0.2	29.0	28.5	12.8	12.8
MP 1%	20.4	15.0	10.7	8.7	28.2	28.2	11.7	12.5

変化が認められた P-170 と MP 添加では発熱ピークがシャープであったが、O-170 添加では無添加と同様にブロードなピークを示した。2 °C/min で冷却した POP/OPO 融液は、無添加の  $T_c$  が 3.8 °C に対し、P-170、POS-135、O-170 添加で 5.5 °C、2.3 °C、3.7 °C と  $T_c$  は変わらなかったが、MP 添加は 15.0 °C で  $T_c$  が上昇した。50 % 溶液では、冷却速度 0.5 °C/min および 2 °C/min で P-170 と POS-135 添加で  $T_c$  が低下、MP 添加で  $T_c$  が上昇した。O-170 添加では  $T_c$  は変化なかった。

以上の結果をまとめると、飽和脂肪酸を含む SE は結晶化を抑制し、MP は結晶化を促進した。特に、飽和脂肪酸型の P-170 より、飽和-不飽和脂肪酸混酸型の POS-135 の方が高い抑制効果が得られた。不飽和脂肪酸型の O-170 は顕著な抑制効果は認められなかった。MP は冷却条件や溶媒量に影響されずに結晶化促進効果を示した。P-170 や POS-135 は冷却速度が遅い方が顕著に抑制効果を示した。さらに溶液試料では 0.5 °C/min および 2 °C/min 両方の冷却速度で SE の抑制効果があり、早い冷却速度でも添加効果が認められた。融液であるバルク状態よりも溶媒量の多い液油からの方が SE の抑制効果が得られやすいことが示唆された。

Fig. 5-2 に 0.5 °C/min で冷却した乳化剤 1.0 % 添加 POP/OPO 試料の DSC 加熱曲線を示す。昇温速度は 2 °C/min である。いずれも  $\beta_c$  の融解を示す 1 つの吸熱ピークが確認された。50 % 溶液試料は *n*-ドデカンへの溶解温度と TAG 自身の融解が合わさっている。Table 5-1 に融点 ( $T_m$ , °C) を示す。50 % 溶液試料の 0.5 °C/min で無添加と乳化剤添加で約 4 °C の  $T_m$  の差が認められたが、DSC 加熱曲線は融解挙動に大きな変化は認められなかった。その他の融液試料および 50 % 溶液試料共に、乳化剤の添加により  $T_m$  の大きな変化は認められなかった。したがって、乳化剤は TAG 自身の融点といった熱力学的な物性には影響を及ぼさず、核形成や結晶成長などの速度論的な影響を与えることが示唆される。

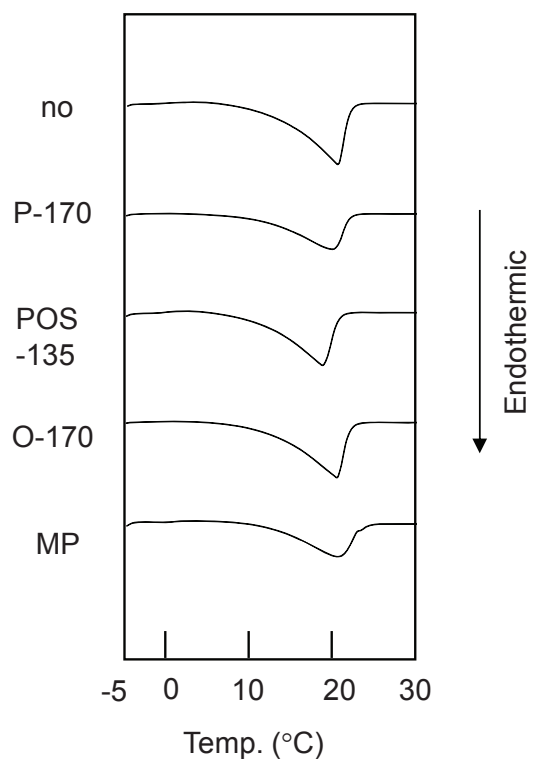


Fig. 5-2 DSC heating thermograms at the rate of 2 °C /min for MC(POP/OPO) mixtures added 1 % different types of emulsifiers in 50 % solution after crystallization at cooling rate of 0.5 °C /min.

### 5.3.2 異なる乳化剤種、冷却速度における POP/PPO から成る分子間化合物の結晶化促進/抑制効果

無添加および乳化剤 1.0 %を添加した POP/PPO の融液試料および 50 %溶液試料の DSC 冷却曲線を Fig. 5-3 に、 $T_c$ を Table 5-2 に示す。2 °C/min で冷却した融液試料は、いずれの乳化剤でも添加効果が得られなかった。冷却速度 0.5 °C/min の MP 添加で  $T_c$  が 7.5 °C 上昇し、SE では添加効果は認められなかった。さらに遅い冷却速度である 0.1 °C/min で冷却した融液試料を比較すると、無添加ではブロードな発熱ピークを示したが、SE の添加で DSC の発熱ピークがシャープになる傾向が認められた。特に、P-170 は顕著にシャープな形状を示した。無添加では緩やかに結晶化が進行したが、乳化剤添加により、急激な結晶化が発生したと推察される。MP 添加では無添加と同様にブロードな発熱ピークであった。無添加の  $T_c$  が 19.6 °C に対し、P-170、POS-135、O-170 の添加でそれぞれ 14.0 °C、13.9 °C、19.8 °C となり、P-170、POS-135 添加で  $T_c$  が低下した。MP 添加では 23.3 °C となり  $T_c$  が上昇した。

50 %溶液試料では、冷却速度 0.5 °C/min で P-170 と POS-135 の添加で  $T_c$  が低下し、MP 添加で  $T_c$  が上昇した。無添加ではシャープな発熱ピークを示すが、P-170 添加でブロードな形状を示した。2 °C/min で冷却した場合は、MP 添加でシャープな発熱ピークを示し  $T_c$  が上昇したが、SE 添加では  $T_c$  の変化は認められなかった。

以上をまとめると、POP/PPO から成る MC は、飽和型、混酸型の SE である P-170 と POS-135 の添加で結晶化抑制効果が、MP の添加で結晶化促進効果が認められた。不飽和型の O-170 は添加効果が認められなかった。SE、MP 共に融液より溶液の方が広い冷却速度範囲で効果が認められた。また、冷却速度が遅くなるにつれて顕著に添加効果が得られた。POP/OPO の MC に比べ、POP/PPO の MC は融液試料でより遅い冷却速度でないと顕著な効果が得られなかった。

0.1 °C/min で冷却した後に 2 °C/min で加熱したときの乳化剤 1.0 %添加 POP/PPO 融

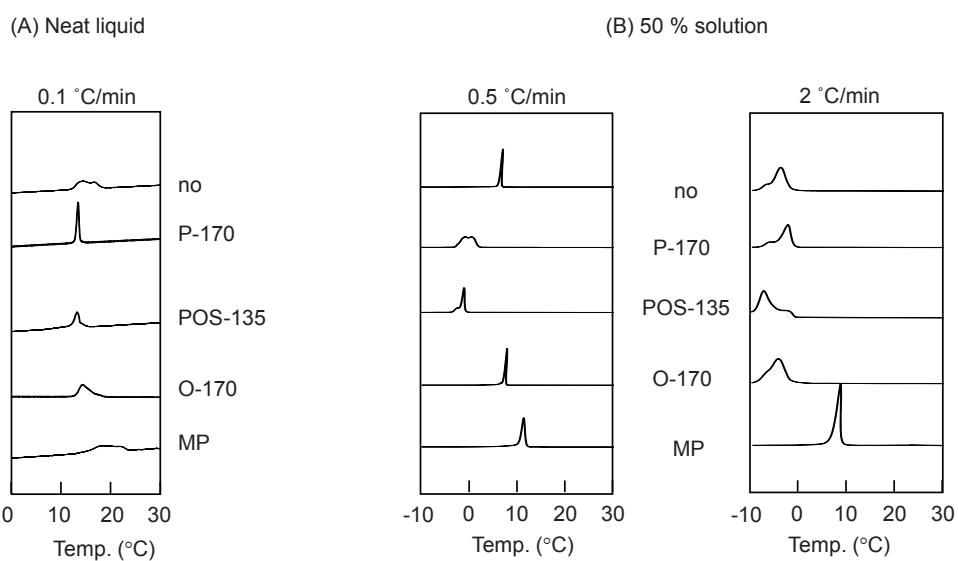


Fig. 5-3 DSC cooling thermograms of MC(POP/PPO) mixtures added 1 % different types of emulsifiers in (A) neat liquid and (B) 50 % solution at different cooling rate.



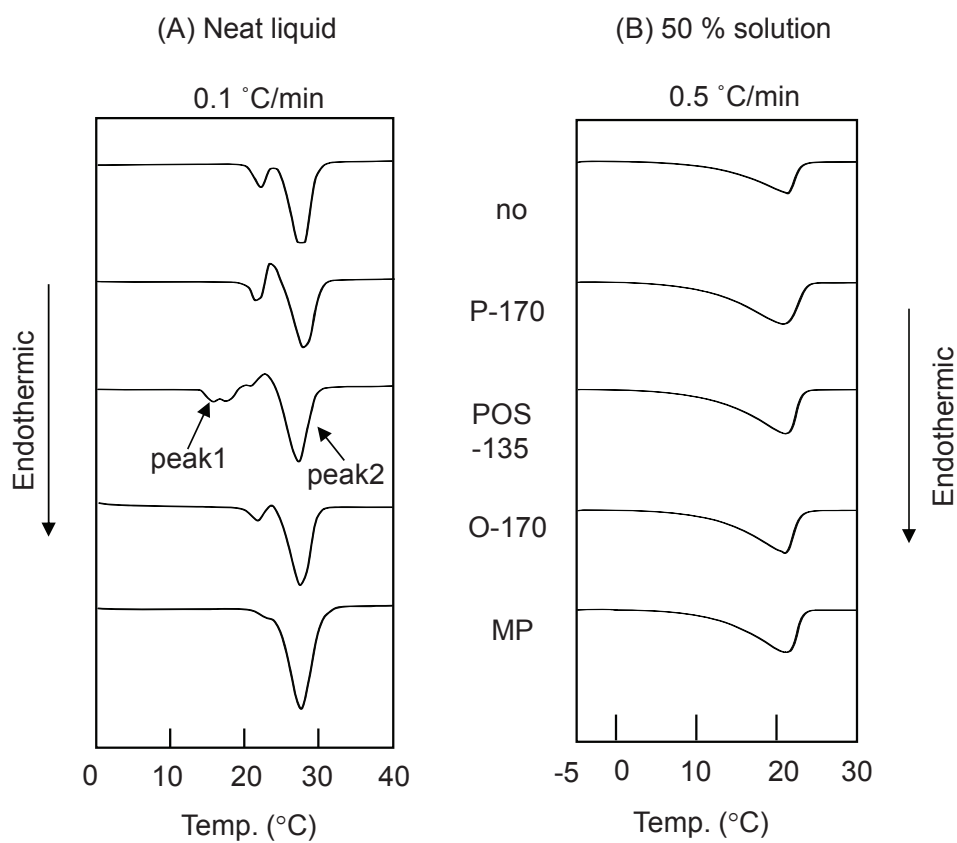


Fig. 5-4 DSC heating thermograms at the rate of 2 °C/min of MC(POP/PPO) mixtures added 1 % different types of emulsifiers in (A) neat liquid and (B) 50 % solution after crystallization at cooling rate of 0.1 °C /min and 0.5 °C /min.

Table 5-2 Crystallization temperature ( $T_c$ , °C) and melting temperature ( $T_m$ , °C) of MC of POP/PPO observed by DSC.

Cooling rate (°C/min)	Neat liquid			50 % solution	
	0.1	0.5	2	0.5	2
	$T_c$	$T_c$	$T_c$	$T_c$	$T_c$
No additives	19.6	13.6	13.2	7.2	-1.7
P-170 1 %	14.0	13.6	13.5	2.2	-1.6
POS-135 1 %	13.9	13.8	13.6	-0.8	-0.6
O-170 1 %	19.8	13.3	12.5	7.7	-2.1
MP 1%	23.3	21.1	13.8	11.8	8.3

Cooling rate (°C/min)	Neat liquid						50 % solution	
	0.1		0.5		2		0.5	2
	$T_m$ peak1	$T_m$ peak2	$T_m$ peak1	$T_m$ peak2	$T_m$ peak1	$T_m$ peak2	$T_m$	$T_m$
No additives	-	25.5	14.7	25.7	14.2	26.0	13.6	11.7
P-170 1 %	-	25.7	14.5	25.2	14.8	25.7	11.8	11.7
POS-135 1 %	15.1	25.4	14.7	25.7	14.5	25.7	12.2	12.3
O-170 1 %	-	25.2	14.5	25.7	14.1	25.8	11.2	12.1
MP 1%	-	24.4	-	24.9	14.5	25.6	12.3	12.7

液試料の DSC 加熱曲線を Fig. 5-4(A)に示す。いずれの試料でも 26°C付近に吸熱ピークが確認された。POS-135 添加では他の乳化剤を添加した場合に比べて融解挙動が異なり、15 °C付近に吸熱ピークを示した。15°C付近にみられる吸熱ピークをピーク 1 とし、26 °C付近にみられる吸熱ピークをピーク 2 とし、Fig. 5-4(A)中に示した。Table 5-2 に  $T_m$  を示す。ピーク 1, 2 は POP/PPO の MC の  $\alpha$ 型と  $\beta$ '型の  $T_m$  に近い値であり、後述の XRD 結果より POS-135 添加では冷却過程で結晶化した MC の多形が異なることが推察される。ピーク 2 の直前に小さな吸熱ピークも確認されるが、多形は不明である。融解挙動の変化は認められたが、得られた  $T_m$  に変化はなかった。POS-135 添加のピーク 1 の  $T_m$  は 0.5 °C/min で冷却したときのピーク 1 の  $T_m$  と同等の値であった。続いて 0.5 °C/min で冷却した後に 2 °C/min で加熱したときの乳化剤 1.0 %添加 POP/PPO の 50 %溶液試料の DSC 加熱曲線を Fig. 5-4(B)に示す。いずれも 1 つの吸熱ピークを示し、乳化剤添加により融解挙動および  $T_m$  に変化は認められなかった。

### 5.3.3 乳化剤添加効果の濃度依存性

P-170 および MP の添加濃度を变化させたときの 50 %溶液試料を冷却速度 0.5 °C/min および 2 °C/min で冷却しながら、DSC 測定を実施した。DSC より求めた  $T_c$  を Fig. 5-5 に示す。POP/OPO の MC は 0.5 °C/min および 2 °C/min 共に、乳化剤添加濃度 1.0 %までは添加濃度に比例して P-170 添加では  $T_c$  が低下し、MP 添加では  $T_c$  が上昇した。5.0 % 添加ではさらなる効果は得られなかったが 1.0 %と同等の効果が得られた。

POP/OPO と同様に、POP/PPO の 50 %溶液試料を 0.5 °C/min で冷却した場合は P-170 添加で抑制効果が、MP 添加で促進効果が認められた。P-170 は濃度の上昇と共に効果は増大し、MP は 0.05 %では顕著な効果が得られなかったものの 1.0 %、5.0 %で  $T_c$  が上昇した。冷却速度 2 °C/min の MP 添加は 1.0 %、5.0 %添加で  $T_c$  が上昇し促進効果が認められた一方、P-170 添加ではいずれの濃度でも添加効果は得られなかった。POP/OPO、

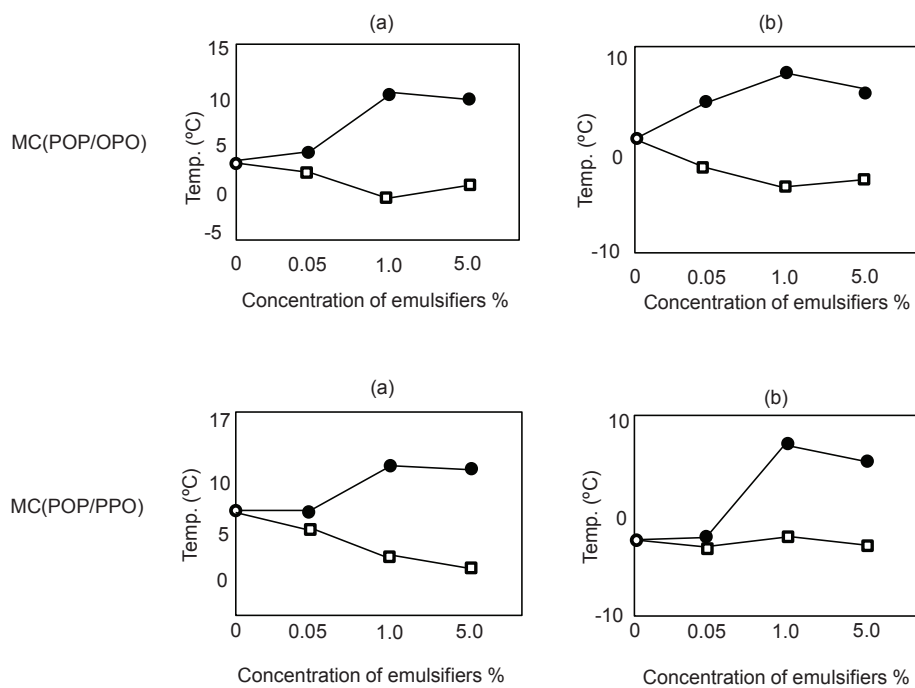


Fig. 5-5  $T_c$  of MC mixtures with different concentration of P-170 and MP in 50 % solution cooling by (a) 0.5 °C/min and (b) 2 °C/min. The values of  $T_c$  are represented by ○ for no additives, □ for P-170 and ● for MP.

POP/PPO 共に乳化剤濃度により抑制/促進効果に変化することは認められなかった。

#### 5.3.4 分子間化合物結晶の多形

異なる乳化剤添加、冷却速度によって得られた MC 結晶の多形を確認するために XRD 測定を実施した。POP/OPO 融液試料および 50 %溶液試料を 0.5 °C/min で冷却したときの XRD 測定結果を Fig. 5-6 に示した。POP/OPO 融液の無添加、乳化剤添加いずれの試料においても MC の $\beta$ 型を示す回折ピークが確認された。融液では SAXD で 2 鎖長の (003) 面を示す 1.4 nm のピークが、WAXD では副格子構造 T//型を示す 0.46 nm、0.39 nm の回折ピークが確認された。POP、OPO 単体の $\beta$ 型は 3 鎖長構造であるが、MC の $\beta$ 型を形成すると 2 鎖長構造を取る。(2) 50 %溶液でも、無添加、乳化剤添加共に SAXD に 1.4 nm、WAXD に 0.46 nm、0.38 nm のピークが確認され、2 鎖長の $\beta$ 型結晶であると確認された。融液試料および 50 %溶液試料を 2 °C/min で冷却した場合も MC の $\beta$ 型を示す SAXD 1.4 nm、WAXD 0.46 nm、0.38 nm の回折ピークが認められた。

POP/PPO の融液試料を 0.1 °C/min で冷却したときの XRD 測定結果を Fig. 5-7(A)に示した。POP/PPO 融液の無添加、P-170、MP 添加で、2 鎖長および  $O_{\perp}$ 型副格子を示す 1.4 nm(003 面)、0.42 nm、0.39 nm の回折ピークが確認され、 $\beta'$ 型の MC 結晶であった。一方、POS-135 添加では 2 鎖長および H 型副格子を示す 1.5 nm(003 面)、0.43 nm、0.42 nm の回折ピークを示し、無添加に対し不安定な $\alpha$ 型で MC が結晶化したことが判明した。図は示していないが、0.5 °C/min で融液試料を冷却した場合、無添加は 4.5 nm(001 面)、1.5 nm (003 面)、0.43nm、0.42nm の 2 鎖長の $\alpha$ 型を示す回折ピークを示した。P-170、POS-135 添加も同様の $\alpha$ 型の回折ピークであったが、MP 添加は 4.5 nm(001 面)、1.5 nm (003 面)、0.43 nm、0.39 nm の 2 鎖長の $\beta'$ 型を示す回折ピークが認められた。図は未掲載だが、2 °C/min で冷却した場合はいずれも $\alpha$ 型の回折ピークであった。50 %溶液試料を 0.5 °C/min で冷却したときの XRD 結果を Fig. 5-7(B)に示す。冷却速度 0.5 °C/min でいずれの試料

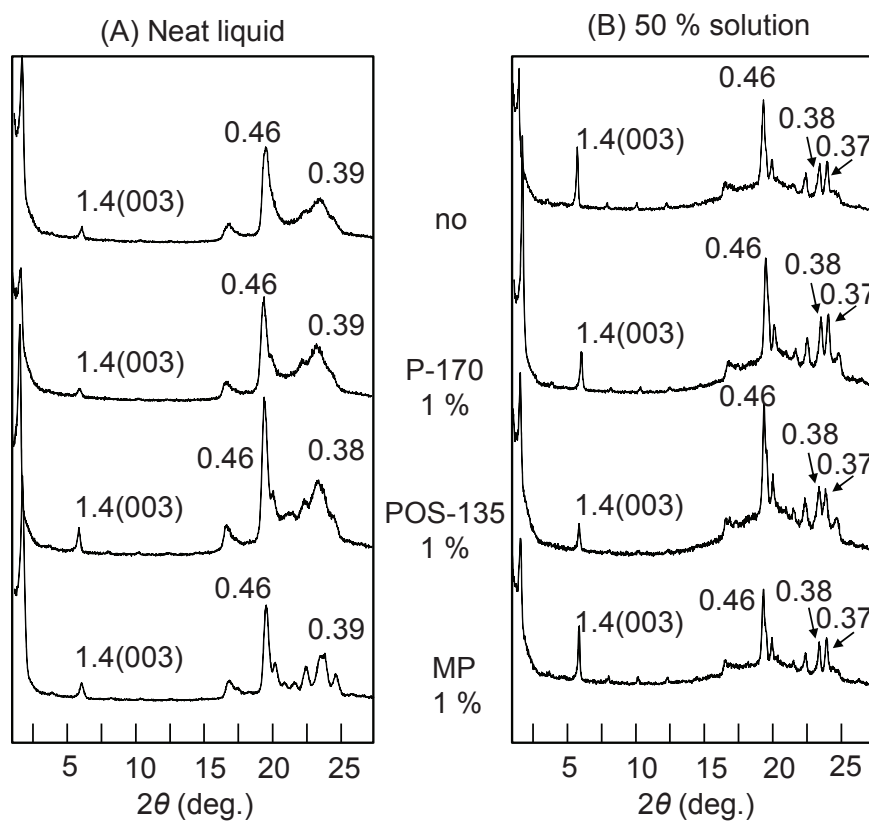


Fig. 5-6 XRD patterns of MC(POP/OPO) crystals in (A) neat liquid and (B) 50 % solution at the cooling rate of 0.5 °C/min, measured at 5 °C. Unit : nm.

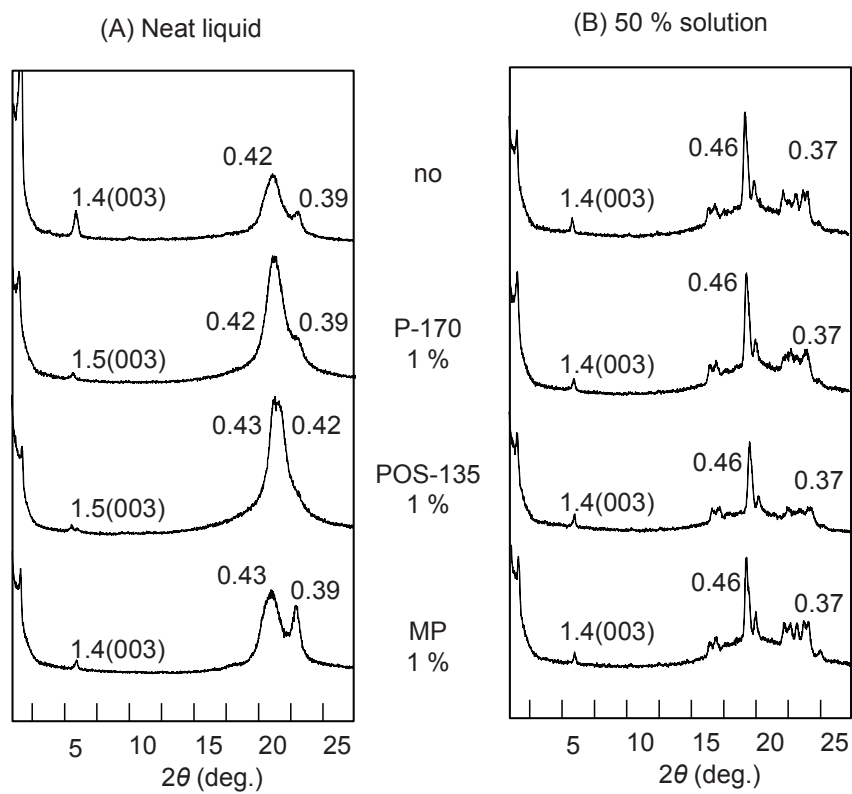


Fig. 5-7 XRD patterns of MC(POP/PPO) crystals in (A) neat liquid at the cooling rate of 0.1 °C/min and (B) 50 % solution at the cooling rate of 0.5 °C/min, measured at 5 °C. Unit : nm.

も MC の $\beta$ 型を示す 1.4 nm(003 面), 0.46 nm, 0.37 nm の回折ピークが確認された。図は示していないが、2 °C/min で冷却した場合も同様に MC の $\beta$ 型を形成した。

以上の結果より、乳化剤の添加により MC の形成は阻害されないことが判明した。また、乳化剤を添加した POP/OPO 試料と POP/PPO の 50 %溶液試料は非等温結晶化にて安定な $\beta$ 型結晶が得られることが明らかとなった。

### 5.3.5 分子間化合物結晶の晶癖

乳化剤添加による MC の結晶化挙動の変化が DSC により認められたため、得られた MC 結晶の晶癖を偏光顕微鏡で観察した。50 %溶液試料を 0.5 °C/min で冷却し得られた POP/OPO の MC 結晶を -10 °Cにて観察した様子を Fig. 5-8 に示した。乳化剤無添加では直径約 110~230  $\mu\text{m}$  の大きな球晶が認められた。P-170 添加および POS-135 添加では 10  $\mu\text{m}$  以下の均一な微細結晶となり、SE の添加により MC 結晶が微細化する傾向が得られた。MP 添加では長さ約 130~220  $\mu\text{m}$  の針状結晶の集合体を観察した。2 °C/min で冷却した場合（データ未添付）も、無添加では約 30~100  $\mu\text{m}$  の球晶が得られたのに対し、P-170、POS-135 添加では 10~40  $\mu\text{m}$  の均一で微細な結晶、MP 添加では長さ約 40~160  $\mu\text{m}$  の針状結晶の集合体を観察した。融液試料を 0.5 °C/min で冷却した場合（データ未添付）にも無添加では約 30~200  $\mu\text{m}$  の球晶が成長したが、P-170 添加、POS-135 添加では均一な微細結晶を形成した。一方、融液への MP 添加では、溶液とは異なり不均一な凝集体を形成した。

2 °C/min で冷却した POP/PPO の 50 %溶液試料を -10 °Cにて観察した結果を Fig. 5-9 に示した。乳化剤無添加では直径約 50~160  $\mu\text{m}$  のもやっとした MC の球晶が認められた。P-170 添加および POS-135 添加では 10  $\mu\text{m}$  以下の均一な微細結晶、MP 添加では直径約 30~60  $\mu\text{m}$  の毬栗状の球晶を観察した。0.5 °C/min で冷却した場合（データ未添付）も、P-170、POS-135 の添加で結晶化微細化、MP 添加で針状化する傾向が確認された。



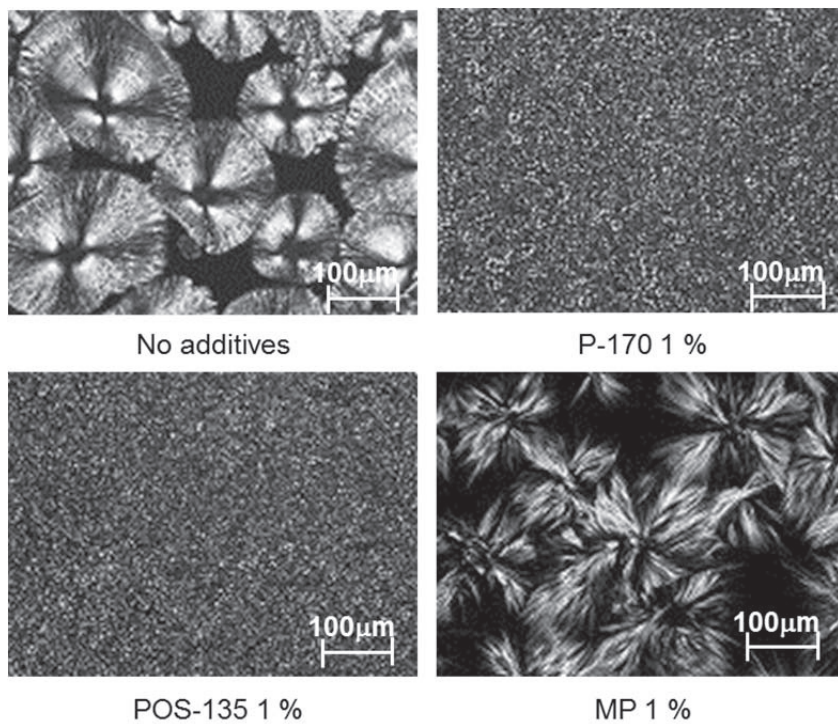


Fig. 5-8 Morphology of MC(POP/OPO) crystals in 50 % solution at the cooling rate of 0.5 °C/min, obtained at -10 °C.

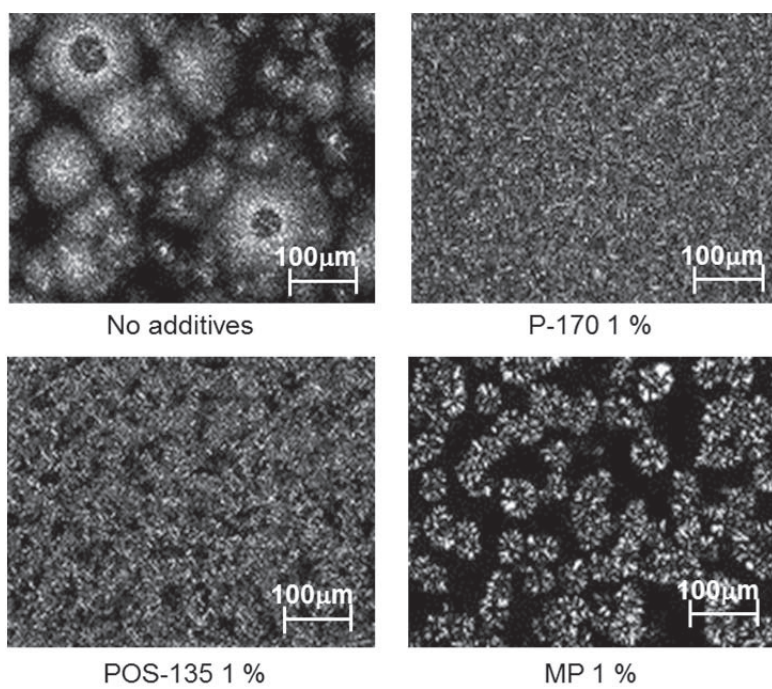


Fig. 5-9 Morphology of MC(POP/PPO) crystals in 50 % solution at the cooling rate of 2 °C/min, obtained at -10 °C.

以上の結果から、添加する乳化剤の種類により得られる MC 結晶は大きさと晶癖が異なると判明した。SE 添加ではいずれの条件でも結晶が均一に微細化した。一方、MP 添加では針状化や凝集する傾向が観察された。

### 5.3.6 乳化剤の併用による添加効果

P-170 と MP を 0.5 % ずつ合計 1 % 添加した POP/OPO 分子間化合物の 50 % 溶液試料で、P-170 と MP の併用効果を検証した。2 °C/min で冷却したときの DSC 冷却曲線を Fig. 5-10(a) に示した。Fig. 5-1 より、無添加での  $T_c$  は 0.7 °C、P-170 および MP 単体での添加では  $T_c$  がそれぞれ -3.3 °C と 8.7 °C であった。これに対し、P-170 と MP の併用では  $T_c$  が 7.2 °C となり MP 単体よりやや低いものの、無添加と比較し MC の  $T_c$  が 6.5 °C 上昇することが確認された。続いて、POP/OPO 分子間化合物の 50 % 溶液試料の偏光顕微鏡観察結果を Fig. 5-10(b) に示した。2 °C/min で冷却し、-10 °C で観察した。無添加では直径約 30~100  $\mu\text{m}$  の球晶を形成するのにに対し、P-170+MP の併用により長さ 20  $\mu\text{m}$  以下の微細な結晶が得られた。Fig. 5-8 より単体の添加では、P-170 では 10  $\mu\text{m}$  以下の微細結晶、MP では約 40~160  $\mu\text{m}$  の針状結晶の集合した球晶であったため、P-170 の影響により微細化したと推察される。同様の実験を冷却速度 0.5 °C/min の POP/OPO の 50 % 溶液試料、および冷却速度 0.5 °C/min と 2 °C/min の POP/PPO の 50 % 溶液試料で実施し、 $T_c$  と得られた MC 結晶の大きさと晶癖を Table 5-3 に示した。いずれも無添加と比較し  $T_c$  が上昇し、結晶化を促進した。0.5 °C/min の POP/OPO 試料では直径 30~100  $\mu\text{m}$  の針状結晶の集合体であったが、結晶 1 つ 1 つは長さ 10  $\mu\text{m}$  以下の微細な結晶であった。POP/PPO 試料は 10  $\mu\text{m}$  以下の微細結晶が得られた。

以上の結果より、P-170 と MP の併用により、SE の持つ結晶微細化効果と MP の持つ結晶化促進効果が同時に得られるため、オレイン酸を高含有しながらも高い温度で結晶化でき、良好なテクスチャーを示す微細な MC 結晶を得られることが明らかとなった。

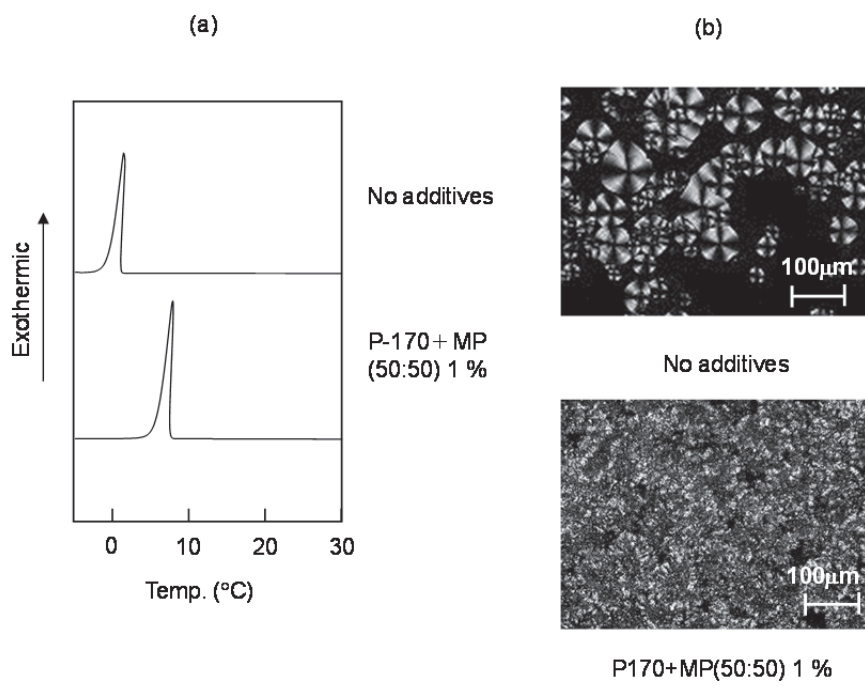


Fig. 5-10 (a) DSC cooling thermograms and (b) morphology of MC(POP/OPO) added P-170+MP in 50 % solution at the cooling rate of 2 °C/min. Figures (b) were obtained at -10 °C

Table 5-3 Crystallization temperature ( $T_c$ , °C), crystal size and morphology of MC added P-170+MP in 50 % solution at the cooling rate of 0.5 °C/min and 2 °C/min.

	Cooling rate (°C/min)	MC of POP/OPO		MC of POP/PPO	
		No additives	P-170+MP 1 % (50:50)	No additives	P-170+MP 1 % (50:50)
$T_c$		3.0	10.2	7.2	9.5
Sizes	0.5	110-230 $\mu\text{m}$	30-100 $\mu\text{m}$	70-170 $\mu\text{m}$	< 10 $\mu\text{m}$
Morphology		Spherulites	Needle-like	Spherulites	Minimized
$T_c$		0.7	7.2	-1.7	6.0
Sizes	2	30-100 $\mu\text{m}$	< 20 $\mu\text{m}$	50-160 $\mu\text{m}$	< 10 $\mu\text{m}$
Morphology		Spherulites	Minimized	Spherulites	Minimized

$T_c$  measured by DSC.

Crystal size and morphology measured at -10 °C by Polarized Optical Microscopy.

## 第4節 考察

乳化剤の添加により MC の形成は阻害されず、融点や溶解度といった熱力学的な特性ではなく、速度依存的な特性である結晶化に影響を及ぼすことが判明した。結晶化は核形成と結晶成長から成るため、DSC の結果はそれらの影響を複合した形であるが、結晶化温度の比較から核形成速度におよぼす乳化剤の効果を考察することは可能である。本節では、MC 結晶化とりわけ核形成に対する乳化剤の親水基と脂肪酸組成、添加濃度、冷却速度、油脂組成（溶媒量）の影響について述べ、各乳化剤の添加メカニズムを考察する。

融液、50 %溶液における POP/OPO もしくは POP/PPO の MC の結晶化温度を Fig. 5-11 に示し、MC の非等温結晶化におよぼす乳化剤添加効果を Table 5-4 にまとめた。POP/OPO では融液、50 %溶液で MC の結晶化温度が P-170 添加で 4 °C 低下、POS-135 添加で 4~8 °C 低下、MP 添加で 7~11 °C 上昇した。POP/PPO も同様に、P-170 添加で 5~6 °C 低下、POS-135 添加で 6~8 °C 低下、MP 添加で 4~8 °C 上昇した。一般的に、乳化剤が種結晶となり不均一核形成が起きて促進する場合と、溶解分散した乳化剤が TAG の核形成を乱して抑制する場合がある。長鎖飽和脂肪酸のパルミチン酸鎖を持つ P-170 と MP は、MC よりも融点が高いため非等温結晶化において種結晶となり得る。DSC の冷却曲線 (Fig. 5-1, 3) を拡大すると、P-170、MP を添加した融液、50 %溶液共に 15~30 °C 付近、20~25 °C 付近にそれぞれ P-170、MP の結晶化と思われる小さな発熱ピークが確認された。これらは乳化剤単独での結晶化温度と合致するため、MC が結晶化する前に P-170 と MP は結晶化していることが分かる。

Fig. 5-12 に核形成におよぼす SE と MP の挙動モデルを示す。効果の認められた SE は抑制に、MP は促進に働き、親水基の違いが核形成におよぼす影響が異なることが推察された。すなわち、MP の親水基はグリセロールであり、TAG とのグリセロール基のパッキングが安定しやすく MP 結晶が種結晶となって不均一核形成が発生し結晶化が

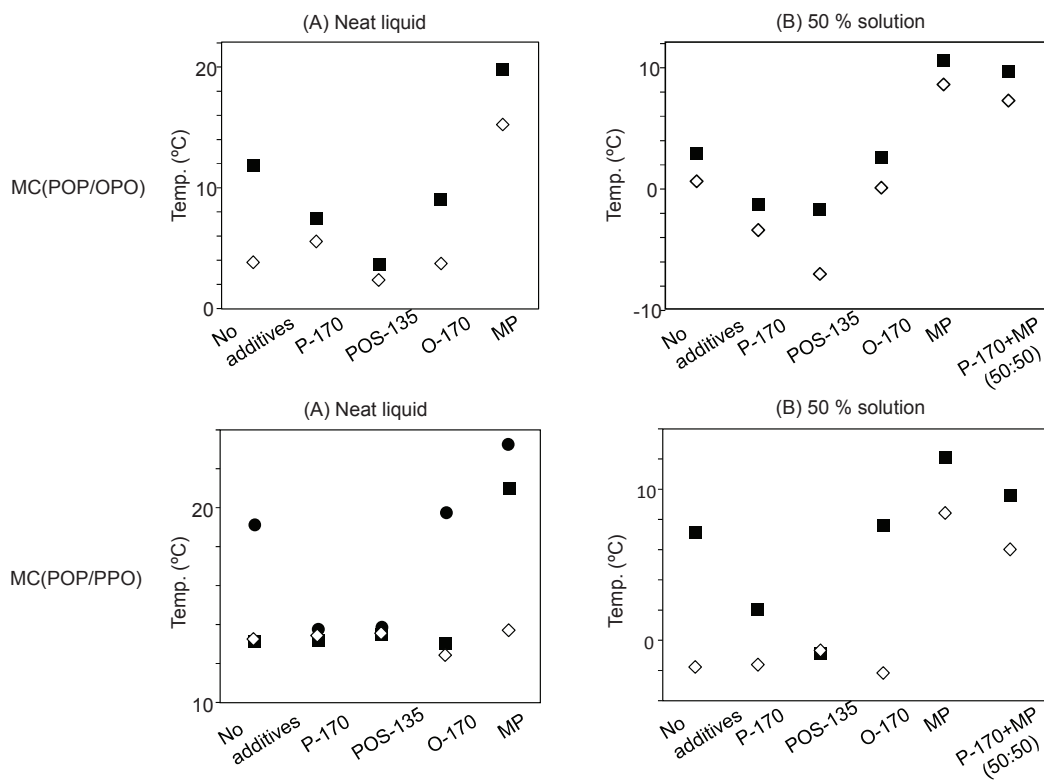


Fig. 5-11  $T_c$  of MC mixtures with 1 % of emulsifiers in (A) neat liquid and (B) 50 % solution obtained by DSC.

The values of  $T_c$  are represented by ● for cooling rate of 0.1 °C/min, ■ for cooling rate of 0.5°C/min and ◇ for cooling rate of 2 °C/min.

Table 5-4 Effects of emulsifiers on the non-thermal crystallization of MC of (a) POP/OPO and (b) POP/PPO observed by DSC.

(a) POP/OPO

Cooling rate	Neat liquid		50 % solution	
	0.5 °C/min	2 °C/min	0.5 °C/min	2 °C/min
P-170 1 %	Retard	- <sup>a</sup>	Retard	Retard
POS-135 1 %	Retard	-	Retard	Retard
O-170 1 %	Retard	-	-	-
MP 1 %	Promote	Promote	Promote	Promote

<sup>a</sup> Hyphen means no effective.

(b) POP/PPO

Cooling rate	Neat liquid			50 % solution	
	0.1 °C/min	0.5 °C/min	2 °C/min	0.5 °C/min	2 °C/min
P-170 1 %	Retard	-	- <sup>a</sup>	Retard	-
POS-135 1 %	Retard	-	-	Retard	-
O-170 1 %	-	-	-	-	-
MP 1 %	Promote	Promote	-	Promote	Promote

<sup>a</sup> Hyphen means no effective.



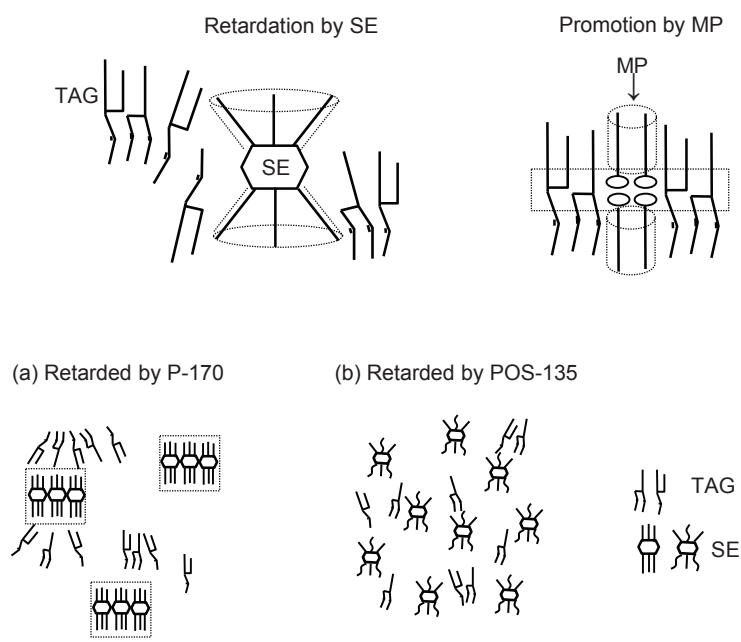


Fig. 5-12 Molecular models of emulsifier behavior effects on nucleation of MC crystals.

促進されたと推察される。一方、SE の親水基はシヨ糖であり、グリセロールに対し分子量が大きく親水性も高い。加えて、低 HLB 値の SE はエステル化度も高く脂肪酸鎖部分の立体的な構造も大きいため、シヨ糖とグリセロールのパッキングや脂肪酸鎖どうしの相互作用が不安定となりやすい。POS-135 は分散した SE 分子が MC 結晶核のパッキングを乱す方向に働き抑制に作用し、P-170 は固体でありながらも種結晶とならず抑制に作用したと推察される。(Fig. 5-12 (a, b)) したがって、乳化剤の親油性や融点に加えて、乳化剤の親水基や脂肪酸鎖も含めた立体的な分子構造が核形成に影響を及ぼしていると推察される。

SE 間で構成脂肪酸種の違いを比較すると、POS-135 が最も抑制効果が高く、次いで P-170 で効果があり、一部の条件で抑制効果が認められたものの O-170 は顕著な効果が認められなかった。TAG と同様の脂肪酸構成である乳化剤は脂肪酸鎖どうしの相互作用により効果が発揮されやすいことが過去の検討より判明している。(8-10) POS-135 は TAG 間でパルミチン酸鎖とオレイン酸鎖どうしが強く相互作用したこと、かつ分散状態であったため、最も効果が高かったと考えられる。P-170 は飽和のパルミチン酸鎖どうしで強い相互作用が生じたと示唆された。一方、O-170 は不飽和結合の立体障害からエネルギー不安定と脂肪酸鎖どうしが密にパッキングできずに不安定状態となることが想定され影響を及ぼさないと推察される。

乳化剤の油脂への溶解度が影響し、低濃度では乳化剤が油脂に溶解して抑制に働く場合、高濃度では乳化剤自身が結晶化し促進に働く場合があるため、乳化剤濃度の依存性を検証した。(9) 本研究の結果では添加効果は乳化剤に固有で濃度に比例した。今回用いた POP、OPO、PPO に対する乳化剤の溶解度が低く、特に SE は疎水性かつ疎油性であるため油へも水へも溶けにくく、TAG に対する溶解度の影響が少なかったと推察される。

融液に比べ、実際の液状油脂からの結晶化を想定した 50% 溶液中では、広い冷却速

度条件で添加効果が得られた。これは、溶媒分子によって TAG 間の相互作用が弱まり、乳化剤がより影響しやすくなったためであると考えられる。POP/OPO の MC は融液、50 %溶液共に最安定多形である $\beta$ 型の MC 結晶が得られ、乳化剤は $\beta$ 型の核形成速度に影響したと考えられる。溶液中から結晶化した方が最安定多形である $\beta$ 型は出やすく、50 %溶液中で乳化剤は POP/PPO の MC の $\beta$ 型の核形成速度に作用した。融液の無添加では、冷却速度 2 °C/min と 0.5 °C/min において $\alpha$ 型結晶が、0.1 °C/min において $\beta'$ 型が得られた。(Fig. 5-7) 放射光 X 線回折測定のような短時間の時分割測定を実施していないため、結晶化したときの多形は厳密に分からないが、促進効果の認められた試料の結晶多形はいずれも $\beta'$ 型、抑制効果の認められた試料は $\beta'$ 型もしくは無添加 $\beta'$ 型に対し $\alpha$ 型結晶を示した。(Fig. 5-7) したがって、乳化剤は油相の不安定な $\alpha$ 型の核形成速度には作用せず、 $\beta'$ 型の核形成速度に影響したと示唆される。冷却速度 0.5 °C/min の MP 添加は $\beta'$ 型の核形成速度が上昇し $\beta'$ 型が優位に結晶化し、冷却速度 0.1 °C/min の POS-135 添加は $\beta'$ 型の核形成速度を低下させ、 $\alpha$ 型の核形成速度が優位になったと推察される。

POP/OPO、POP/PPO から成る MC への乳化剤添加効果は、冷却速度が遅いほど効果が認められた。安定多形が出やすい低冷却速度の方が添加効果は得られやすいこと、さらに、SE の抑制効果では TAG と乳化剤分子どうしがゆっくりとパッキングできる低冷却速度の方が顕著に働きやすいと想定される。

最後に、これまでに述べた結晶化の違いは晶癖へも影響した。Fig. 5-9 において 0.5 °C/min で冷却した P-170 添加は、約 10 °C で長さ 2~5  $\mu$ m の P-170 の微結晶を確認したが、液体部分から -3 °C で急激に微細な MC 結晶が発生し均一に成長した。POS-135 は -5 °C で全体的に MC 結晶が発生し、均一な微細結晶に成長した。これは結晶化温度の低下により過冷却度が増大し、多数の核が発生したことで結晶が細かくなったと推察される。(Fig. 5-12 (a, b)) その傾向は POP/PPO でも一致した。一方、MP は 20 °C 付近で数個の長さ 2~5  $\mu$ m の微結晶を確認し、発生温度は DSC の発熱ピークと一致した。

その微結晶を中心にして MC 結晶が針状に成長する様子が観察され、MP が種結晶となり不均一核形成が起きたと考えられる。P-170 と MP の併用では結晶化温度が高くなった一方で、得られた結晶は微細化した。この結果から、P-170 単独で考察された過冷却状態による核形成頻度への影響のみならず、P-170 が結晶成長を抑制し MC 結晶を微細化したと推察される。

## 第 5 節 結論

本章では、乳化剤による MC の結晶性改善のため、融液および *n*-ドデカン溶液中における POP/OPO から成る MC および POP/PPO から成る MC の非等温結晶化への乳化剤添加効果を検証した。その結果、ショ糖脂肪酸エステルとグリセリン脂肪酸エステルは MC の形成を阻害せず、結晶化温度すなわち核形成や結晶成長といった速度依存的特性に影響を与えることが判明した。MP は POP/OPO、POP/PPO いずれの MC でも結晶化を促進し、P-170 と POS-135 は結晶化を抑制した。O-170 は添加効果が認められなかった。融液および 50 %溶液から得られた POP/OPO の MC と 50 %溶液から得られた POP/PPO の MC は最安定の $\beta$ 型結晶を形成し、乳化剤添加による多形の変化は認められなかった。一方、融液から得られた POP/PPO の MC は POS-135 添加により準安定の $\beta'$ 型から不安定の $\alpha$ 型へ不安定化し、 $\beta'$ 型の結晶化を抑制し $\alpha$ 型で結晶化したことが推察された。また、SE 添加では MC 結晶が微細化する傾向が認められた。P-170 と MP の乳化剤併用は、SE の結晶微細化機能と MP の結晶化促進機能が同時に得られるため、油脂産業における固体脂への応用に有用であることが認められた。

MP は不均一核形成により MC の結晶化を促進するが、SE は MC の結晶核形成を抑制することが明らかとなり、そのメカニズムは核形成段階における TAG と乳化剤の相互作用が影響すると推測された。本研究より、乳化剤の脂肪酸組成、親水基を含む立体構造、親水/疎水バランス、添加濃度、冷却速度、油脂組成（液油量）および乳化剤の

油脂への溶解度という多様な要因が、冷却過程における MC の結晶化に影響を及ぼすことが示された。

## 参考文献

- (1) 日清オイリオグループ(株), 脂肪酸トリグリセリドの分子間化合物, 特許第 5075628, 平成 24 年 8 月 31 日
- (2) Minato, A., Ueno, S., Yano, J., Smith, K., Seto, H., Amemiya, Y. and Sato, K., Thermal and structural properties of *sn*-1,3-Dipalmitoyl-2-oleoylglycerol and *sn*-1,3-Dioleoyl-2-palmitoylglycerol Binary Mixtures Examined with Synchrotron Radiation X-ray Diffraction. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (1997) **74**, 1213-1220.
- (3) Ikeda, E., Ueno, S., Miyamoto, R. and Sato, K., Phase Behavior of a Binary Mixture of 1,3-Dipalmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycerol and 1,3-Dioleoyl-2-palmitoyl-*sn*-glycerol in *n*-Dodecane Solution. *J. Phys. Chem. B*, (2010) **114**, 10961-10969.
- (4) Sibbald, A. N., Carney, J. R., and Marangoni, A. G., Enhanced Structuring of Fat with reduced Saturates Using Mixed Molecular Compounds. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, (2016) **93**, 1441-1452.
- (5) Zhang, L., Muramoto, H., Ueno, S. and Sato, K., Crystallization of Fully Hydrogenated and Interesterified Fat and Vegetable Oil. *J Oleo Sci.*, (2011) **60**, 287-292.
- (6) 昭和産業(株), マーガリン・ショートニング用油脂およびそれのできた製品, 特許第 4497561, 平成 22 年 7 月 7 日
- (7) 旭電化工業(株), 油脂の分別方法, 特開 2003-261894, 平成 15 年 9 月 19 日
- (8) Garbolino, C., Bartoccini, M. and Floeter, E., The influence of emulsifiers on the crystallisation behaviour of a palm oil-based blend. *Eur. J Lipid Sci. Technol.*, (2005) **107**, 616-626.

- (9) Shimamura, K., Ueno, S., Miyamoto, Y. and Sato, K., Effects of Polyglycerine Fatty Acid Esters Having Different Fatty Acid Moieties on Crystallization of Palm Stearin. *Crys. Growth Des.*, (2013) **13**, 4746-4754.
- (10) Chen, C., Chen, C., Zhang, H., Bi, Y. and Cheong, L., Effects of Sucrose Esters on Isothermal Crystallization of Palm Oil-based Blend. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, (2015) **92**, 277-286.

## 第6章 総括

### 第1節 本研究のまとめ

本研究では、パルミチン酸とオレイン酸を含有する TAG の二成分混合系の溶液モデルにおける分子間化合物挙動の解析と、分子間化合物の結晶化におよぼす乳化剤添加効果を、熱力学的、構造物理化学的な手法を用いて検証した。以下に、本研究から明らかとなった結果を述べる。

第3章ではパーム油などの半固体脂における液油中からの結晶化モデルとして、*n*-ドデカン中における POP/OPO 二成分混合系の相挙動を確認した。融液では POP/OPO=50/50 の比率で形成が確認されていた分子間化合物が、50 %溶液、20 %溶液でも2鎖長の最安定型であるβ型を形成し、その融点は50 %溶液で20.4 °C、20 %溶液で18.0 °Cであった。TAG 単独では3鎖長構造であるのに対し2鎖長構造を形成することでパルミチン酸鎖とオレイン酸鎖が別々のラメラ層に配置され脂肪酸鎖どうしのパッキングが安定することと、メチル末端基とグリセロール基が離れて存在することで互いに干渉せず安定化した結晶構造を形成できると推察される。溶質濃度2%の非常に希薄な溶液中でもβ型の分子間化合物が形成されたことから、POP と OPO 間に働く分子間相互作用は非常に強く、溶媒分子の影響を受けないことが示唆された。

第4章では POP/PPO 二成分混合系の *n*-ドデカンにおける相挙動を確認した。POP と OPO はグリセロール基に結合した脂肪酸が相補的であるのに対し、POP と PPO は非相補的である。パルミチン酸鎖とオレイン酸鎖が1つのラメラ層に混在するためにコンフォメーションが不安定となり溶媒分子の影響を受けて分子間化合物を形成しないと予想していたが、50 %溶液、20 %溶液、さらに2%という希薄な溶液中において POP/PPO=50/50 の比率で2鎖長のβ型である分子間化合物の形成を確認した。POP/OPO と同様2鎖長構造を形成することで熱力学的に安定な結晶構造を取っており、

脂肪酸鎖の同一層内への配置のみならず、グリセロール基のコンフォメーションとメチル末端基の安定性が分子間化合物の形成に起因していると考察された。

第 5 章では分子間化合物の結晶化制御のため、POP/OPO および POP/PPO 分子間化合物の非等温結晶化におよぼす乳化剤添加効果について調べた。第 3, 4 章の結果から、実際の油脂中でも POP と OPO、PPO は分子間化合物を形成していると想定され、分子間化合物の熱力学的、構造的な特性を利用して油脂産業での応用も期待される。ショ糖脂肪酸エステルであるポリパルミチン酸エステル P-170、ポリパルミチン酸・オレイン酸-ステアリン酸混酸エステル POS-135、ポリオレイン酸エステル O-170 とグリセリン脂肪酸エステルであるモノパルミチン (MP) の添加効果を融液および 50 %溶液中で検証した。POP/OPO、POP/PPO の分子間化合物に対し、いずれの乳化剤も共通の効果を示した。乳化剤添加により分子間化合物の形成は阻害されないことが判明した。また、融点は変わらず、結晶化温度すなわち核形成や結晶成長といった速度依存的特性に影響を与えることが明らかとなった。MP は不均一核形成により結晶化を促進した一方、飽和脂肪酸を含む P-170 と POS-135 は分子間化合物の核形成を抑制して結晶化を抑制した。不飽和脂肪酸の O-170 は結晶化に影響を与えなかった。また、P-170 と POS-135 の添加により得られる結晶は微細化する傾向が認められた。P-170 の結晶微細化機能と MP の結晶化促進機能はそれぞれ独立しており、両者を併用することにより、分子間化合物の結晶化を促進しつつ結晶を微細化できることが判明した。

SE と MP の分子間化合物の核形成におよぼすモデルから、乳化剤の融点、親水基や脂肪酸、エステル化度、油脂への溶解度の違いのみならず、親水基構造と脂肪酸鎖も含めた乳化剤の親水性/疎水性バランスおよび立体構造が核形成の促進もしくは抑制に作用する要因の 1 つだと考察された。



## 第2節 今後の研究課題

本研究において、溶液モデルにおける分子間化合物の形成を確認し、形成メカニズムについて言及したが、依然として分子間化合物の形成メカニズムについて詳細に解析されていない。また、乳化剤の添加による結晶化制御も産業的な応用研究が望まれる。今後、以下の点に関する更なる研究が必要と考える。

### (1) 分子間化合物の溶解度と核形成速度、結晶成長速度の測定

*n*-ドデカン溶液より得られた融点の差は飽和温度、つまり溶解度の差にも反映される。溶解度の視点から考察すると、分子間化合物が結晶化する前に高過飽和の POP もしくは PPO が先に結晶化するべきである。それでも分子間化合物が優先的に結晶するのは、分子間化合物と TAG 単成分との間に熱力学的安定性以外で、決定的な結晶化プロセスの違いがあるのではないかと推察される。推測の域ではあるが、POP、PPO より分子間化合物の方が核形成頻度は高く、結晶成長速度が速いであろうと示唆される。核形成頻度を求めることは非常に困難であるが、結晶成長速度は良質な単結晶を作成することで測定が可能である。2鎖長の分子間化合物では、メチル末端基が両ラメラ面端に存在しており、グリセロール基が安定化するため、界面エネルギーやステップエネルギーが低下し、活性化エネルギーが小さくなるため、容易に結晶成長が進行できるものと考えられる。単結晶を作成し正確な溶解度と結晶成長速度を測定することに期待される。

### (2) 分子間化合物結晶化における乳化剤の添加メカニズムの詳細解析

DSC 測定から求めた結晶化温度の比較により、結晶化の促進/抑制核形成に及ぼす添加メカニズムについて考察した。より詳細なメカニズム解析のためには核形成過程や結晶成長過程に注目し乳化剤の作用挙動を確認する必要があると考える。例えば、厳密な核形成速度を求めることは困難であるが、実験的に観測可能な結晶数や結晶の発生の待

ち時間の計測により、分子間化合物の多形に対する核形成速度を調べて乳化剤の核形成速度におよぼす影響を考察することが可能である。また、近年は結晶表面の成長過程の観察技術も進歩しており、分子間化合物の単結晶表面で乳化剤がキンクに作用する様子を直接確認することも期待される。

### (3) 等温結晶化、多形転移・粗大化における添加効果の検証

本研究では連続した温度低下による初期結晶化を想定し添加効果を検証したが、実際の製造現場では急冷後の等温状態での冷却工程も考えられる。さらには、今回得られた結晶が長期保存においてその結晶状態が維持されることも重要である。したがって、等温結晶化による結晶化温度と、長期保存中に発生すると予測される多形転移や粗大化現象に対する影響を調べる必要がある。その中で乳化剤と結晶構造との分子間相互作用に着目し、油脂の挙動に対する速度依存的な乳化剤の添加効果の知見も向上すると同時に、乳化剤による多形転移や粗大結晶の抑制メカニズムの解明が期待される。

### (4) 油脂製品中での混合相挙動および乳化剤の添加効果

油脂中での混合相挙動の更なる把握のためには、特異的な物性が似た TAG 分子を溶液モデルとした研究が望まれる。例えばオリーブ油に多く含まれるトリオレイン (OOO) からの相挙動を明らかとし、分子間化合物の形成に与える OOO 分子の影響を検証することが必要であると考えられる。また、OOO など TAG 溶液モデルでの結果を踏まえたのち、最終的な油脂製品中での分子間化合物に対する乳化剤の添加効果をみる必要がある。そこで、ナタネ油やパームオレインなどの液状油に POP や OPO、PPO を添加してその他油脂成分の影響を考察しながら、結晶化の促進/抑制効果を明らかにすることが求められる。さらに、POP や OPO、PPO を多く含む油脂の混合状態に乳化剤を添加し、より実際の油脂製品に近い形で添加効果を検証することも今後の課題である。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、始終ご懇篤なるご指導とご鞭撻を賜りました、広島大学大学院生物圏科学研究科、上野聡教授に深甚なる感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、ご指導、ご助言、激励を賜りました広島大学大学院生物圏科学研究科、佐藤清隆名誉教授に厚く感謝の意を表します。

本研究を実施するにあたり、実験面でご協力を頂きました広島大学大学院生物圏科学研究科、本同宏成講師、東京大学大学院新領域創成科学研究科 篠原佑也助教、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設 BL-15A, 9C の担当者である五十嵐教之准教授、野村昌治教授、広島大学生物生産学部の宮本瑠美氏（現・ロート製薬株式会社）に心より感謝致します。

本研究を実施する機会を与えて下さり、ご便宜を賜りました三菱ケミカルフーズ株式会社 代表取締役社長 鈴木千多賀氏、研究開発センター長 長洋氏に厚く御礼申し上げます。また、本研究を行うにあたり、数々のご指導とご助言を賜りました第一事業部門技術部長 小川晃弘博士に深く感謝致します。さらに、本研究に対し、研究の細部にわたり数々のご助言を頂きました、有馬哲史博士、松田孝二氏、松浦傳史氏、増子朝貞氏、ならびに三菱ケミカルフーズ株式会社の皆様に深く感謝申し上げます。

最後に、本研究を遂行するにあたり、心身ともに支えていただきました家族に心から感謝致します。