報 文

1, 3-二飽和アシル-2-オレオイルグリセリン混合系
の多形現象 : POP, POS, SOS

鷺 信雄*・有島 俊治**・森 弘之*・佐藤 清隆**

*不二製油株式会社研究所 (〒598 泉佐野市住吉町1)

**広島大学生物生産学部 (〒724 東広島市西条町)

Polymorphism of Mixture of 1, 3-Di(saturated acyl)-2-oleoylglycerols
POP, POS, SOS

Nobuo SAGI*, Toshiharu ARISHIMA**, Hiroyuki MORI*, and Kiyotaka SATO**

*Research and Development Center, Fuji Oil Co. Ltd.

(1, Sumiyoshi-cho, Izumisano-shi, 〒598)

**Faculty of Applied Biological Science, Hiroshima University

(Saijo-cho, Higashi-Hiroshima-shi, 〒724)

The polymorphism of mixtures of POP, POS and SOS was analyzed by using samples composed of pure compounds (>99%). Three mixture systems were prepared, A : POP(18.2%), SOS(34.0%), POS(47.8%), B : POP(44.5%), SOS(39.2%), POS(16.3%) and C : POP(58.1%), SOS(41.9%). The presence of polymorphism and its thermal transformation were examined by X-ray diffraction (XRD) and DSC, both applicable to the same sample at the same time. The three mixture systems exhibited almost identical polymorphic behavior: namely, α , pseudo- β' , β_2 and β_1 occurred either *via* melt crystallization or polymorphic transformation. Melting points increased in the order, α to β_1 . In mixture C, the γ form was also detectable, with its melting point lying between those of α and pseudo β .

The transformation rates from β_2 to β_1 were highest in mixture C, and slowest in mixture A.

Both XRD short spacing patterns and DSC melting behavior of β_2 and β_1 of the three mixtures were completely identical to those of pure POP and SOS, and to Forms V and VI of cocoa butter. Since mixture A has the same triacylglycerol composition as cocoa butter, the conversion from Form V to Form VI may be concluded to be the same as a solid-state-transformation.

POP, POS, SOS 混合系をそれぞれの高純度の試料を用いて作成し, その多形現象を解析した。準備した混合系は次の 3 つである。すなわち, A : POP (18.2%), SOS (34.0%), POS (47.8%), B : POP (44.5%), SOS (39.2%), POS (16.3%), C : POP (58.1%), SOS (41.9%) である。多形の発現と相転移は, X 線回折計と DSC を使用して, 同時に同一試料を測定して確認した。融液固化, 固相転移によって, すべての組成系において共通する 4 多形, α , pseudo- β' , β_2 , β_1 が確認された。また, 組成 C においては, α と pseudo- β' の中間に融点を持つ γ 型も存在した。

β_2 から β_1 への固相転移速度は, 組成 C において最

も速く, 組成 A において最も遅かった。

すべての組成系における β_2 , β_1 の X 線短面間隔スペクトルや DSC による融解挙動は, POS, SOS の単純系の β_2 , β_1 やカカオ脂の V 型, VI 型のものとほとんど同一であった。しかもその中で, 組成 A はカカオ脂中の主要 TG と同一組成であるので, カカオ脂における V 型から VI 型への変化は, 本質的には固相転移によるものであると結論できる。

1 緒 言

マーガリン, チョコレートに代表される可塑性油脂製品の特性である流動性や融解挙動等は, 油脂の構成分子

であるトリアシルグリセリン(TG)の物理的性状に起因している。TGには組成が同一でありながら環境相の変化に伴ってその立体構造の異なる同質多形(Poly-morph)が存在することが知られている¹⁾。その多形現象がこの油脂の物性に密接に関連するため、以前から多くの研究がなされてきた。しかしながら今までの研究においては、構成アシル鎖がすべて同一の飽和脂肪酸よりなるTGが中心に取り上げられており^{2)~5)}、不飽和アシル鎖を含む混酸型のTGについての研究は極めて不十分であった。そのため多形の同定や熱的・構造的データの不一致などの矛盾が文献において生じている^{6)~12)}。

最近、著者らはオレイン酸を2位置、偶数飽和酸を1, 3位置に結合した対称型混酸TG(Sat-O-Sat TG)の多形現象を系統的に研究している。このSat-O-Sat TGは、植物油脂、とくにパーム油に多く含まれており、食用固形脂としても、チョコレート中の主成分であるカカオ脂やその代用脂を構成している。まず、王らは71.5~91.3%の純度の試料を用いて、飽和アシル鎖長が16(POP), 18(SOS), 20(AOA), 22(BOB)の一連のSat-O-Sat TGの多形現象を研究し、この4つのTGに共通する基本多形を同定した¹³⁾。それによれば、トリパルミチン(PPP)に代表される三飽和型TGでは α , β_2' , β_1' , β の4つの基本多形が存在したのに対して^{4)・5)}、POP, SOSに代表される、上記Sat-O-Sat TGでは、 α , γ , pseudo- β' , β_2 , β_1 の5つの基本多形が存在し、多形現象が三飽和型TGに比べてやや複雑になっている。

さらに、Satoらは、99.9%の高純度のPOPとSOSについて詳細に多形の発現と相転移を調べ、この2つのTGの基本多形が王らの同定したものと大筋において合致すること、また、POPとSOSの間では高純度試料になると中間多形の発現の様相が、わずかに異なることを見いだした¹⁴⁾。また、Koyanoらは、POPとSOSの α , γ , pseudo- β' , β_2 の固化速度を多形ごとに独立に測定した¹⁵⁾。

ところで、著者らによって同定されたSat-O-Sat TGの5多形のうち、熱力学的に安定な二つの多形 β_2 , β_1 をカカオ脂の多形と比較すると極めて興味深い類似性が見いだされる。すなわち、多形 β_2 , β_1 のX線回折スペクトルは、Wille & Luttonによって分類されたカカオ脂の六つの多形のうち¹⁶⁾、それぞれV型、VI型のものに類似している。カカオ脂のV型からVI型への変化は、チョコレートにおけるファットブルームと関連するので、Sat-O-Sat TGにおける $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ とカカオ脂におけるV $\rightarrow$ VIの対応を説明することは極めて興味深い。そのためには、カカオ脂の主要構成TGのうち低融点画分を除いたPOP, POS, SOSの組成比に類似

した混合系を、それぞれの高純度な試料を用いて作成し、その多形現象を調べることが必要である。そこで、本研究では典型的な3種類の組成系を作成し、その多形現象をX線回折計(XRD)及び示差走査型熱量計(DSC)で解析した。

2 試料及び実験方法

2.1 試料の作製

3種類の組成系を作成するために使用した高純度のPOP, POS, SOS試料は、いずれも市販カカオ脂(アイボリーコースト産)を原料として、以下のような分画により調製した。

a) 溶剤分別による予備的分画

次段階の分取液体クロマトグラフィーによる分画を効率良く実施できるように、試料(市販カカオ脂)をアセトンに溶解させ、冷却による再結晶を行った。溶解させる際の油脂分率としては10%、冷却温度6℃にて実施した。結晶性油脂につき、この操作を3回繰り返した。

b) 分取液体クロマトグラフィーによる分画

上記(a)で得られた油脂を試料として、分取液体クロマトグラフィーによりPOP, POS, SOSをそれぞれ高純度にて分画した(Table-1)。装置はWaters Co.Ltd.製Kiloprep 250型を使用し、充填剤としてシリカゲルODS(山村化学研究所製)を用い、示差屈折計(Differential Refractometer) R-403型(Waters Co.Ltd.)により、モニタリングした。試料のチャージ量は、1回の分画あたり12g使用した。また、キャリアー溶媒組成は、アセトン/アセトニトリル=88/12、送液速度は480 mL/minの条件で行った。

高純度で分画された各TGを使用してTable-2に示されるような3種類の組成系を作成した。すなわち、組成Aはカカオ脂類似系、そして組成CはPOPとSOSの2成分系、組成BはAとCの中間組成である。

Table-1 Purity of POP, POS and SOS.

Purity		Impurity
POP	99.9	—
POS	99.7	PLP 0.1 PPS 0.1 others 0.1
SOS	99.9	—

Table-2 Concentration ratio of mixture systems(%).

Mixture	POP	POS	SOS
A	18.2	47.8	34.0
B	44.5	16.3	39.2
C	58.1	—	41.9

2・2 多形の発現と同定

多形の発現は融液から結晶化させた試料を熱処理（テンパリング）して求めた。使用した試料量は約 80 mg で、試料の融解、及び結晶化は X 線回折用のガラスセル上で行った。試料を 80℃ 以上に 5 min 放置して融解させ、その後 0℃ 氷水上で急冷し α 型の結晶を固化させる。その後、結晶化した α 型試料を融点直上の温度領域に数 min 放置し再び融解させ、より安定型の多形を結晶化させる（融液媒介転移）。この融液媒介転移で再度結晶化した試料をさらに一定の温度でテンパリングしながら、多形構造の経時変化を XRD（理学電機, Cu-K α ; $\lambda=0.1542$ nm）と DSC（理学電機, DSC-8230）で同時に測定した。DSC の温度上昇速度は、5℃/min であった。融点は DSC の融解曲線の接線とベースラインとの交点で求めた。また、多形の相転移は X 線回折の短面間隔、長面間隔スペクトル、及び、DSC の融解曲線で確認した。

3 結 果

3・1 多形の同定

Sat-O-Sat TG における研究が文献中で混乱している理由の 1 つには、物質そのものの多形現象の複雑さに起因する多形の命名法の違いがあげられる。すなわち、従来の単一飽和型の命名法ではとらえきれない複数の多形が存在したため、混乱をきたしたのである。したがって、今回の混合系において発現した多形の命名は、Sat-O-Sat TG で新たに提案されている、王ら¹³⁾や Sato ら¹⁴⁾の命名法、すなわち, POP, SOS, AOA, BOB に共通する基本多形である、 α , γ , pseudo- β' , β_2 , β_1 に基本的に従い、X 線回折、DSC のデータとその熱力学的な安定性から、総合的に判断した。比較の基礎として、Fig.-1 には、SOS の 5 多形の X 線短面間隔スペクトルを示す。

3・2 多形の発現

3・2・1 融液単純冷却

はじめに、融液を 0℃ で急冷固化して発現する α 型についての X 線回折スペクトルと DSC による融解曲線を Fig.-2 に示す。組成 A, B, C いずれも X 線回折の短面間隔スペクトルは 0.417~0.421 nm に対応した鋭い 1 本の回折線を示している。これは同一飽和酸 TG や POP, SOS の α 型のパターンと同一である²⁾⁻⁵⁾。したがって、各分子はラメラ面に垂直に配列し、アルキル鎖は六方晶型の副格子構造を形成しているものと考えられる。

一方、長鎖分子軸方向のラメラの繰り返し周期の単位を表す長面間隔は、組成 A, B, C においてそれぞれ 4.48, 4.30, 4.46 nm であり、アシル基 1 本を 1 鎖長とした場合の 2 鎖長分の長さに対応した構造を形成してい

Fig.-1 X-ray diffraction spectra of short spacing of the polymorphs of SOS (unit nm).

Fig.-2 X-ray long and short spacing spectra and DSC melting curves of the α form of the mixture A, B, C (unit nm) (Mixture C)

るものと考えられる。これは同一飽和酸 TG のトリパルミチン (PPP) や POP, SOS の単純系においても同様である。 α の融点は、組成 A, B, C でそれぞれ 20.0,

19.5, 17.0°Cである。

昇温 DSC により, 組成 A においては1本の α のシャープな融解曲線が見られるが, 組成 B, C においては α の融点直上でより安定な多形の固化を示す発熱ピークが現れ, それぞれの融解に対応する吸熱ピークが30°C近傍に現れている。同一飽和酸 TG や POP, SOS でもこの現象は観察される^{13), 15), 17)}。単純系の POP, SOS や同一飽和酸 TG の PPP 等では, 融液媒介転移後発現する多形数は1,ないし2であるが, この混合系では同時に数個の多形が発現するため, 非常に複雑となっている。

3・2・2 融液媒介多形転移

一般に複数の同質多形が存在する場合, 低融点多形をその融点直上にまで熱すると, 低融点側の多形は融解し, その直後により融点の高い多形が核発生・成長する(融液媒介転移)¹⁷⁾。この融液媒介転移により, 複雑な多形現象のメカニズムを詳しく解明することができるし, また, 固化速度の遅い安定形の結晶多形の発現を速めることができる。Fig.-3は組成Cの25°Cにおける α からの融液媒介転移直後のX線回折パターンとDSCの融解曲線を示している。X線, DSCともに融液媒介転移による, より安定な γ 型, pseudo- β' 型, β_2 型の多形の出現を示している。短面スペクトルはFig.-1に見られる γ , pseudo- β' , β_2 の典型的なパターンが混在したものとなっている。すなわち, 0.469, 0.388 nmのピークは γ 型に対応し, 0.455 nmのピークは β_2 型に特有なパッキングに対応したものであり, その中間に見られる弱いピークがpseudo- β' 型の面間隔に対応している。このことは長面スペクトルにおいても顕著である。3.46 nmが γ 型の(002), 4.20 nmがpseudo- β' 型の(001), 3.05 nmが β_2 型の(002)の面指数に対応している。つまり, γ , β_2 の長面間隔は3鎖長構造に一致する6.93 nm, 6.10 nmでpseudo- β' は2鎖長構造に対応した4.20 nmであることがわかる。DSCの融解曲線も低温側のピークからそれぞれ γ , pseudo- β , β_2 の融解に対応している。

3・2・3 固相多形転移

融液媒介転移によって得られた数個の多形は, その融点以下の温度でテンパリングしていくと, 結晶状態のまま分子再配列を起こし, より安定な多形に固相転移する⁴⁾。Fig.-4にはこの固相転移によって得られた, 組成Aにおける β_2 , β_1 のX線回折, DSCのスペクトルを示す。まず短面スペクトルであるが, これはPOP, SOSの β_2 , β_1 と同等である。 β_2 の特徴は, 0.458 nmに極めて強いピークが現れ, また, 0.398 nm~0.365 nmの間にかけて4本の中程度のスペクトルが現れることである。 β_1 では β_2 に比べて0.398~0.365 nmの範囲のピークが変化する。すなわち, 0.458 nm

Fig.-3 X-ray long and short spacing spectra and DSC melting curves of the polymorphs after the α -melt mediated transformation (unit nm).

Fig.-4 X-ray long and short spacing spectra and DSC melting curves of β_2 , β_1 of the mixture A (unit nm).

のピークは同一であるが, 0.370 nmにやや強いスペクトルが現れ, β_2 でみられた0.398 nm付近のピークが消失したり, あるいは2本に分離したりする。一方, 長面間隔においては β_2 , β_1 ともにd(001)が6.30 nmと同一で三鎖長構造に対応した値となっている。この三鎖長構造は, 一般的には飽和と不飽和のラメラがそれぞれ分離して, 不飽和のオレオイル鎖が飽和のアシル鎖に挟まれた形の構造が考えられている^{13), 14)}。全体的にみてPPPの β 型やPOP, SOSの β_2 , β_1 型とその短面スペクトルが類似しているため, β_2 , β_1 の飽和アシル鎖の副格子は三斜晶の平行パッキングであると考えられる。また, DSCの結果から β_2 の融点は33°Cで, β_1 は35.3°Cである。

4 考 察

4・1 単一系との比較

今回の混合系で同定した多形、及び POP, SOS の単純系における多形の長面間隔、融点を Table-3 に示す。組成 A,B,C ともに α , β_2 , β_1 の 3 多形は完全に同定できた。しかし、中間で発現する多形は, POP, SOS の単独のものよりかなり複雑で完全には分離できなかったが、それでも組成 A,B,C にそれぞれ pseudo- β' の多形が存在することは確認できた。また、組成 C においては γ 型も見いだされた。すべてのサンプルで α 型の長面間隔は二鎖長構造に、 β_2 , β_1 は三鎖長構造に対応した値を示しており、しかも β_2 , β_1 の値は同一となっているところが特徴である。これらの特徴も POP, SOS 単一系と一致する。中間の pseudo- β' は 4.20 nm と二鎖長構造に対応し, SOS, AOA, BOB の pseudo- β' で報告された三鎖長構造とは異なり, POP の中間多形である pseudo- β_2' , pseudo- β_1' に類似している。組成 C で発現した γ は三鎖長構造に対応した値である。したがって α から β_1 への相転移に伴ってその鎖長構造は、2 鎖長 $\rightarrow$ 3 鎖長 $\rightarrow$ 2 鎖長 $\rightarrow$ 3 鎖長と変化することになる。この現象は単純系では POP のみに見られ、SOS, AOA, BOB では 2 $\rightarrow$ 3 $\rightarrow$ 3 $\rightarrow$ 3 鎖長と変化していることから^{13), 14)}、この組成比の中間多形では POP が構造形成において重要な役割を果たすと考えられる。また、 α 型の長面間隔が組成 A,B,C いずれも POP, SOS 単独のものより若干短くなっていることは、鎖長の違いによって分子間の相互作用が弱まり、その結果分子内全体に無秩序性が広がったためと考えられる。 β_2 と β_1 の融点は組成 A,B,C いずれも 2°C 程度の差が認められ、その差は POP, SOS のものとよく一致する。

一方、 β_2 から β_1 への固相転移速度を Table-4 に示す。テンパリング温度はいずれも β_2 の融点直下の 30°C である。固相転移の速度は、X 線回折の長面間隔、短面間隔、DSC の融解曲線で変化が完全に完了した時点で測定した。組成 A, B, C の各サンプル間で固相転移速度に顕著な差が認められた。すなわち、カカオ脂類似系の組成 A が最も遅く、POP, SOS の二成分系の組成 C が最も速い。この β_2 から β_1 への固相転移速度は、

Table-4 Rate of polymorphic transformation.

Sample	$\beta_2 \rightarrow \beta_1$ (30°C)
A	≈ 3 day
B	≈ 2 day
C	≈ 1 day

POP 単純系のものでは 30°C で 14 日であるのに比較すると¹⁴⁾、比較的速いことがわかる。このような転移速度の差は、異種分子間のパッキングが単純系のものよりかなりルーズになっているため、個々の分子内での部分的な構造変換が比較的容易に生じることによるものと考えられる。また混合系におけるこの速度差に、POS 含量がどの程度影響するかを判断するには、今回のデータでは不充分であるので、さらに定量的な研究が必要である。

4.2 カカオ脂との比較

天然油脂の中でカカオ脂は、多くの多形が存在する顕著な例で、その多形現象の研究は半世紀以上の歴史があり、現在においても多形の数やブルームの問題において議論的となっている^{16), 18) ~ 21)}。現在、一般的に認識されている多形の数は先述の Wille & Lutten によって分類された 6 つの多形である¹⁶⁾。Fig.-5 にその X 線回折の短面スペクトルを示す。I 型から VI 型へと進むにつれて熱力学的に安定となっている。

今回の組成 A の試料で同定された α , pseudo- β' はこの II, IV 型に、 β_2 , β_1 は V, VI 型にそれぞれ類似した短面スペクトルを示している。I, III 型に対応した多形は確認されなかったが、この試料に含まれていない低融点 TG の効果も考えられるし、また、III 型に関しては II, IV の混合物であるとの見方もある²⁰⁾。いずれにしても注目されるのは、ブルームに関連した安定な V, VI 型と組成 A の β_2 , β_1 が XRD 短面スペクトルだけでなく融点差もほぼ同一であるということである。

カカオ脂の V 型 $\rightarrow$ VI 型変化に伴って生じるファットブルームは、固相転移によるものであるという説²²⁾と、

Table-3 Long spacing(nm)and melting point(°C)of the polymorphs.

	α		γ		pseudo- β'		β_2		β_1	
	LS	Tm	LS	Tm	LS	Tm	LS	Tm	LS	Tm
A	44.8	20.0	N.I.*		42.0	28.0	63.0	33.0	63.0	35.3
B	43.0	19.5	N.I.		42.0	27.8	63.0	32.6	63.0	34.6
C	44.6	17.0	69.3	24.5	42.0	28.0	61.0	33.2	61.0	35.5
POP	46.5	15.2	65.4	27.0	42.4	30.3**	61.0	35.1	61.0	36.7
SOS	48.3	23.5	70.5	35.4	42.4	33.5				
					70.0	36.5	65.0	41.0	65.0	43.0

*) N.I. : Not identified.

**) POP has two pseudo- β' forms.

Fig.-5 X-ray short spacing spectra of cocoa butter¹⁶⁾ (unit nm).

高融点画分と低融点画分の相分離によるものである²¹⁾という2つの説に分かれているが、確固たる主因は現在においてもまだ確定していない。今回の混合系で、特にカカオ脂に類似した組成Aの試料において、カカオ脂のV、VI型に対応する β_2 、 β_1 が存在し、しかも β_1 が β_2 からの固相転移によって発現するという結果が得られたことから、カカオ脂のブルーム現象は本質的には独立な多形であるV型からVI型への固相転移によるものであると結論できる。また一方、カカオ脂のブルーム試料の表面部あるいは気泡部位で部分的に高融点TGの濃度が高くなっているため、融点差による相分離が原因であるとする後者の説とこの結論は矛盾するようであるが、これは実際のカカオ脂中には今回用いたPOP、POS、SOSのTG以外に低融点のTGも含まれるため、それらが加熱または温度上昇により一部融解して液状脂が生じ、この液状脂を介して、V型の溶質が固相転移によって発現したVI型の種晶へと移動し結晶として成

長したため、部分的にTGの濃度差が生じたと考えられる。このように、ブルームのメカニズムは基本的には β_2 と β_1 と同等な2つの多形の間の相転移に起因するものであり、加えて、部分的に油相を媒介とした結晶成長が生じると考えることができる。そのメカニズムを完全に解明するために、さらに結晶成長に関する詳細な研究が必要とされる。

本研究の一部は、ISF-JOCS World Congress(1988年9月、東京)にて発表された。

(昭和63年12月28日受理)

文 献

- 1) "Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acids", ed. N. Garti and K. Sato (Marcel Dekker Inc, New York, 1988)
- 2) E. S. Lutton, A. J. Fehl, *Lipids*, **5**, 90(1970)
- 3) K. Larsson, *Chem. Scrip.*, **1**, 21(1971)
- 4) J. W. Hagemann, J. A. Rothfus, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 1123(1983)
- 5) L. Hernqvist, K. Larsson, *Fette. Seifen. Anstrichm.*, **84**, 349(1982)
- 6) L. J. Filer, S. S. Sidhu, B. F. Daubert, H. E. Longenecker, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 167(1946)
- 7) E. S. Lutton, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 676(1946)
- 8) T. Malkin, B. R. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 369
- 9) E. S. Lutton, F. L. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3254(1950)
- 10) H. Lavery, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 418(1958)
- 11) V. Gibon, F. Durant, Cl. Deroanne, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1047(1986)
- 12) N. V. Lovegren, M. S. Gray, R. O. Feuge, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 116(1971)
- 13) 王 兆宏, 佐藤清隆, 鷺 信雄, 和泉次夫, 森 弘之, *油化学*, **36**, 43(1987)
- 14) K. Sato, T. Arishima, Z. H. Wang, K. Ojima, N. Sagi, H. Mori, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, in press.
- 15) T. Koyano, I. Hachiya, T. Arishima, K. Sato, N. Sagi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, in press.
- 16) R. L. Wille, E. S. Lutton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 491(1966)
- 17) K. Sato, T. Kuroda, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 124(1987)
- 18) H. Witzel, K. Becker, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **71**, 507(1969)
- 19) G. M. Chapman, E. E. Akehurst, W. B. Wright, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 824(1971)
- 20) G. V. Merken, S. V. Vaack, *Lebensm-Wiss. u. Technol.*, **13**, 314(1980)
- 21) D. M. Manning, P. S. Dimick, *Food Microstructure*, **4**, 249(1985)
- 22) N. Garti, J. Schlichter, S. Sarig, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 230(1986)