報 文

モノグリセリドの多形 (第9報)

モノグリセリド-トリグリセリドの2成分系

丸山 武紀*・新谷 勲*・岡田 正和**・松本 太郎***

* 財団法人日本食品油脂検査協会 (東京都中央区日本橋浜町 3-27-8)

** 広島大学生物生産学部 (福山市緑町 2-17)

*** 日本大学理工学部 (東京都千代田区神田駿河台 1-8)

Studies on Polymorphism of Monoglycerides. IX.

Phase Behaviour of Binary System of Mono- and Triglycerides

Takenori MARUYAMA*, Isao NIIYA*, Masakazu OKADA**, and
Taro MATSUMOTO**** Japan Institute of Oils & Fats, Other Foods Inspection, Foundation
(3-27-8, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo)** Applied Biological Science, Hiroshima University (2-17, Midoricho,
Fukuyama)*** College of Science and Technology, Nihon University (1-8, Kanda-
Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

Various phenomena of binary systems of (S)-(SSS), (S)-(PPP), (S)-(MMM) and (S)-(OOO) were examined by differential scanning calorimetry (DSC).

1) Endothermic and exothermic peaks obtained by measurement of the metastable and stable states of the binary systems by DSC were assignable to respective endothermic and exothermic peaks of the single component constituting the binary systems. Consequently, phase diagrams of the metastable and stable states can be prepared easily from DSC.

2) Metastable and stable states in the phase diagrams of these binary systems did not show solid solution. Consequently, these binary systems do not form solid solutions in the solid state and the modification points of the two components appear at different temperatures in the phase diagram. Similar phase diagrams were obtained for all these binary systems.

3) The two components constituting the system undergo transition separately, although the transition rate is strongly affected by the second component. Transition rate of (S) in the binary systems is markedly suppressed by (SSS) and (PPP), but accelerated by (MMM) and (OOO). On the other hand, the triglycerides in the binary systems are affected by (S), the transition rate of (SSS) becoming slower and that of (PPP) and (MMM) tending to become faster.

1 緒 言

工業的に用いられるモノグリセリドは天然油脂を原料とするため常に数種類のモノグリセリドやジ-, トリグリセリドを含み, また使用に際してはトリグリセリドな

どに添加される場合が多い。しかしモノグリセリドの多成分系に関する研究は少なく, Rossel¹⁾ や Lutton ら²⁾ によってわずかに数種類の2成分系状態図が報告されているにすぎない。しかしこれら2成分系における固溶体の生成条件は両者の間で相異している。従って2成分系の状態図を明らかにし併せて多形現象を究明することは

注) 前報: 油化学 28, 100 (1979)

必要と考える。

多成分系に関する研究の背景は比較的挙動の明らかなグリセリドを混融して得た系について測定し、その結果を実用状態に反映することである。このような観点から前報³⁾では飽和モノグリセリドで構成する数種類の 2 成分系から固溶体の生成条件やその転移速度などを明らかにした。さらに本研究ではモノグリセリドとトリグリセリドとの 2 成分系について同様に検討したので報告する。

2 試料及び実験方法

2.1 試料

1-モノグリセリド-トリグリセリドの 2 成分系は前報³⁾で使用した 1-モノステアリン (以下: S) をトリステアリン (SSS), トリパルミチン (PPP), トリミリスチン (MMM) 及びトリオレイン (OOO) (以上 Applied Science 社製純度 99% 以上) にそれぞれ (95:5), (90:10) (75:25), (50:50), (25:75), (10:90) 及び (5:95) の重量割合にひょう量し、4 種類の 2 成分系試料を調製した。

2.2 実験方法

準安定型状態図は試料を DSC 測定用試料容器に入れ 100 $\sim$ 30 $^{\circ}$ C までの降, 昇温 DSC から求めた。安定型状態図は DSC 測定用試料容器内の試料を加熱融解後, ドライアイス上で約 10 min 間急冷固化し, 50 $^{\circ}$ C で約 2 か月間熱処理した後, 昇温 DSC で求めた。転移速度は試料を安定型状態図の測定と同様に熱処理し, 所定の時間経過ごとに昇温 DSC で測定した。

装置は理学電機製の連続高低温型示差走査熱量計である。測定条件は降, 昇温 DSC のいずれとも走査速度 1 $\sim$ 10 $^{\circ}$ C/min, 検出感度 $\pm 1 \sim \pm 8$ mcal/s の範囲内で, 試料の種類及び状態により使い分けた。なお, 2 成分系の降, 昇温 DSC 曲線の温度補正は各グリセリドの単一組成を用いて行った。

3 結 果

3.1 DSC 曲線

Table-1 は各グリセリド単一組成の転移温度である。(OOO) の転移温度は Malkin ら⁴⁾によって β : 4.9, β' : -12, α : -32 $^{\circ}$ C と報告されていたが, Hageman ら⁵⁾は DSC により 3 種類の β' 型を見だし, これらを β'_1 (-5), β'_2 (-8), β'_3 (-12 $^{\circ}$ C) として区別している。本実験条件では融解固化直後の昇温 DSC で 5.5, -5, -37 $^{\circ}$ C に吸熱ピークが得られたのみであった。従ってこれらの吸熱ピークを (OOO) の β , β' 及び α 型の転移温度とした。(SSS), (PPP), (MMM) の各転移温度は文献値^{4),5)}と一致し, また (S) の転移温度は前報³⁾と同様であった。

Fig.-1 は (S)-(SSS) 系の DSC 曲線である。安定型, 準安定型の DSC 曲線は 2 成分系中の (S) 及び (SSS) 濃度が高くなるに従って単一組成での DSC 曲線に類似してくる。しかしこれらの DSC 曲線には (S) 及び (SSS) が単一組成で有しない吸, 発熱ピークが常に観察される。(S) 及び (SSS) の各転移温度は Table-1 に示したように (S) の α 型と (SSS) の β 型の転移温度は 73 $^{\circ}$ C で一致しているがこれらを除いては各転移温度の温度差は大きい。(S) の α 型と (SSS) の β 型の β 区別は (S) の α 型が融解固化直後で得られ, また (SSS) の β 型は固化後の熱処理によって得られるため融液からの降温 DSC によって容易に見極めることができる。そこで各 DSC 曲線で観察された吸, 発熱ピークを次のように帰属し, DSC 曲線に付記した。熱処理後の昇温 DSC で得られる高温側の吸熱ピークは (S) の, また低温側の吸熱ピークは (SSS) の β 型の転移に相当する。急冷固化後の昇温 DSC で得られた吸, 発熱ピークは (S) 及び (SSS) の各準安定型の転移としてそれぞれ対応づけられる。

Fig.-2 は (S)-(PPP) 系の DSC 曲線である。この系では (S) の Sub- α 型 (47 $^{\circ}$ C) 及び Sub- α_2 型 (44 $^{\circ}$ C) と (PPP) の α 型 (44.7 $^{\circ}$ C) との転移温度差が小さい。しかし転移熱量は (PPP) の α 型は 37.4 cal/g⁶⁾ で (S) の Sub- α 型 (8.2 cal/g), Sub- α 型 (4.8 cal/g)⁷⁾ よりも大きいことと, (S)-(PPP) の組成とを考え合わせて, 各吸, 発熱ピークを (S) 及び (PPP) の準安定型に帰属させた。融解固化後の昇温 DSC には (PPP) の β' 及び β 型の転移温度に相当する吸熱ピークが得られるが, 降温 DSC にはこれらに対応する発熱ピークは得られない。従って 2 成分系中の (PPP) は DSC の昇温過程で β' 及び β 型へ転移していることを示している。

Fig.-3 は (S)-(MMM) 系の DSC 曲線である。(S) の Sub- α 型 (47 $^{\circ}$ C) と (MMM) の β' 型 (46.5 $^{\circ}$ C) とは転移温度がほぼ一致している。融液状態からの降温 DSC では (S) の Sub- α 型は Sub- α_2 型への転移に伴う発熱ピークとして現れるが (MMM) は α 型で結晶化するため, (S) の Sub- α 型を見いだすことができる。急冷固化直後の昇温 DSC では (MMM) の β 型転移温度と一致する吸熱ピークが得られた。従って (MMM) も昇温過程で α 型から β' , β 型へと転移するが

Table-1 Transition temperature of mono-and triglycerides by DSC ($^{\circ}$ C).

	β	β'	α	Sub- α	Sub- α_2
Monostearin	80.0		73.0	47.0	44.0
Tristearin	73.0	64.5	55.0		
Tripalmitin	66.5	56.0	44.7		
Trimyristin	58.5	46.5	32.5		
Triolein	5.5	-5.0	-37.0

Fig.-4 DSC curves of (S)-(OOO) in different polymorphic states.

モノグリセリドとトリグリセリドとの2成分系の状態図は Rossel¹⁾ が (S)-(SSS) 系で検討し, (SSS) 中の (S) 濃度が 35% 以下の領域と逆に (S) 中の (SSS) 濃度が 20% 以下の領域では固溶体を形成することを報告している。しかし Lutton ら²⁾ が (S)-(SSS) 及び (P)-(PPP) 系をX線回折で長面間隔を測定した結果, 安定型ではいずれの組成においても固溶体が形成されない事

を明らかにした。また準安定型の状態図は求められなかったが, 固溶体を形成しない事を示唆している。本研究では (S)-(SSS) の2成分系はいずれの組成においても固溶体は認められなかった。さらに状態図の作製に DSC を用いたことにより, 安定型及び準安定型で得られる吸, 発熱ピークは単一組成の準安定型及び安定型が有する吸, 発熱ピークにそれぞれ帰属させることができたため, 準安定型の状態図も求めることができた。

3.3 転移速度

(S) とトリグリセリドとの2成分系は偏晶型を形成するため2成分系中の (S) 及びトリグリセリドは別々に転移し, その挙動は (S) 及びトリグリセリドがそれぞれ単独で示す転移現象と同様であった。しかし, それらの転移速度は第2成分の影響を強く受けることが見いだされた。

(S) の転移速度に及ぼすトリグリセリドの影響を Fig.-6 に示した。熱処理温度 50°C では (S) の α 型から β 型への転移所要時間は 80 h で前報³⁾ と同様であるが, トリグリセリドの種類と濃度により異なってくる。トリグリセリドによる影響は濃度 5% ですでに現れ, (S) の転移所要時間は (SSS) 及び (PPP) によって 100, 90 h になり遅くなる。しかし (MMM) 及び (OOO) による場合には 60, 50 h で逆に速くなる傾向を示した。この傾向はトリグリセリド濃度が増えるにつれて顕著になり (S) の転移所要時間は (SSS) 及び (PPP) により著しく遅くなり, (SSS) と (PPP) との差も大きくなる。一方 (MMM) 及び (OOO) では (S) の転移所要時間を速くするが, (MMM) と (OOO) との差は少ない。このように2成分系中の (S) の転移速度は2成分系を構成するトリグリセリドの種類によって異なる作用を受ける。

Fig.-5 Phase diagram of binary systems with 1-monostearin.

各トリグリセリドの転移速度に及ぼす(S)の影響をFig-7に示した。なお、熱処理温度50℃では(S)-(OOO)系中の(OOO)は2成分系内で液状なため、その転移速度は求めなかった。(SSS)、(PPP)及び(MMM)単一組成での転移所要時間はそれぞれ10、5、2hである。これらトリグリセリド中に(S)が5%存在すると(SSS)の転移所要時間は11hになり単一組成のそれに比べてわずかに遅くなるが、(PPP)及び(MMM)の転移所要時間は3、1.5hになるため(SSS)とは逆に速くなる。この傾向は2成分系中の(S)濃度が増すにつれて著しくなる。

Fig-6 Effect of the transition time of 1-monostearin with various triglycerides.

Fig-7 Effect of the transition time of various triglycerides with 1-monostearin.

4 考 察

モノステアリンと各種トリグリセリドとの2成分系で得られる準安定型及び安定型は、いずれの組成比においても2成分が共存状態で固化し偏晶型を示すことがDSCにより確認することができた。著者らは前報³⁾で飽和モノグリセリドの2成分系を作り、固溶体の生成条件

について検討し、2成分系を構成するモノグリセリドの炭素数差が少ない場合には全率固溶体を形成し、大きい場合には共晶になることを報告した。本研究に用いたモノグリセリドとトリグリセリドとの分子鎖長差は4以下である。しかしモノグリセリドの2成分系とは異なり偏晶型を示すことは次の様に考える。

グリセリドの結晶は数本の分子が集まって単位格子を構成している。しかし単位格子を構成する大きさ、分子数、分子層の傾き、また副格子の格子の形、大きさ、 CH_2 1個あたりの体積などの差異がモノグリセリド-モノグリセリド系に比べてモノグリセリド-トリグリセリド系の場合には大きいことが予想される。従ってモノグリセリド2成分系ではモノステアリン-モノミリスチンのように鎖長差が4の場合でも固溶体を形成し、一方モノグリセリド-トリグリセリドの2成分系で鎖長が等しいモノステアリン-トリステアリンでも固体状態において2成分が共存状態として存在するものであろう。

共存状態における転移速度はモノグリセリドの場合トリグリセリドの影響が大きく、さらにその種類の相異なる差が大きい。一方トリグリセリドの転移速度もモノグリセリドにより影響を受けるもののその影響力は少ない。熱処理温度50℃では(S)-(OOO)系のみ固相-液相系であるが他の2成分系はいずれも固相-固相系である。(S)-(OOO)系中の(S)の転移速度が(S)単一組成の場合に比べて速くなる傾向は固体トリグリセリドの転移速度が液体油の共存下で速くなる現象^{9),10)}と同様であった。従ってその機構は(S)の固相を形成する格子内の分子鎖が液相(OOO)の存在により容易に易動するためであろう。固相-固相系での転移速度は(S)-(MMM)系中の(S)、(MMM)、及び(S)-(PPP)系中での(P)ではそれぞれ単一組成の場合に比べて速くなり、(S)-(PPP)系中の(S)及び(S)-(SSS)系中の(S)、(SSS)では逆に遅くなる。このように固相-固相間での転移速度は2成分系を構成する組成の組み合わせにより逆の現象を示すがその機構は固相-液相間で起きる機構と本質的には等しいものと考ええる。すなわち、溶質と溶媒とでの分子の大きさの度合いが溶質結晶格子内の分子鎖の易動に影響するものであろう。しかし溶質モノグリセリドに対する溶媒トリグリセリドの影響力和溶質トリグリセリドに対する溶媒モノグリセリドの影響力のちがいはモノグリセリドとトリグリセリドとは単位格子の大きさと体積、分子の形態、極性基の相互作用などが異なるため¹⁰⁾、溶媒、溶質としての機能に差異が生ずるものと考ええる。(S)の転移速度に及ぼすトリグリセリドの影響では溶質(S)分子の大きさに比べて溶媒(PPP)及び(SSS)の分子の大きさが非常に大きいため(S)の転移速度は遅くなり、溶媒の分子の大きさがこれよりも小さい(MMM)では溶質(S)の転移速度が速くなるも

のといえよう。一方トリグリセリドの転移速度に及ぼすモノグリセリドの影響の場合には (MMM), (PPP), (SSS) を溶質とし, (S) を溶媒として置き換えることによって同様に説明し得るものと考ええる。

(昭和 54 年 2 月 26 日受理)

文 献

- 1) J.B. Rossel, *Adv. Lipid. Res.*, **5**, 355 (1967)
- 2) F.L. Jackson, E.S. Lutton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 357 (1967)
- 3) 丸山武紀, 新谷 勲, 今村正男, 松本太郎, 油化学, **28**, 100 (1979)
- 4) M.G.R. Carter, T. Malkin, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 554
- 5) J.W. Hagemann, W.H. Tallent, K.E. Kolb, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 118 (1972)
- 6) C.H. Charbonnet, W.S. Singleton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **24**, 140 (1947)
- 7) 丸山武紀, 新谷 勲, 今村正男, 松本太郎, 油化学, **26**, 104 (1977)
- 8) 後藤みどり, 浅田栄一, 油化学, **21**, 257 (1972)
- 9) 岡田正和, “X線分析の進歩 I” サイエンスプレス (1970) p. 157
- 10) 飯高洋一 “脂質” 共立出版 (1970) p. 436

書 評

第 7 回 CID 国際学会論文集

B 6 判
定価約 12 万円
ナウカ社

これは 1976 年 9 月 12~18 日モスコで開催された第 7 回 CID 国際学会の全論文を収めたもので、全 4 巻となっている。いわゆる発表論文の全文であるから、非常に大部のものとなり計 3124 ページ (B 6 版) になっている。

この分類は、巻 1 (575 ページ) が A/1, A/2, A/3, A/4 で用語を含む基礎化学篇で、巻 2 は上下 2 冊に分冊され、1207 ページで B/1, B/2, B/3, B/4, B/5, B/6 を含み、界面化学、コロイド化学的なものが収録されている。巻 3 (972 ページ) は界面活性剤製造法を主体とする工業的なもので、C/1, C/2, C/3, C/4, C/5, C/6, C/7 と講演順にのせられている。巻 4 がいわゆる環境問題に関する、モスコ学会での初めての試みであって 370 ページになっている。

これらの論文集は今までも学会のたびに刊行されているが、前回第 6 回 (チューリッヒ) の時よりかなり大部のものになっているのは、環境問題が項目として採り上げられたためであろう。

これらはすべてオリジナルレポートであるので、他に発表されていないものであるから、界面活性剤に関する全情報を必要とされる向きはどうしても見なければならないものであろう。

ロシア語の多いのは当然であるが、中には英語のアブストラクトのないものもあり、困惑する面もある。また、質疑応答は収録されているものがある。

ただ、分冊購入ができない由で、この点は少々不便である。

(原 一郎)