報 文

モノアシルグリセリン-水混合系の熱的・構造的
挙動に関する検討 (第2報)

モノオレイルグリセリン-水混合系について

青森 久恵*・石黒 隆*・桑田 和彦*・
金子 富厚*・荻野 圭三***

* ミヨシ油脂株式会社 (〒124 東京都葛飾区堀切 4-66-1)

** 東京理科大学理工学部工業化学科 (〒278 野田市山崎 2641)

*** 東京理科大学界面科学研究所 (〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3)

Study on Thermal and Structural Behavior
of Monoacylglycerol-Water Systems. II.

The Phase Behavior of Monooleoylglycerol-Water Systems

Hisae AOMORI*, Takashi ISHIGURO*, Kazuhiko KUWATA*,
Tomiatsu KANEKO*, and Keizo OGINO***

* Miyoshi Oil & Fat Co., Ltd.

(4-66-1, Horikiri, Katsushika-ku, Tokyo, 〒124)

** Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo
(2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba-ken, 〒278)*** Institute of Colloid and Interface Science, Science University of Tokyo
(1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, 〒162)

The structures of molecular aggregates in monooleoylglycerol-water systems were determined primarily by small angle X-ray diffraction method. Based on the results, the phase diagram in these systems were established. The structures of monoacylglycerol aggregates were found to change significantly with respect to time.

A reversed hexagonal phase (H_{II}) was observed in the region of high monoacylglycerol concentration at higher temperature than T_c . The cubic phases (C1 and C2) were observed in the low concentration range. The cubic phase (C1) was found at 85 to 65 wt % monooleoylglycerol, and the other cubic phase (C2) at less than 80 wt % monooleoylglycerol. The cubic phases were transformed to the reversed hexagonal phase (H_{II}) when the temperature exceeded 80°C.

The phase diagram obtained was essentially the same as that for monostearoylglycerol-water systems at higher temperature than T_c . Molecular rotation would thus appear to occur in the region of high temperature and it follows that the two molecules should have the same geometry, that is a determining factor of liquid crystal structure.

The cubic phases (C1 and C2), each became the reversed hexagonal phase (H_{II}) during several months of standing at room temperature.

1 緒 言

グリセリンは、生体に対する安全性が高く、汎用性のある界面活性剤であり、広く食品に利用されている。

モノアシルグリセリン-水の混合系を温度変化させると相転移し、特異的な物性を示す3つの異なった液晶相、ラメラ、立方晶そして逆ヘキサゴナル相が得られることが知られており、各種のモノアシルグリセリンについての相図も得られている。また、それら液晶構造の解析や液晶間の相転移、構造関係についても偏光顕微鏡やX線回折によって検討が行われている^{1)~5)}。

Larsson らは、特に立方晶液晶相の構造について検討している^{6),7)}。その構造は二分子層の連続的な三次元ネットワーク構造だと考えられており、モノオレオイルグリセリン-水混合系においては2種類の立方晶相の存在が認められている⁸⁾。

一方、食品工業においても我々は、経験上、乳化食品の物性や機能性、デンプン食品の老化速度、また食品の冷凍耐性等、様々な問題を考える上で、製造時、二次加工時および保存中における、添加されたモノアシルグリセリンや他の界面活性物質の凝集状態を知ることが重要であると考えている。

その一例として、ホイップクリーム含泡過程では油滴の凝集が安定化に寄与しており、凝集時に、油/水界面に存在する界面活性物質膜がラメラ相であれば容易に合一し、その後、立方晶相へ転移し安定化することが報告されている³⁾。

このような背景から、前報においてモノアシルグリセリンとしてモノステアロイルグリセリンを用い検討を行い、各相における液晶の構造について考察した⁹⁾。本報では、モノオレオイルグリセリンを用い、食品の主成分である水との混合系で、形成される分子集合体の構造や熱的挙動について、実際の製造、流通に即した条件で熱測定、小角X線散乱測定および偏光顕微鏡観察を行い、相図について検討し、新しい知見が得られたので報告する。また、得られた液晶の経時的変化を調べた結果、立方晶相から逆ヘキサゴナル相へ移行することを見いだした。

2 実験

2.1 試料

2.1.1 モノアシルグリセリン

モノオレオイルグリセリン(以下 GMO)は、市販の食品添加物である理研ビタミン(株)製、エマルジー OL(純度 97.5%)をそのまま用いた。

なお、水は(有)大和化研製の精製水を用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 相図の検討

GMO 濃度 100% から 30% まで 5% ごとの比率で GMO と水を 30 g、容器に計り取り、これを密封した。

加熱して融解した後、0℃ まで降温する操作を数回繰り返し均一化し試料とした。DSC 測定、小角 X 線散乱測定および偏光顕微鏡観察を行い、相図を作成し、各相の構造を解析した。

2.2.2 各相の経時的変化の確認

2.2.1 で調製した試料を、各相が形成された条件下で、水分の蒸発を防ぐために密封して、数か月間保管し定期的に小角散乱測定および偏光顕微鏡観察を行い、経時的変化について確認した。

2.3 実験装置および測定条件

2.3.1 DSC 測定

DSC 測定には、(株)マックサイエンス製の示差走査熱量計(DSC 3100)を使用した。試料容器はステンレス製耐圧密封セルで、2.2.1 で調製した試料を数 mg 計り採り封入して、20℃/min で -40℃ まで冷却した後、-40℃ から 95℃ まで 2℃/min で昇温しながら測定した。

2.3.2 小角 X 線散乱測定

小角 X 線散乱の測定には、(株)マックサイエンス製の X 線発生装置(MXP 18, CuK α , 45 kV, 400 mA)に小角散乱装置と測定温度を制御する中低温装置を取り付け使用した。2.2.1 で調製した試料は、マイラーはく(箔)で挟み込み封入して、20℃/min で -40℃ まで冷却した後、-40℃ から 95℃ まで 2℃/min で昇温しながら 5℃ 間隔で測定した。2.2.2 で保管した試料は、同様に封入して、保管温度で測定した。

2.3.3 偏光顕微鏡観察

直交ニコル下における偏光顕微鏡による観察は、(株)ニコン製偏光顕微鏡(OPTIPHOT-POL)にメトラー社製ホットステージ(FP 82)を取り付け使用した。2.2.1 で調製した試料は、プレパラート上に 1~2 mg を薄く延ばし、4 すみにワセリンを塗布したカバーガラスで覆い封入して、20℃/min で -40℃ まで冷却した後、-40℃ から 95℃ まで 2℃/min で昇温しながら観察した。2.2.2 で保管した試料は、同様に封入して、保管温度で観察した。

3 結果及び考察

3.1 DSC 測定

Fig. -1 に、種々の GMO 濃度における DSC 測定結果を示す。

GMO 100% のパターンには、-17℃ に発熱ピーク、20℃、28℃ に吸熱ピークが観測された。-17℃ と 20℃ のピークは結晶型の転移、28℃ は融点であると考えられる。

一方、含水物のパターンには、共通して -25℃ 付近に発熱ピーク、0, 8, 20℃ 付近に吸熱ピークが観測された。0℃ のピークは GMO 100% には観察されず、水の

Fig.-1 DSC curves of GMO-Water systems.

融解によるものであることがわかる。 -25°C の発熱ピークは結晶型の転移で、GMO 100 % における -17°C の変化に対応し、また、 8°C 付近の吸熱ピークは、含水量の増加とともに若干低温側にシフトしているが、これはメチレン鎖の融解、すなわち相転移(T_c)に伴う熱変化で、GMO 100 % の融点(28°C)に対応していると思われる。このように、含水物のピークはGMO 100 % と比べると、低温側へのシフトが見られ、水が分子間の相互作用に影響していると思われる。さらに、 20°C の吸熱ピークは親水基のコンフォーメーションの変化によるものであり、100 % における結晶型転移に対応していると推測される。

3・2 小角 X 線散乱測定

Fig.-2 に、 -20°C から 95°C まで、 5°C 間隔の小角 X 線散乱測定結果を、GMO 65 % を例に示す。

図からわかるように、回折パターンは、 $10, 30, 80^{\circ}\text{C}$ 付近に大きな変化が見られ、A, B, C, D の各領域で示される 4 種類に分類することができる。

他の GMO 濃度の結果についても検討すると、この GMO-水混合系で得られる回折パターンは、すべてこの例に代表される 4 種類に分類され、このことから、形成される分子集合体の高次構造には 4 種類あることが判明した。

まず、 T_c 温度以下には、すべての GMO 濃度で結晶状態の回折パターンを与える A 領域が存在する。また、 T_c 温度以上でも広い範囲で高次構造による回折線が得られ、液晶の形成が認められた。さらに、その液晶構造の違いから、異なる回折パターンを与える B, C, D 領域の存在が確認された。

ここで、各領域に関して詳細に解析する。まず、Ta-

Fig.-2 X-ray diffraction patterns of GMO-Water (65 : 35 wt %) system.

ble-1 に、A 領域で得られる回折パターンを GMO 65 %, -10°C を例に示す。

表からわかるように、各回折線から求めた d 値の比率が $1 : 1/2 : 1/3$ となることから、結晶構造は層状である。この場合、層間隔はおよそ $49\text{\AA}$ であり、このこ

Table-1 X-ray diffraction data of the lamellar crystal phase at A region (GMO 65 %, -10°C).

Peak no.	d-value	$h^2+k^2+l^2$	hkl
1	49.31	1	001
2	24.59	4	002
3	16.32	9	003

Table-2 X-ray diffraction data of the cubic phase (Ia3d) at B region (GMO 75 %, 30°C).

Peak no.	d-value	$h^2+k^2+l^2$	hkl
1	52.22	6	211
2	44.80	8	220
3	33.96	14	321
4	32.22	16	400
5	28.38	20	420
6	27.00	22	332

Table-3 Lattice constants a_0 [Å] of the cubic phase (Ia3d) at B region.

Conc. [%] Temp. [°C]	85	80	75	70	65
65	100	109			
60	101	110			
55	102	111			
50		113	123		
45	104	115	124		
40	105	116	125		
35	106		126	140	
30	107	117	128		
25	110	120	129	143	157
20	112	123	133	146	158
15	117	127	137	150	168
10	126	140	143	157	171

とから, GMO 分子は親水基同士, 親油基同士を接する形で配列し, 2 分子膜を層の基本単位していると推測する。また, A 領域で形成される層状結晶の層間隔は, すべて 49 Å であった。

Table-2 に, B 領域の回折パターンを GMO 75 %, 30°C を例に示す。この領域は 65 % から 85 % の GMO 濃度域に存在する。

Table-4 X-ray diffraction data of the cubic phase (Pn3m) at C region (GMO 65 %, 30°C).

Peak no.	d-value	$h^2+k^2+l^2$	hkl
1	67.89	2	110
2	55.52	3	111
3	47.96	4	200
4	39.06	6	211
5	33.69	8	220
6	31.98	9	221
7	30.44	10	310
8	28.38	11	311

Table-5 Lattice constants a_0 [Å] of the cubic phase (Pn3m) at C region.

Conc. [%] Temp. [°C]	80	75	70	65	60~30
75	75				
70					
65			77		
60			79		
55			81		
50			84		
45			85		87
40				90	
35				92	95
30				96	101
25					108
20					112
15					
10					

d 値の比率は, $1/\sqrt{6} : 1/\sqrt{8} : 1/\sqrt{14} : 1/\sqrt{16} : 1/\sqrt{20} : 1/\sqrt{22}$ となり, 空間群 Ia3d の立方晶液晶 (C 1) であることがわかる。この場合, 立方体である単位格子一辺の長さ, 格子定数 a_0 は, 計算からおよそ 128 Å である。これと同様に, B 領域で得られたすべての回折パターンを解析し, 各 GMO 濃度, 温度における格子定数 a_0 を **Table-3** に示す。

Table-4 に C 領域の回折パターンを GMO 65 %, 30°C を例に示す。この領域は 80 % 以下の GMO 濃度域に存在する。

d 値の比率は $1/\sqrt{2} : 1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{6} : 1/\sqrt{8} : 1/\sqrt{9} : 1/\sqrt{10} : 1/\sqrt{11}$ となり, 空間群 Pn3m

Table-6 X-ray diffraction data of the reversed hexagonal phase at D region (GMO 65 %, 80°C).

Peak no.	d-value	h^2+hk+k^2	hkl
1	47.96	1	100
2	27.67	3	110
3	23.99	4	200
4	19.79	7	210

Table-7 Lattice constants a_0 [Å] of the reversed hexagonal phase at D region.

(a) High temperature region

Conc. [%]	80	75	70~30
Temp. [°C]			
95			53
90			54
85	50	55	
80	51	56	

(b) High concentration region

Conc. [%]	95	90
Temp. [°C]		
55		42
50		
45		43
40		
35		
30	41	46
25	43	
20		49
15	44	50

の立方晶液晶 (C2) であることがわかる。この場合、格子定数 a_0 は計算からおよそ 96 Å である。同様に、C 領域すべての格子定数 a_0 を Table-5 に示す。

Table-6 に D 領域の回折パターンを GMO 65 %, 80 °C を例に示す。この領域は 80°C 以上の高温域および 85 % 以上の GMO 高濃度域に存在する。

d 値の比率は $1 : 1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{7}$, すなわち逆ヘキサゴナル液晶であることがわかる。この場合、六角形である単位格子断面の一边の長さ、格子定数 a_0 は、計算からおよそ 55 Å である。同様に、D 領域すべての格子定数 a_0 を Table-7 に示す。

3・3 相図の検討

Fig.-3 Phase diagram of GMO-Water systems.

これらの結果から、Fig.-3 に示す GMO-水混合系の相図が得られる。

A 領域は層状結晶相であり、GMO 濃度、温度に依存せず、層間隔は 49 Å と一定であった。

B 領域は立方晶液晶 (C1) 相であり、格子定数 a_0 は、100~171 Å で、その長さは、温度の上昇、GMO 濃度の増加に伴い減少する。

C 領域は立方晶液晶 (C2) 相であり、格子定数 a_0 は、75~112 Å で、温度の上昇に伴い減少するが、GMO 濃度にはあまり依存しない。

D 領域は逆ヘキサゴナル液晶相であり、高温域と高濃度域に存在し、格子定数 a_0 は、高温域では 50~56 Å、高濃度域では 41~50 Å で、温度の上昇に伴い若干減少し、GMO 濃度の低下に伴い増加していくが、75 % 濃度以下では a_0 の値は一定となる。

また、 T_c 温度以上の高濃度域では、回折線がブロードになり、明確な高次構造の形成が認められなかった。この領域は、分子が比較的不規則に存在しているミセル相であると考えられる。

DSC および小角散乱の測定結果より、まず、結晶-液晶相転移は両者の結果において、数度の温度の違いはあるものの、明確に観測されていることがわかった。しかし、結晶型転移やコンフォーメーション変化は DSC のみで観測され、小角散乱には現れず大きな構造変化を伴わないことがわかった。逆に、液晶相間の転移は小角散

乱のみで観測され、そこでの高次構造変化には、大きなエンタルピー変化を伴わないことがわかった。

一方、偏光顕微鏡観察でも各領域において、X線回折が示す構造を裏付ける組織像が観察された。

以上のことから、液晶構造の単位格子の大きさは、温度と濃度に影響をうけることがわかった。

温度はGMO分子の運動性に影響し、個々の分子の形態を決定する一因となる。例えば、高温でアルキル基の運動性が増大すると、分子はより親油基側の広がった形態となり、それによって界面の曲率が増大し、単位格子は小さくなるものと考えられる。

また濃度に関しては、GMOが高濃度の場合には、界面面積あたりの水和量が最適となるように構造の大きさが変化する。しかし、水が十分に存在する立方晶液晶(C2)相および高温域の逆ヘキサゴナル液晶相においては、GMOと水和しない過剰の水は自由水として存在し、構造に関与しないために、単位格子の大きさが濃度に依存しなかったものと考えられる。

すなわち、GMO-水混合系における液晶形成にあたって、GMO分子の水和量や形態が支配的な要因となり高次構造を決定していると考えられる。

ここで得られた相図を、既に報告されているモノステアロイルグリセリン(GMS)の相図^{4),9)}と比較してみると、高温域でよく一致している。この両者は、アルキル基の炭素数が等しく、GMOが二重結合を有することのみ異なる。このため、GMOの相図は、GMSの相図と比べて、 T_c で約45℃、全体的に低温側にシフトしているものの、親水基の水和量や分子運動が活発になる高温域での分子の形態が同じようになり、液晶形成の上で類似した挙動を示すものと考えられる。

一方、Larssonらは、このGMO-水混合系において

高濃度域には逆ヘキサゴナル液晶相ではなく、ラメラ液晶相が形成されると報告している^{1),4)}が、本検討の結果から、高濃度域では逆ヘキサゴナル液晶の形成が確認された。GMO分子の水和量や形態から考慮すると、この領域では層状構造はとりにくいと考えられ、ラメラ液晶より逆ヘキサゴナル液晶の形成が有利であると推測される。

3.4 各相の経時的变化の確認

3.3で得られた立方晶液晶(C1, C2)は、経時的变化を伴うことが示唆されたので、構造変化の様子を観察した。

Fig.-4に、C1相をこの相が形成された室温で保管し、時間を追って小角X線散乱測定を行った結果を示す。

得られた各々の回折ピークには、液晶相とその回折面を記してある。図からわかるように、C1相は調製直後からゆっくり変化していき、3か月後には、空間群Ia3dである立方晶C1の211, 220, 321, 400, 420面の回折は消え、代わりに空間群Pn3mである立方晶C2の110, 111面の回折ピークと逆ヘキサゴナル液晶の100, 110, 200面の回折が現れた。4か月後には逆ヘキサゴナル液晶相へ完全に移行することが確認された。

Fig.-5に、C2相の結果を示す。

C2相も同様に、調製直後からゆっくり変化していき、5か月後には空間群Pn3mである立方晶C2の110, 111, 200, 211, 220, 211面の回折ピークは消え、代わりに逆ヘキサゴナル液晶によるヘキサゴナル100, 110, 200面の回折が現れた。

移行の過程では、C2の回折ピークの位置が少しずつ広角側へシフトしており、C2の構造が小さくなっていることがわかる。

Fig.-4 Change in X-ray diffraction pattern of C1 phase with respect to time.

Fig.-5 Change in X-ray diffraction pattern of C2 phase with respect to time.

以上の方法で、C1、C2 相に関して、その他の GMO 濃度についても、同様な検討を行った結果、その移行は C1→C2→逆ヘキサゴナル液晶の過程で起こること、また、その過程で一時的に共存する C2 と逆ヘキサゴナル液晶の単位格子の大きさには、相関関係のあることが判明した。さらに、その大きさに関して、GMO 濃度 80% 以下、つまり GMO 量に対して十分に水の量が確保されている場合には、C1、C2、いずれの相から移行しても、同一の温度においては、必ず同じになること、80% 以上では水濃度の減少と相関して、小さくなることから、最も安定な逆ヘキサゴナル液晶は、GMO 濃度 80%、水 20% の比率で形成されると考えられる。

Fig.-6 に、30℃ を例に GMO 濃度 80% 以下で、立方晶液晶から転移して形成された逆ヘキサゴナル液晶のモデル図を示す。この液晶の 100、110、200 面の回折線から求めた d 値は、それぞれおよそ 52, 30, 26 Å である。

この液晶構造は、前述した D 領域で形成されるものと同様で、内部の水を GMO 分子が取り囲むように配向した、円柱状ミセルが基本構造となり、そのミセルが最密充填して、断面が六角形を成すように高次構造を形成している。その円柱状ミセルの直径は、断面の六角形の一辺の長さに相当し、格子定数 a_0 と一致することから 60 Å と求められる。さらに、内部水の半径 (r) および GMO 1 分子が占有する界面の面積 (S) は、次の式 (1)、(2) により求められる。

$$r = \frac{1}{2} a_0 \cdot \left(\frac{X_W \cdot D_M}{D_W \cdot X_M + D_M \cdot X_W} \right)^{1/2} \quad (1)$$

$$S = \frac{2 \cdot X_W \cdot M_M}{X_M \cdot N \cdot r} \quad (2)$$

ここで、 X_M , X_W : GMO, 水の重量比

Fig.-6 Structure model of the reversed hexagonal phase that is transformed from cubic phases.

D_M , D_W : GMO, 水の比重

M_M : GMO の分子量

N : アボガドロ数とする。

この場合、 X_M , X_W はそれぞれ 0.8, 0.2, D_M , D_W はそれぞれ 0.9, 1.0 として計算すると、 $r=13$ [Å], $S=23$ [Å²] となり、このことから水の周囲には約 17 分子の GMO が配向していることになる。

Fig.-7 には、C1 相の経時的変化を偏光顕微鏡観察で追った結果を示す。

図からわかるように、最初は暗視野の部分が広く、等方性の立方晶液晶の形成を裏付けているが、次第に光学

(a) 2 months after (b) 3 months after (c) 4 months after
Fig.-7 Microphotographs of change in C1 phase with respect to time by polarized light.

異方性が増大し、逆ヘキサゴナル液晶の形成を裏付ける組織像が鮮明に現れた。これは小角散乱測定の結果とも一致している。

以上、3・3で述べたように Fig.-3 に示す相図は従来の報告とほぼ一致しているが、これは準安定な状態であり、完全な相平衡に達していなかったものと考えられる。

高温域では初めから逆ヘキサゴナル液晶相が全濃度域で認められる事、低温域でも数か月後にはこの液晶相に移行する事からこの混合系において T_c 温度以上で安定形として得られる高次構造は逆ヘキサゴナル液晶相であり、立方晶液晶相は準安定であると考えられる。

4 あとがき

以上の結果から、GMO のような長鎖状分子の相平衡に関しては、特に低温域で最安定型への移行速度が非常に遅いものと考えられ、検討に際してはその点に留意する必要がある。さらに本検討のように、工業的利用を考える場合には、製品の置かれる環境温度や流通のサイクルを考慮して検討する必要があると考える。

なお、本報の要旨は平成 6 年日本化学会春季年会 (3 月, 東京) で発表した。

〔平成 7 年 (1995 年) 4 月 24 日受理〕

文 献

- 1) S.T. Hyde, S. Andersson, B. Ericsson, K. Larsson, *Z. Kristallogr.*, **168**, 213 (1984)
- 2) K. Larsson, *J. Colloid Interface Sci.*, **113**, 299 (1986)
- 3) K. Larsson, P. Dejmek, "Food Emulsions", Marcel Dekker, (1990) p. 97
- 4) N. Krog, "Food Emulsions", Marcel Dekker, (1990) p. 127
- 5) B. Ericsson, "Food Emulsions", Marcel Dekker, (1990) p. 181
- 6) G. Lindblom, K. Larsson, L. Johansson, K. Fontell, S. Forsén, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5465 (1979)
- 7) K. Larsson, K. Fontell, N. Krog, *Chem. Phys. Lipids*, **27**, 321 (1980)
- 8) W. Longley, T.J. McIntosh, *Nature*, **303**, 612 (1983)
- 9) 石黒 隆, 青森久恵, 桑田和彦, 金子富厚, 荻野圭三, 油化学, **44**, 997 (1995)