Effects of Incubation Temperature on Rheological Behavior of Hydrogenated Yolk Lecithin Dispersed in Water

Teruo HORIUCHI^{1*}, Yoko IMAI² and Kazuo TAJIMA²

¹ Material Science Research Center, Lion Corporation

(13-12, Hirai 7-Chome, Edogawa-ku, Tokyo 132-0035, JAPAN)

² HRC, Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University

(3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8686, JAPAN)

Edited by M. Yonese, Nagoya City Univ., and accepted March 1, 2002 (received for review December 10, 2001)

Abstract: The effects of temperature on hydrogenated yolk lecithin (HYL) dispersion were determined based on examination of flow curves and shear-jumps in oscillation rheometry, particle size, polarized microscopy and DSC.

Based on the results obtained, the following conclusions were drawn;

- 1) Temperature dependence of complex viscosity (η^*) for HYL-40 and HYL-60 dispersions prepared at 40°C and 60°C respectively as incubation temperatures indicated features characteristic of complex viscosity at 50°C, this temperature being related to that of the gel-liquid crystal transition of HYL, HYL-50 dispersions showed no particular features at 50°C.
- 2) HYL-dispersions prepared at 40°, 50°, and 60°C showed rheopexy properties at 40° and 50°C.
- 3) η^* vs. time curves of HYL-dispersions at $\omega = 0.1$ rad/s indicated complex viscosity in the rheopexy region to increase with decrease in temperature owing to liquid crystalline formation of a bilayer in HYL.
- 4) Based on the time-dependence of complex viscosity(η^*) for HYL-dispersions as determined from shear-jump and change in the liquid crystalline bilayer of HYL, the method for flocculation was elucidated.

Key words: lecithin, rheology, shear-jump, viscosity, bilayer

1 はじめに

レシチンは動・植物、酵素、細菌に広く分布している天然の両親媒性化合物である (1)。レシチンは生体膜の主要な構成成分の一つであるほか、血清コレステロールの上昇抑制効果、肝機能改善効果、脂肪および脂溶性ビタミンの吸収促進効果等の生理活性物質としての機能 (2, 3) を有するほか、食品用乳化剤、リポソーム製剤、リピッドナノスフェア製剤をはじめ化粧品用の保湿剤として利用されている (4, 5)。また、レシチンの界面化学的特性の改善 (親水性および乳化力) を目的として、レシチンの化学修飾が試みられている。例えば、アセチル化レシチン、部分加水分解レシチン、ヒドロキシ化レシチンの誘導体が合成されている (6-9)。

水中でのレシチンの溶解挙動に注目すると、レシチンはほとんど水に溶解せず、膨潤し、ゲルやラメラ相液晶のような分子集合体を形成する。そして、このような分子集合体の形成はレシチンの乳化能やその分散液のレオロジー挙動と重要な関係がある (10-16)。しかし、レシチンのラメラ相液晶の形成性は水分との相互作用 (17-22)、ゲル-液晶転移温度 (23-27) 等の要因に強く影響されることが報告されているが、水和熟成温度による影響についてはほとんど系統的に報告されていない。

本論文では、精製した水素添加卵黄レシチン (以下 HYL と略す) 分散液のレオロジー挙動に対する水和熟成温度の影響を明らかにすることを目的とした。

* Correspondence to: Teruo HORIUCHI, Material Science Research Center, Lion Corporation, 13-12, Hirai 7-Chome, Edogawa-ku, Tokyo 132-0035, JAPAN

2 実 験

2.1 試料

水素添加卵黄レシチン[HYL]は **Table 1** に示す精製品 (キューピー (株) 製) をそのまま用いた。

2.2 分散液の調製

水素添加卵黄レシチン[HYL]分散液の調製は薄膜法に準拠して行った。即ち、5 g の HYL 粉末をナス型フラスコに採取し、これに所定量のエタノールを添加し、良く攪拌しながら HYL 粉末を完全に溶解させた。次にエバポレーターを用い、減圧下でエタノールを除去し、HYL の薄膜をナス型フラスコの器壁に生成させた。これに 95 g の蒸留水を添加し、良く膨潤させた後、攪拌しながら HYL 膜を均一に分散させ、5 wt% の HYL 分散液を得た。この分散液を 40, 50, および 60℃ の恒温槽に一昼夜静置させ、完全に熱平衡状態にした。そして、一昼夜静置後、それぞれの平衡温度で超音波照射器 (W-113, Hobada) を用いて 5 分間超音波照射し分散させたものを試料とした。

2.3 測定

2.3.1 液晶の観察

HYL 分散液の分散および会合状態の観察は偏光顕微鏡 (BH 型, オリンパス製) を用いて室温で観察した。

2.3.2 示差熱量測定 (DSC)

HYL 分散液のゲル-液晶転移温度は 5 wt% HYL 分散

液を用い、示差熱量計 (Seiko DSC-120, 昇温速度: 1° C/min) を用いて測定した。DSC チャートよりゲル-液晶転移温度 (T_m) を求めた結果、 $T_m = 48.59^\circ\text{C}$ であった。

2.3.3 レオロジー測定

HYL 分散液の粘弾性スペクトルは振動型レオロジー測定装置 (HAAKE RheoStress 50) を用い、振動周波数および温度の関数として測定した。

本装置の特徴は **Fig.1** に示すように応力とひずみとの関係から分散液について、次のようなことがわかることである。すなわち、試料の分散液に正弦ひずみを加えると、完全弾性体 (実線) では応力とひずみとが同位相となり、その間に遅れを生じないが、粘性体 (点線) では応力がひずみに先行し、両者の間に 90° の位相差を生じる。そして、界面活性剤の濃厚分散液 (28) や水溶性高分子溶液 (29) 等の粘弾性体 (破線) では応力とひずみの関係は完全弾性体と粘性体の中間の性質を示す。

粘弾性体の各種レオロジーパラメーターは次式で与えられる (30)。

$$G^* = \tau_0 / \gamma_0 = G' + iG'' \quad (1)$$

$$G' = G^* \cos \delta \quad (2)$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad (3)$$

Table 1 Composition of Hydrogenated Yolk Lecithin.

$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$; $\text{X} = \text{Choline or Ethanolamine}$

Phospholipids	Distribution(%)
phosphatidylcholine	82.6
phosphatidylethanolamine	15.2
others	2.2
Fatty acids ($\text{R}_1(\text{or } \text{R}_2)\text{-CO-}$)	
C_{14}	N.D
C_{16}	29.7(%)
C_{18}	54.6
C_{20}	6.7
C_{22}	8.7
others	0.3

Fig. 1 Phase Relationship of Stress(τ) and Strain(γ). Sine wave strain applied to one of the element(...). Stress for an elastic material(—), purely viscous material(---), and a viscoelastic material(— · —).

$$\eta^* = G^*/\omega \quad (4)$$

ここで、 G^* : 複素弾性率(complex modulus), τ_0 : 応力(stress amplitude), γ_0 : ひずみ(strain amplitude), G' : 貯蔵弾性率(elastic modulus), G'' : 損失弾性率(loss modulus), i : 虚数単位(imaginary constant), δ : 位相角のずれ(phase angle shift), η^* : 複素粘性率(complex viscosity), ω : 振動周波数(oscillation frequency)である。

またダンピング($\tan \delta$)は損失弾性率(G'')と貯蔵弾性率(G')の比で応力のひずみの間の位相角のずれとして、

$$\tan \delta = G''/G' \quad (5)$$

によって与えられる。

2.3.4 粒子径の測定

HYL 分散液中の分散粒子径の測定は BI-90 サブミクロンパーティクルサイザー (Brookhaven Instruments Co.) を用いて、温度の関数として測定した。

3 結果および考察

3.1 HYL 分散液の顕微鏡・偏光顕微鏡写真像

HYL 分散液を 40, 50, 60℃のそれぞれの恒温槽で一昼夜静置し、十分に熱平衡状態にしたのち、それぞれの平衡温度で超音波照射を行い、調製した HYL 分散液の分散状態および分子集合状態を光学顕微鏡および偏光顕微鏡で観察した。その結果を **Fig.2** に示す。

Fig.2 に示すように HYL のゲル-液晶転移温度 (T_m) 以下の 40℃で調製した分散液 (HYL-40) の光学顕微鏡像は油滴状の凝集物が散在し、分散が不十分な状態であった。一方、 T_m 近傍の 50℃および T_m 以上の 60℃で

Fig. 2 Optical Micrograms with and without Polarized Light for HYL Dispersions.

調製した HYL-50 および HYL-60 分散液はいずれも HYL-40 分散液で観察された油状の凝集物はほとんどなく、また水和熟成温度が高いものほど、均一であった。一方、これらの HYL 分散液の偏光顕微鏡観察の結果、いずれの場合も十字ニコル像が観察できたことから、HYL 分散粒子は水に膨潤し、ニート相液晶を形成していると思われる。しかし、 T_m 以下の 40℃ で調製した HYL-40 分散液のニート相液晶の形成性は T_m 近傍の 50℃ および T_m 以上の 60℃ で調製した HYL-50 および HYL-60 分散液に比べて低い。このことから、HYL 分散液調製は HYL 分子のゲル-液晶転移温度以上で十分に水和熟成させ、分散することが重要である事を示唆している。

3.2 熟成温度の異なる HYL 分散液の平均粒子径の温度依存性

Fig. 3 に熟成温度の異なる HYL 分散液 (HYL-40, -50 および -60) の平均粒子径の温度依存性を示す。

Fig. 3 から明らかなように、45℃ 以上では、各分散液の平均粒子径は約 50nm で、熟成温度によらずほぼ一定であった。しかし、45℃ 以下では、測定温度が低下するにつれて、HYL-60 分散液の平均粒子径は著しく増加するが、HYL-40 および HYL-50 分散液の平均粒子径はわずかに増加するにすぎなかった。

レシチンのような両親媒性分子は温度が上昇しても水に対しほとんど溶解しない。従って、HYL-60 の分散

Fig. 3 Temperature-dependence of Average Particle Size of HYL-dispersions which Were Prepared at Various Incubation Temperatures. Symbols: ●; HYL-40, *; HYL-50, ◆; HYL-60.

液の粒子径が低温になるほど大きくなった理由は以下のように考えられる。 T_m 以上の 60℃ で調製した HYL-60 分散液中の粒子表面は液晶状態であるのに対し、 T_m 以下の 40℃ で調製した HYL-40 分散液の粒子表面はゲル状態にある。液晶状の HYL 分散液中の HYL 分散粒子間の合一速度はゲル状の HYL-40 より速いと思われる。この知見はジミリストイルホスファチジルコリン (DMPC) で乳化したヘキサデカンエマルション粒子の合一速度の結果からも支持される (31)。また、Reddy (32) らは流動パラフィンを用いた乳化剤に triethanolamine oleate を用いて乳化したエマルション粒子の ζ -電位が温度が上昇すると低くなることを報告している。従って、高い水和熟成温度で調製した場合、HYL 分散粒子表面の ζ -電位の低下を誘起し、HYL 分散粒子間の合一を促進したものと思われる。

3.3 HYL 分散液の流動曲線の温度依存性

Fig. 4 に HYL-40 分散液の振動周波数に対する複素粘性率 (η^*) の温度依存性を示す。

Fig. 4 に示した 40℃ の流動曲線は熱平衡状態におけるものである。振動周波数が 10 rad/s までは HYL-40 分散液の複素粘性率は振動周波数に依存せず、ほぼ一定で、ニュートン流動を示した。しかし、振動周波数が 10 rad/s 以上になると、振動周波数に比例して、その複素粘性率は急激に上昇し、ダイラタント流動様の粘度挙動を示した。これはゲル状態の HYL-40 分散液がせん断力により変形し、せん断誘起構造を構築したものと思われる。測定温度が 50℃ では、HYL-40 分散液の複素粘性率が著しく増加した。この現象は HYL-40 分散液のゲル-液晶転移温度と符合しているように見える。そして、測定温度が 60℃ では、HYL-40 分散液のゲル-液晶温度以上であるにもかかわらず、HYL-40 分散液の複素粘性率は著しく減少し、ほぼ 40℃ の時と同じ流動曲線を示した。これは単に物理的な平衡温度になっても、HYL-40 分散液中の HYL 2 分子膜の膨潤が十分でないため、水素結合による水和構造が破壊され、結果的に 40℃ での HYL-40 分散液の流動曲線と同じ挙動を示したものと思われる。一方、25℃ で測定した HYL-40 分散液の複素粘性率が高くなった原因は HYL-40 分散液の分散状態が不十分であり、温度低下に伴い、HYL の油状の凝集物により凝集構造を形成し、増粘したものと思われる。

Fig. 5 に HYL-50 分散液の振動周波数に対する複素粘性率の温度依存性を示す。

Fig. 5 に示すように、50℃ の熱平衡状態における HYL-50 分散液の流動曲線は **Fig. 4** に示した HYL-40 分散液の測定温度 40℃ の場合と殆ど同じであった。すなわち、振動周波数が 10 rad/s までは、その複素粘性率

Fig. 4 Plots of Complex Viscosity(η^*) of HYL-40 Dispersion vs. Oscillation Frequency(ω) for Various Temperatures.
Concentration of HYL-40 dispersion: 5wt%.
Measuring temperature: □; 25°C, ○; 40°C, ▲; 50°C, ◆; 60°C.

Fig. 5 Plots of Complex Viscosity(η^*) of HYL-50 Dispersion vs. Oscillation Frequency(ω) at Various Temperatures.
Concentration of HYL-50 dispersion: 5wt%.
Measuring temperature: □; 25°C, ○; 40°C, ▲; 50°C, ◆; 60°C.

は振動周波数に関係無く、 $1\sim 2\times 10^{-3}$ Pa·s でほぼ一定で、ニュートン流動の挙動を示した。そして、振動周波数が 10 rad/s 以上になると、HYL-50 分散液の複素粘性率は振動周波数と共に急激に増加し、せん断誘起構造を示した。これは HYL-50 分散液が HYL のゲル-液晶転移温度近傍で調製されたため、HYL の膨潤が十分におこり、水に不溶な HYL の液晶 2 分子膜の分散粒子が形成されてしまうと、HYL は水にほとんど溶解しないため、凝集や合いが起こりにくく、流動曲線を測定するときの温度を変化させても、ほぼ一定の曲線を示したものと思われる。

Fig. 6 に HYL-60 分散液の振動周波数に対する複素粘性率の温度依存性を示す。

HYL のゲル-液晶転移温度以上の 60℃ で十分に水和させて調製した HYL-60 分散液は水和した HYL 分散粒子間で 3 次元的な凝集構造が形成される。しかし、60℃ では水素結合に基づくこの凝集構造が熱運動により不安定化し、流動性が増すため、測定温度 60℃ における HYL-60 分散液の複素粘性率は測定温度 50℃ に比べて低下する。そして、測定温度がさらに低下して、40℃ になると、高振動周波数領域で HYL-60 分散液の複素粘性率は高い値を示した。この理由は HYL-60 分散液中の 2 分子膜中に 60℃ での状態が残存したためと思われる。しかし、系の温度が 25℃ までに低下すると、この過冷状態が破壊されて、HYL-40 のときと同じ分散状態になったと思われる。

以上、HYL 分散液の複素粘性率と振動周波数と熟成温度と測定温度との観点から、以下のことが結論される。

HYL のゲル-液晶転移温度以下の 40℃ と以上の 60℃ で一昼夜十分に熱平衡状態にさせてから、それぞれの温度で超音波照射により分散させ調製した HYL 分散液の複素粘性率はいずれの場合も測定温度 50℃ で極大値を示した。そして、この複素粘性率を示す温度は HYL のゲル-液晶転移温度と良く一致した。一方、HYL の T_m 近傍で、一昼夜十分に熱平衡状態にした後、50℃ で超音波照射を行い調製した HYL-50 分散液の流動曲線は測定温度に関係なくほぼ同じ $\eta^* \sim \omega$ 曲線を示した。

3.4 HYL 分散液の複素粘性率の時間依存性

HYL 液晶 2 分子膜の形成性に対する熟成温度の影響を明らかにするため、振動周波数 $\omega = 0.1$ rad/s における HYL 分散液の複素粘性率 (η^*) の時間変化を測定した。

Fig. 7 から明らかなように、HYL 分散液の複素粘性率はその熟成温度によらず、いずれの場合も測定温度 40 および 50℃ で、時間とともに増加し、レオペクシー挙動を示した。そして、約 5 分後、一定の複素粘性率となった。しかし、測定温度が 60℃ の時、HYL 分散液の複素粘性率は 30 秒後に一定値となり、しかもその値は小さかった。また HYL-40 分散液の場合、測定温度 25℃ で、複素粘性率は 30 秒まで、減少し、その後ほぼ

Fig. 6 Plots of Complex Viscosity(η^*) of HYL-60 Dispersion vs. Oscillation Frequency(ω) at Various Temperatures.

Concentration of HYL-60 dispersion: 5wt%.

Measuring temperature: $\square$; 25℃, $\circ$; 40℃, $\blacktriangle$; 50℃, $\blacklozenge$; 60℃.

Fig. 7 Time Dependence of Complex Viscosity (η^*) for Hydrogenated Yolk Lecithin Dispersions, which Were Prepared at Various Incubation Temperatures, Were Measured as a Function of Temperature. Concentration of each HYL-dispersion: 5wt%. (A) HYL-40 dispersions, (B) HYL-50 dispersions, (C) HYL-60 dispersions. Measuring Temperature: ■; 25°C, ◆; 40°C, *; 50°C, □; 60°C,

一定値を示した。

Fig. 8 に振動周波数 $\omega = 0.1$ rad/s, 5 分後の各 HYL 分散液の複素粘性率 (η^*) と測定温度との関係を示す。

HYL 分散液の複素粘性率はいずれの場合も HYL のゲル-液晶転移温度に対応する 40~50°C で極大値を示す曲線となった。しかし、その曲線のプロファイルは HYL 分散液の調製時の水和熟成温度により異なるパターンを示した。

Fig. 7 に示したように、HYL 分散液のレオペクシーの発現挙動は熟成温度、測定温度によって著しく異なった。レオペクシーを示した領域において、その複素粘性率の増加速度を求めるため、**Fig. 7** の結果を 1 次反応式で近似した。その一例を **Fig. 9** に示す。

Fig. 9 に示すように、 $\log \eta^* \sim t$ (時間) の関係は良い直線関係を示した。各直線の傾きからレオペクシーを示した領域での複素粘性率の増加速度を求めた。**Fig. 10** はその複素粘性率の増加速度と測定温度の関係を示す。

Fig. 10 から明らかなように、レオペクシーを示す領域での複素粘性率の増加速度が極大値を示す温度はいずれの HYL 分散液の場合も 50°C で、HYL 分散液のゲル-液晶転移温度に符合した。また、50°C における複素粘性率の増加速度は熟成温度が 40°C > 50°C > 60°C の順序であった。これらの事から、レオペクシーを示す領域での複素粘性率の増加速度は HYL 液晶 2 分子膜の形成性に基づくもので、熟成温度が低いものほど、HYL

Fig. 8 Relationship between Complex Viscosity (η^*) at 5 min and Measuring Temperature for Hydrogenated Yolk Lecithin Dispersions, which Were Prepared at Various Incubation Temperatures.

Oscillation frequency: 0.1 rad/s. Concentration of HYL dispersion: 5wt%. Symbols: ●; HYL-40 dispersions, *; HYL-50 dispersions, ◆; HYL-60 dispersions.

Fig. 9 Plots of Logarithmic of Complex Viscosity (η^*) at $\omega = 0.1$ rad/s of HYL-60 Dispersions against Elapsed Time at Various Measuring Temperature. Concentration of HYL-60 dispersions: 5wt%. Measuring temperature: $\blacklozenge$; 25°C, $*$; 40°C, $\bullet$; 50°C, $\diamond$; 60°C.

Fig. 10 Relationship between $(\log \eta^*)/t$ and Temperature for HYL Dispersions, which Were Prepared at Various Incubation Temperatures. Concentration of HYL dispersions: 5wt%. Symbols: $\bullet$; HYL-40, $*$; HYL-50, $\blacklozenge$; HYL-60.

液晶 2 分子膜の性状が不均一と思われる。しかし、HYL 分散液のゲル-液晶転移温度以上で調製した HYL-50 および HYL-60 分散液の複素粘性率の増加速度に著しい差異が観察された。この理由については、shear-jump の項で考察する。

3.5 HYL 分散液の G' および G'' に対する測定温度の影響

Fig. 11 に熟成温度の異なる HYL 分散液の G' および G'' に対する温度および振動周波数の影響を示す。

Fig. 11 に示すように、低振動周波数 $\omega = 0.063$ rad/s のとき、HYL 分散液の粘弾性挙動は熟成温度および測定温度によらず、 $G'' \geq G'$ となり、liquid-like な性質を示した。一方、高振動周波数 $\omega = 62.8$ rad/s のとき、HYL 分散液は熟成温度および測定温度によらず、 $G' \geq G''$ と成り、gel-like な性質を示した。

3.6 Shear-jump 後の複素粘性率の時間変化

HYL 分散液調製時の水和熟成温度の違いは HYL 2 分子膜への水の水和速度もしくは膨潤速度に重要な役割を果たしていることが示唆された。shear-jump 法による HYL 2 分子膜の水和速度（または膨潤速度）に基づく HYL 分散液の凝集構造の解析を試みた。HYL 分散液をずり速度に相当する振動周波数 $\omega = 0.1$ rad/s で 300 秒印加してから急激に振動周波数を $\omega = 1$ または 10 rad/s に上昇させた。そして、shear-jump 後の振動周波数を保持して、複素粘性率の時間依存性を測定した。

Fig. 12 に一定温度における振動周波数 $\omega = 0.1$ rad/s から $\omega = 1$ rad/s に shear-jump した後の各 HYL 分散液の複素粘性率の時間依存性を示す。

Fig. 12-A に示すように、HYL のゲル-液晶転移温度 (T_m) 以下で調製した HYL-40 分散液は振動周波数が $\omega = 0.1$ rad/s から $\omega = 1$ rad/s に上昇すると、その複素粘性率は瞬間的に上昇し、瞬時に低下し約 10 秒後にはほぼ一定の値となった。一方、 T_m 以上で調製した HYL-50 および HYL-60 分散液の shear-jump 後の複素粘性率はゆっくりと減少し、チキソトロピー性を示した。しかし、**Fig. 12-B** に示すように、測定温度が 50°C になると、熟成温度を変えて調製した各 HYL 分散液間の差異は小さくなり、shear-jump 後、約 220 秒で、各 HYL 分散液の複素粘性率は 0.01 Pa·s に収斂し、一定の値を示した。そして、さらに測定温度が 60°C に上昇すると、**Fig. 12-C** に示すように、shear-jump 後の各 HYL 分散液の複素粘性率の差異はほとんど見られなかった。

一方、測定温度を 40°C に固定して、振動周波数を $\omega = 0.1$ rad/s から $\omega = 10$ rad/s に増加させた場合、**Fig. 13** に示すように、各 HYL 分散液の複素粘性率の差異は観察されず、shear-jump 後、それらの複素粘性率は

瞬時に減少し、5 から 10 秒後一定値を示した。

以上の結果、shear-jump 後の各 HYL 分散液の複素粘性率は HYL 分散液を調製するときの熟成温度のほか、測定温度および振動周波数により著しく変化する。HYL の T_m 以下で調製された HYL-40 分散液は一定の振動周波数を系に印加して、十分に時間が経過すると、系は定常状態になる。そして、振動周波数を $\omega = 0.1$ rad/s から 1 rad/s にジャンプさせても直ちに定常状態

に到達した。これは HYL の 2 分子膜がゲル状態になり、コリン基部位の解離が抑制され、水分子との相互作用が少ないため、HYL-40 分散液は所定の振動周波数に対して定常状態に戻りやすいと思われる。一方、HYL の T_m 以上で調製した HYL-50 および HYL-60 分散液は HYL 2 分子膜がすでに液晶状態であるため、コリン基部位が解離し、水と水分子とバルク中の水分子を通して、HYL 分散粒子間の相互作用が発現し、凝集構

Fig. 11 Plot of G' and G'' Parameters at a Given Oscillation Frequency for HYL Dispersions, which Were Prepared at Various Incubation Temperatures. The parameters were measured as a function of temperature. Concentration of HYL dispersions: 5wt%. Symbols: ◆; G' , ●; G'' .

Fig. 12 Time-dependence of Complex Viscosity (η^*) for HYL Dispersions, which Were Prepared at Various Incubation Temperatures.

■: incubated at 40°C (HYL-40); ◆: incubated at 50°C (HYL-50); ★: incubated at 60°C (HYL-60). HYL dispersion was initially subjected to a low steady oscillation frequency at a ω of 0.1 rad/s for 300sec. This was followed by a jump to a higher oscillation frequency of 1 rad/s, that was sustained during the measurements. Concentration of HYL dispersion: 5wt%.

A: measured at 40°C; B: measured at 50°C; C: measured at 60°C. Incubation temperature: ●; HYL-40 (40°C), *; HYL-50 (50°C), ◆; HYL-60 (60°C).

造が構築されていると思われる。この凝集構造が振動周波数（ずり速度に対応）により破壊され、**Fig. 12-A**に示す様なチキソトロピー性を示したものと思われる。

Fig. 12-Aに示すように、HYL-60分散液の複素粘性率に対する減少度はHYL-50分散液より大きい。これは60°Cでは水素結合に基づく凝集構造が不安定化し、HYL 2分子膜の立体配置が変化したと思われる。または田嶋らのジミリストイルホスファチジルコリン (DMPC) の分散液の低圧比熱容量 (C_p) の温度依存性 (33) およびその DMPC 分散液の ESR スペクトルの温度依存性 (34) の研究で報告されているように、HYL 分子にも T_m 以外に臨界温度 (T^*) が存在し、 T_m と T^* の間で中間相が存在しているためとも考えることがで

きる。

4 結 論

精製した水素添加卵黄レシチン分散液のレオロジー挙動に対する熟成温度の影響を強制振動型レオメーターを用いて検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

1) 熟成温度 40°C および 60°C で調製した HYL-40 および HYL-60 分散液の複素粘性率 (η^*) は測定温度 50°C で、HYL の液晶 2 分子膜のゲル-液晶転移温度 (T_m) を反映した特性値を示したが、HYL-50 分散液は示さなかった。

Fig. 13 Time-dependence of Complex Viscosity(η^*) for HYL Dispersions, which Were Prepared at Various Incubation Temperatures.

HYL dispersion was initially subjected to a low steady oscillation frequency at a ω of 0.1 rad/s for 300sec. This was followed by a jump to a higher oscillation frequency of 10 rad/s, that was sustained during the measurements at 40°C. Concentration of HYL dispersion: 5wt%. Incubation temperature: ●; HYL-40(40°C), *; HYL-50(50°C), ◆; HYL-60(60°C).

2) 異なる熟成温度で調製した HYL 分散液は、いずれも測定温度 40°C および 50°C でレオペクシー性を示した。

3) HYL 分散液のレオペクシー領域における複素粘性率の増加速度は熟成温度が低いほど HYL 液晶 2 分子膜の形成が遅い。

4) shear-jump 法による HYL 分散液の複素粘性率の時間変化から、熟成温度によって異なる 2 分子膜の状態に基づく凝集過程を明らかにした。

References

- Yazawa, K. and Masuzawa, Y. (1991) *J. Jpn Oil Chem. Soc.*, **40**, 845-857.
- Shigematsu, Y. (1992) *Development of Functional Lipids*, CMC Books, pp. 245-258.
- Fujikawa, T. (1991) *J. Jpn Oil Chem. Soc.*, **40**, 951-958.
- Narabe, H. (1992) *J. Jpn Oil Chem. Soc.*, **41**, 897-902.
- Narabe, H. (1993) *Shokuhin-Kakou-Gijyutsu*, **13** (No.3), 222.
- Kobayashi, K. (1991) *J. Jpn Oil Chem. Soc.*, **40**, 379-383.
- Sato, S. and Nishioka, A. (1979) *J. Jpn Oil Chem. Soc.*, **28**, 773-780.
- Matsuoka, K. (1988) *Tech. J. Food Chemistry and Chemicals*, **4**, 54-60.
- Egami, (1987) *Tech. J. Food Chemistry and Chemicals*, **1**, 51-54.
- Rydhaag, L. and Wilton, I. (1981) *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58** (No.8), 830-837.
- Yamano, Y. (1986) *J. Jpn Oil Chem. Soc.*, **35**, 478-485.
- Ishii, F. (1992) *J. Jpn Oil Chem. Soc.*, **41**, 787-792.
- Chiba, K. and Tada, M. (1988) *J. Agri. Chem. Soc. Jpn*, **62** (No.5), 859-865.
- Weete, J. D., Betageri, S. and Griffith, G. L. (1994), *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71** (No.7), 731-737.
- Zhang, F. and Proctor, A. (1997) *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74** (No.7), 869-874.
- Kabalnov, A., Weers, J., Arlauskas, R. and Tarara, T. (1995) *Langmuir*, **11**, 2966-2974.
- Kodama, M., Hashigami, H. and Seki, S. (1987) *J. Colloid Interfac. Sci.*, **117** (No.2), 497-504.
- Ogino, K., Goto, M. and Abe, M. (1988) *J. Jpn Oil Chem. Soc.*, **37**, 640-647.
- Abe, M., Goto, M. and Ogino, K. (1990) *J. Jpn Oil Chem. Soc.*, **39**, 351-356.
- Lafleur, M., Pigeon, M., Pezolet, M. and Caille, J. P. (1989) *J. Phys. Chem.*, **93**, 1522-1526.
- Kodama, M. and Seki, S. (1991) *Calorimetry and Thermal Anal.*, **18** (No.2), 81-88.
- Kwon, K. O., Abe, M., Ishinomori, T. and Ogino, K. (1994) *J. Jpn Oil Chem. Soc.*, **43**, 403-408.
- Kodama, M., Kuwabara, M. and Seki, S. (1982) *Biochim. Biophys. Acta*, **689**, 567-570.
- Kodama, M., Hashigami, H. and Seki, S. (1985) *Biochim. Biophys. Acta.*, **814**, 300-306.
- Kodama, M. (1986) *Thermochimica Acta.*, **109**, 81-89.
- Mellier, A. (1989) *Chem. Phys. Lipids*, **51**, 23-29.
- Huang, C. (1991) *Biochemistry*, **30**, 26-30.
- Smeulders, J. B. A., Mellema, J. and Blom, C. (1992) *Phys. Rev.*, **46** (12), 7708-7722.
- Goddard, E. D., Leung, P. S. and Padmanabhn, K. P. A. (1991) *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **42**, 19-34.
- Tadros, F. and Zsendnai, A. (1990) *Colloid Surfac.*, **43**, 95-103.
- Tajima, K., Horiuchi, T., Imai, Y., Nakamura, A. and Koshinuma, M. (1997) *J. Jpn Oil Chem. Soc.*, **46**, 857-866.
- Reddy, B. R., Rambhau, D. and Dorle, A. K. (1981) *Cosmet. and Toilet*, **96** (No.5), 45-49.
- Tajima, K., Imai, Y. and Gershfeld, N. L. (1996) *J. Jpn Oil Chem. Soc.*, **45**, 647-653.
- Tajima, K., Imai, Y., Horiuchi, T., Koshinuma, M. and Nakamura, A. (1996) *Langumir*, **12**, No.26, 6651-6658.