

新博士紹介

1. 氏名 湊 明義 (現：日本リーバB.V.)
2. 論文提出大学 広島大学
3. 学位の種類 博士 (農学)
4. 取得年月 1997年3月
5. 題目 Physical Study on Molecular Interactions and Phase behavior of Binary Mixtures of Triacylglycerols

6. アブストラクト

トリアシルグリセロール (TAG) は、グリセリン1分子に3分子の脂肪酸がエステル結合した構造をしており、クリームやマーガリン、チョコレートなどの食用固体脂の主要な構成成分である。食用固体脂においては、TAGの物理化学的特性がテクスチャーや可塑性などの物性を決めており、なかでも結晶多形現象は、TAGの最も重要な物理化学的特性である。

TAGの結晶多形現象に関する従来の研究は、高純度試料を用いて、個々の代表的なTAG分子種の単一成分からなる系で行われてきた。しかしながら、実際的な課題にアプローチするためには、単一成分系から二成分系、さらにはより多成分の混合系における多形現象が解明されなければならない。その場合には、単一成分系の特徴に、混合系の相挙動が重なった複雑な現象が発生し、それにふさわしい実験方法を導入する必要があるが、これまでの研究成果は極めて不十分であった。

本研究では、ココアバターやパーム油の主要成分であるPOP (*sn*-1,3-dipalmitoyl-2-oleoylglycerol) に、グリセロール骨格基にパルミチン酸、オレイン酸が結合したPPP (tripalmitin) PPO (*rac*-1,2-dipalmitoyl-3-oleoylglycerol), OPO (*sn*-1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol) をそれぞれ混合した三種類の系の二成分混合系について安定状態と準安定状態における相挙動と分子構造の解明を目的とした。その研究手法として、示差走査熱量測定 (DSC), X線回折法, マイクロプローブフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 法を用いた。とくに、X線回折測定には高エネルギー加速器研究機構の放射光X線源を用いることにより、二成分系における準安定多形の多形転移ダイナミクスの解析が可能となった。

一般にTAGのX線回折法による研究において、小角領域 ($2\theta \sim 0.5\text{--}3$ 度) の回折ピークはTAG結晶多形のラメラ構造の周期性を、また広角領域 ($2\theta \sim 15\text{--}30$ 度) の回折ピークは副格子構造、すなわちTAG分子中の脂肪酸鎖の側方パッキングを反映することが知られている。そのため、TAGの結晶多形を同定するためには、小角領域と広角領域の情報が必要不可欠である。

本研究では、放射光実験施設BL-15Aにおいて、小角領域と広角領域にそれぞれ一次元位置敏感型X線検出器 (PSPC) を用いることによる同時測定を行なった。

まずPOP-PPP二成分系¹⁾では、固相において2成分が互いに混ざり合わない偏晶系 (monotectic nature) であった。そしてPOP 50%以下の濃度領域においては、副格子構造がヘキサゴナル型の α 型から三斜晶並行型の β 型へ転移し、POP 50%以上の濃度領域では α 型から β' 型 (斜方晶垂直型) を経て β 型へ転移を行なうことが明らかになった。

次にPOP-PPO二成分系²⁾では、1:1の割合で分子化合物 (compound)³⁾を形成することが確認された。そして、POPとPOP-PPO分子化合物、POP-PPO分子化合物とPPOの相が形成されており、それぞれで共晶相を形成していた。図1は、POP:PPO=95:5での相挙動を示すDSC測定(a)及び放射光X線回折測定(b)の結果である。図1(a)では、多くの発熱および吸熱ピークが現れているが、これだけでは各ピークのはっきりとした帰属、すなわち、どのピークがどの多形の融解や結晶化を表すのかが定かでない。一方、図1(b)より10°Cにおける分子化合物 α 型 (α_c) 及びPOP α 型 (α_{POP} ; 4.6 nm, 0.43 nm) が、20°Cへの昇温過程で融解した後、分子化合物 β' 型 (β'_c ; 4.2 nm, 0.44 nm, 0.43 nm) 及びPOP γ 型 (γ_{POP} ; 3.4 nm, 0.47 nm, 0.40 nm) が現われた。温度上昇とともにこれらの多

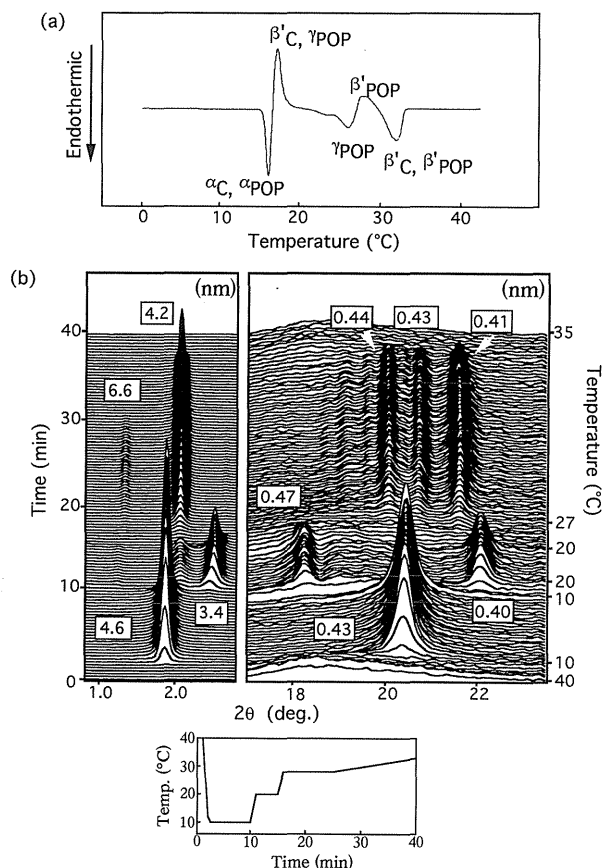


Figure 1. (a) DSC heating thermogram and (b) synchrotron radiation X-ray diffraction spectra of metastable forms of POP/PPO=95/5 mixture. Unit; nm.

形も融解し、27°C以上でPOP β' 型 (β'_{POP} ; 4.2 nm, 0.44 nm, 0.43 nm, 0.41 nm) が現われていることがわかる。また、この時、わずかではあるが β' 型とともに δ 型 (δ_{POP} ; 6.6 nm) の出現も確認された。このX線回折測定結果より図1(a)で現れた複雑な発熱・吸熱ピークの帰属が明らかとなった。ところでPOP 50%濃度以下では、分子化合物とPPOそれぞれが α 型から β' 型へ転移していた。

最後にPOP-OPO二成分系⁴⁾では、POP-PPO二成分系の場合と同様に、1:1の割合で分子化合物³⁾を形成し、POPとPOP-OPO分子化合物、POP-OPO分子化合物とOPOの相が形成されており、それぞれで共晶相を形成していた。相挙動に関して、POP-OPO分子化合物は α 型結晶化直後から β 型へ固相転移が生じた。POP, OPOは α 型から β' 型を経て融液媒介転移により β 型へ転移した。

本研究の二成分系における相挙動や構造特性の結果は、TAGの分子間の相互作用に関する基礎的な知見と食用固体脂製品における品質制御などの応用的な知見の両方面につながると期待される。

文献

- 1) A. Minato, S. Ueno, J. Yano, Z. H. Wang, H. Seto, Y. Amemiya and K. Sato: *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **73**, 1567 (1996).
- 2) A. Minato, S. Ueno, K. Smith, Y. Amemiya and K. Sato: *J. Phys. Chem. B* **101**, 3498 (1997).
- 3) A. Minato, J. Yano, S. Ueno, K. Smith and K. Sato: *Chem. Phys. Lipids* **88**, 63 (1997).
- 4) A. Minato, S. Ueno, J. Yano, K. Smith, H. Seto, Y. Amemiya and K. Sato: *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **74**, 1213 (1997).

(受付番号 98039)