

TUMSAT-OACIS Repository - Tokyo

University of Marine Science and Technology

(東京海洋大学)

脂質混合溶液における相転移挙動および過冷却挙動
の熱力学的解析

| | |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 玉置, 亮 メールアドレス: 所属: |
| URL | https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/2108 |

博士学位論文

脂質混合溶液における相転移挙動および過冷却挙動の 熱力学的解析

2020 年度

(2021 年 3 月)

東京海洋大学大学院
海洋科学技術研究科
応用生命科学専攻

玉置亮

博士学位論文

脂質混合溶液における相転移挙動および過冷却挙動の 熱力学的解析

2020 年度

(2021 年 3 月)

東京海洋大学大学院
海洋科学技術研究科
応用生命科学専攻

玉置亮

目次

| | |
|---------------------------------|----|
| 第 1 章 序論..... | 8 |
| 1.1 研究の背景・目的..... | 8 |
| 1.2 理論..... | 10 |
| 1.2.1 相転移..... | 10 |
| 1.2.2 過冷却と結晶核生成..... | 13 |
| 1.2.3 溶液の理想性..... | 18 |
| 1.2.4 溶液の混合エントロピーと平衡凝固点降下..... | 20 |
| 1.3 本研究における実験手法..... | 26 |
| 1.3.1 サンプル..... | 26 |
| 1.3.2 熱測定の手法と DSC の原理..... | 27 |
| 第 2 章 脂質の相転移の特性..... | 29 |
| 2.1 トリグリセリドの機能と利用..... | 29 |
| 2.2 脂質の状態と相転移..... | 31 |
| 2.2.1 結晶化挙動・融解挙動..... | 31 |
| 2.2.2 結晶多形..... | 34 |
| 2.2.3 ガラス状態..... | 35 |
| 第 3 章 脂質混合溶液の融解挙動..... | 36 |
| 3.1 はじめに..... | 36 |
| 3.2 実験方法..... | 37 |
| 3.3 結果と考察..... | 39 |
| 3.3.1 混合脂質溶液の融解挙動..... | 39 |
| 3.3.2 凝固点降下と溶液の理想性..... | 45 |
| 第 4 章 脂質混合溶液の過冷却挙動..... | 55 |
| 4.1 はじめに..... | 55 |

目次

| | | |
|-------|--------------------------|----|
| 4.2 | 実験方法..... | 56 |
| 4.3 | 結果と考察..... | 58 |
| 4.3.1 | エマルションの結晶化・融解挙動の観察 | 58 |
| 4.3.2 | 過冷却解消挙動..... | 68 |
| 4.3.3 | 過冷却解消温度と平衡凝固点の相関..... | 77 |
| 第5章 | 総括..... | 84 |
| 参考文献 | | 87 |
| 謝辞 | | 98 |

第1章

序論

1.1 研究の背景・目的

冷凍食品は国内流通量が増加の一途をたどっており、今や我々の食生活に欠かすことのできない存在となった。食の保存性や利便性の向上を求める生活者の要求に対して、冷凍食品がそのニーズに応える役割を果たしてきたことが背景にあるものと考えられる。また、技術的な手法によって冷凍食品の品質向上に対する課題解決が図られてきたことも、冷凍食品の市場拡大に大きく寄与してきたことは想像に難くない。

冷凍食品の開発・製造にあたって技術的に最も大きな課題となるのが、水の相転移である。大部分の食品において水は最も主要な成分であるため、水が相転移することは食品全体の巨視的な変化を引き起こす。このため、氷結晶の生成・成長、氷結晶から水への融解（解凍）などを適切にコントロールすることが、冷凍食品の化学的、物理的な悪影響を最小限にとどめることがつながるため、そこに対して多くの工夫が施されてきた。

一方、脂質も食品の主要な成分のひとつである。水と同様、脂質の相転移も食品全体の物性に少なからず影響を与えるはずであるが、その挙動の解明が十分に進んでいるとはいえない。例えば、マヨネーズによく使われる大豆油や菜種油はおおむね $-10\sim 0^{\circ}\text{C}$ 付近に融点があることが知られているが、マヨネーズを凍結させて解凍後にも安定した状態を保つ技術が完全には確立されていないのが、そのひとつの典型的な例と言えるだろう。

このため本研究では、脂質の相転移挙動および過冷却挙動を把握し、その特性を解明することで、食品の加工操作の最適化や保存性・品質向上などに資する知見を得ることを目的とした。

ところで、一般的に食品中で最も存在量が多い脂質成分はトリグリセリド (TAG) である。このため、TAG の栄養や代謝といった生理機能、酸化や変色といった化学的劣化反応の抑

制、食感の改善や外見の保持などの物理化学的特性など、様々な側面から研究が行なわれてきた。こういった TAG の機能性や特性は、その存在状態や相転移挙動と大きく関係するはずであるが、これまでの研究においてそうしたアプローチが十分になされてきたとは言い難い。その要因のひとつとして、「食品」という混合系、複雑系に存在する脂質の相転移挙動に関する基礎的な情報が不足していることが挙げられるだろう。このため、本研究では脂質 2 成分混合系を実験対象とし、脂質成分どうしの相互作用が相転移・過冷却挙動に与える影響を議論することとした。

1.2 理論

1.2.1 相転移

あらゆる物質は、平衡論的に見れば特定の温度や圧力において固有の状態を持つ。物質中の個々の分子が全く無秩序に運動している状態が気体であり、それに対して結晶状態では分子が規則的に配向しており、振動以外の分子運動が著しく抑制されている。液体は気体と結晶の中間的な性質をもっており、ある程度の規則的な分子配列は維持していると同時に、気体のような流動性も認められる。こういった分子配列の規則性は、温度や圧力などの条件によって変化する。この変化を相転移現象と呼んでおり、特に融解や蒸発といった潜熱の出入りが関与する相転移を一次相転移と呼んでいる。

相転移現象は、Gibbs 自由エネルギーの理論から説明が可能である。Gibbs 自由エネルギー ΔG は、エントロピー $-\Delta S$ とエンタルピー ΔH を用いて、温度 T の関数として(1-1)式で定義される。これより、 $-\Delta S$ が温度 T における傾き、 ΔH が切片に相当することがわかる。ただし ΔS 、 ΔH ともに温度 T によって変化するため、 ΔG は曲線となる。

$$\Delta G \equiv \Delta H - T\Delta S \quad (1-1)$$

ここで、ある温度 T における結晶と液体の Gibbs 自由エネルギーをそれぞれ $\Delta G^0_{(c)}$ 、 $\Delta G^0_{(l)}$ とし、(1-2)式および(1-3)式のように表す。この2式から、温度 T における Gibbs 自由エネルギー差 $\Delta G^0_{(l-c)}$ は、エンタルピーの差 $\Delta H^0_{(l-c)} = \Delta H^0_{(l)} - \Delta H^0_{(c)}$ とエントロピーの差 $\Delta S^0_{(l-c)} = \Delta S^0_{(l)} - \Delta S^0_{(c)}$ を用いて、(1-4)式のように表すことができる。

$$\Delta G^0_{(c)} = \Delta H^0_{(c)} - T\Delta S^0_{(c)} \quad (1-2)$$

$$\Delta G^0_{(l)} = \Delta H^0_{(l)} - T\Delta S^0_{(l)} \quad (1-3)$$

$$\Delta G^0_{(l-c)} = \Delta G^0_{(l)} - \Delta G^0_{(c)} = \Delta H^0_{(l-c)} - T\Delta S^0_{(l-c)} \quad (1-4)$$

任意の温度におけるエンタルピーとエントロピーは、つねに $\Delta H^0_{(c)} < \Delta H^0_{(l)}$ 、 $\Delta S^0_{(c)} < \Delta S^0_{(l)}$ である。これは、ある温度における自由エネルギー曲線の接線の傾きおよび切片が、どちらも結晶より液体の方が大きいことを意味している。この関係を模式的に図示したのが Fig. 1-1 であり、温度 T において $\Delta G^0_{(c)} < \Delta G^0_{(l)}$ であることがわかる。エネルギー状態はつねに安定な方向に向かうため、 T においてこの物質は結晶として存在することになる。

さらに Fig. 1-1 中で、 $\Delta G^0_{(c)}$ と $\Delta G^0_{(l)}$ の交点の温度を T_0 とすると、このときの $\Delta G^0_{(l-c)}$ は 0 である。また、温度が T_0 以上の領域では、(1-4) 式より $\Delta G^0_{(l-c)} < 0$ 、すなわち $\Delta G^0_{(l)} < \Delta G^0_{(c)}$ となるため、液体の方が安定であることになる。以上のことより、 T_0 がこの物質の平衡凝固点 T_m ということになる。

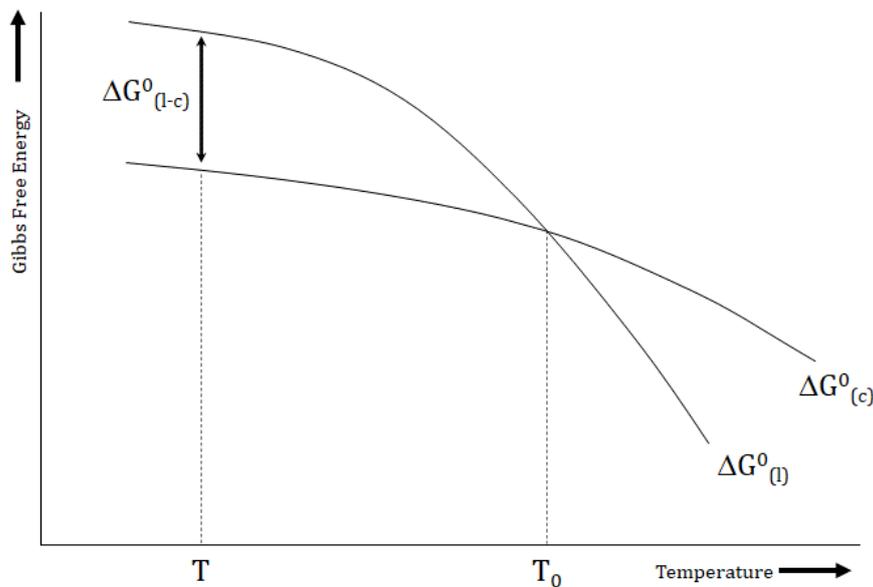


Fig.1-1 Gibbs 自由エネルギーと相転移のメカニズム ($\Delta G_{(c)}$: 結晶の自由エネルギー曲線、 $\Delta G_{(l)}$: 液体の自由エネルギー曲線)

これをさらに拡張して解釈すると、融解に限らず凝固や蒸発、凝縮などのすべての一次相転移は Gibbs 自由エネルギーから説明することができ、各相の自由エネルギー曲線の交わる温度が相転移温度となる。

また、平衡凝固点 T_0 における $\Delta G^0_{(l-c)}$ はつねに 0 なので、(1-4)式に $T = T_0$ 、 $\Delta G^0_{(l-c)} = 0$ を代入すると、融解時のエントロピーおよびエンタルピー変化が、(1-5)式、(1-6)式のように導き出せる。 $\Delta H^0_{(l-c)}$ は融解潜熱に相当し、DSC 測定等の熱容量の検出を介して実測できる値である。

$$\Delta S^0_{(l-c)} = \frac{\Delta H^0_{(l-c)}}{T_0} \quad (1-5)$$

$$\Delta H^0_{(l-c)} = T_0 \Delta S^0_{(l-c)} \quad (1-6)$$

1.2.2 過冷却と結晶核生成

温度の低下にともなう液体から結晶への相転移は、平衡論的には液体の Gibbs エネルギー曲線が結晶の Gibbs エネルギー曲線と交わる温度で引き起こされる。しかしながら、実際には結晶核生成には一定の過冷却が必要であり、結晶核生成の理解には速度論、確率論的な現象把握が不可欠である。

結晶核生成は、不均一核生成と均一核生成の2つのメカニズムに大別される。液体中に含まれる不純物や容器壁面などが核として作用する場合を「不均一核生成」、液体内の分子そのものが自発的に核となる場合を「均一核生成」と呼んでいる。

まずは均一核生成について詳述する。液体状態の各分子は、自由に熱運動を行なっている。これらの分子は、たがいに衝突したり離脱したりしながら、瞬間的、局所的に2分子以上のクラスターを形成している。本来分子は大きなクラスターとして存在した方が安定であるが、平衡凝固点 T_m 以上では熱エネルギーが十分に与えられているため形成されたクラスターはすぐに消滅し、大きなクラスターは確率的に生じない。ところが熱エネルギーの供給が小さくなり T_m 以下の過冷却状態になると、分子は次第に大きなクラスターを形成するようになる。やがてクラスターサイズが臨界半径 r^* を超えると、クラスターは消滅せずに残存し、結晶の核としてふるまうようになる。これをきっかけに系全体が加速度的に結晶化していく。Fig. 1-2 に、 r^* と結晶化の様子を示した。

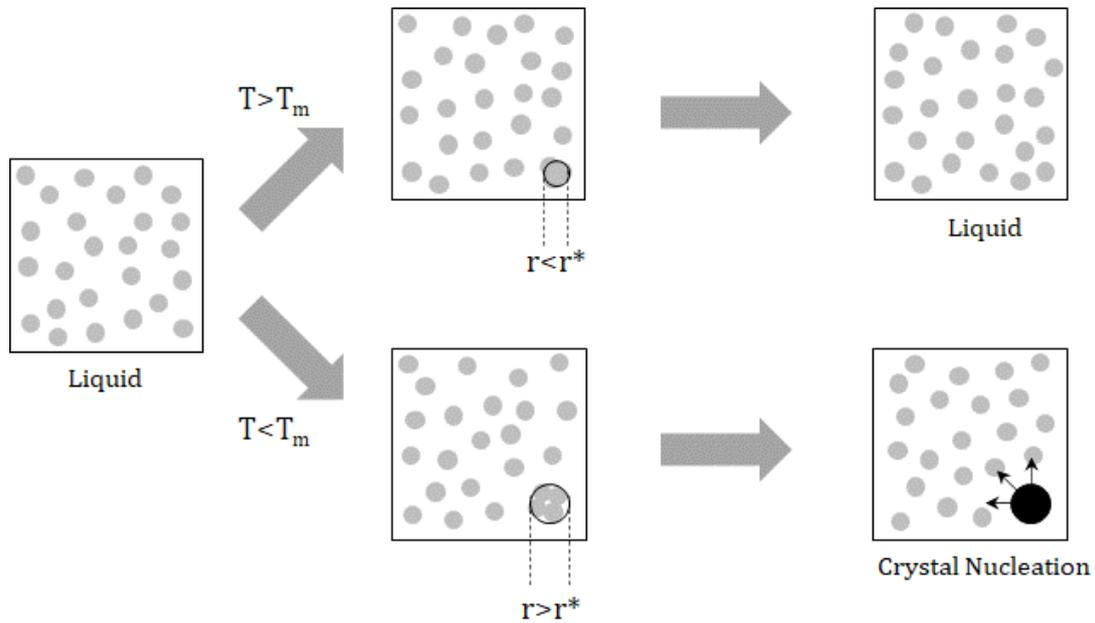


Fig.1-2 均一核生成のメカニズム [上]平衡凝固点以上の温度帯におけるクラスターの形成と消滅、[下]過冷却状態下におけるクラスターの形成と結晶核生成 (r : クラスター半径、 r^* : クラスターの臨界半径)

ある瞬間、ある温度における過冷却状態下の液体に球形の結晶のクラスターが形成されたと仮定すると、系全体の自由エネルギー変化 ΔG は、 γ をクラスターの表面エネルギーとし、半径 r の関数として次の(1-7)式のように表される。第1項は固液界面自由エネルギーに関する項、第2項はクラスターの体積自由エネルギーに関する項となる。

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G^0_{(c-l)} \quad (1-7)$$

体積自由エネルギーは、 $\Delta G^0_{(c-l)} = \Delta G^0_{(c)} - \Delta G^0_{(l)}$ と定めているため、第2項は T_m 以上で正の値、 T_m 以下では負の値をとる。過冷却状態下では、本来系が結晶である方が安定であるため、第2項の体積自由エネルギー項は負の値、すなわち結晶化に向かおうとする。しかし、クラスターが出現することで固液間の界面が形成されるため、第1項の界面自由エネルギー項は増加する。すなわち(1-7)式は、過冷却状態下における体積自由エネルギー

の安定化と表面自由エネルギーの不安定化の競合を意味している。半径の小さなクラスターでは第1項の不利が大きいため ΔG は正となり、系は安定化されずクラスターは消滅に向かう。しかし、ある臨界半径 r^* を超えれば、第2項の有利が大きくなるため ΔG が負になる。すなわち系が安定化されることになり、クラスターが次第に成長することになる。 ΔG の曲線は極大をもち、極大を与える半径が臨界半径 r^* である。この様子を、模式的に表したのが Fig. 1-3 である。

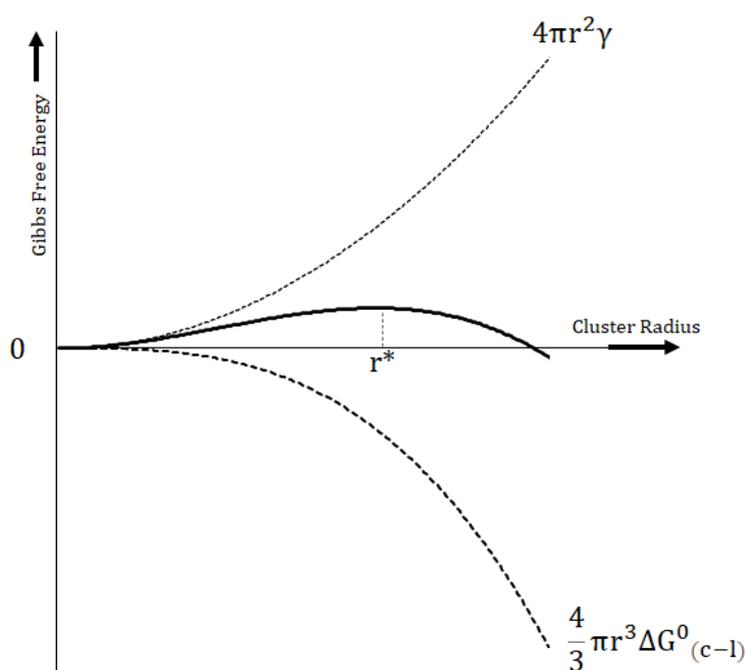


Fig.1-3 均一核生成におけるクラスター半径と Gibbs 自由エネルギー（固液界面自由エネルギーおよび体積自由エネルギー）の相関（ r ：クラスター半径、 γ ：表面自由エネルギー）

一方、不均一核生成では液体分子と不純物との界面エネルギーが重要となり、それを把握する尺度として、クラスターと不純物との接触角 θ が用いられている。ここでは、均一核生成の際に想定した球状のクラスターの代わりに、Fig. 1-4 のような平面状の壁面に対して、キャップ状のクラスターが接しているモデルを考える。このモデルでは、壁面の表面(S)、クラスター(C)、溶液(L)の3つの界面が生じるため、表面自由エネルギーも γ_{SC} 、 γ_{LC} 、 γ_{LS} の3つの要因を考える必要がある。

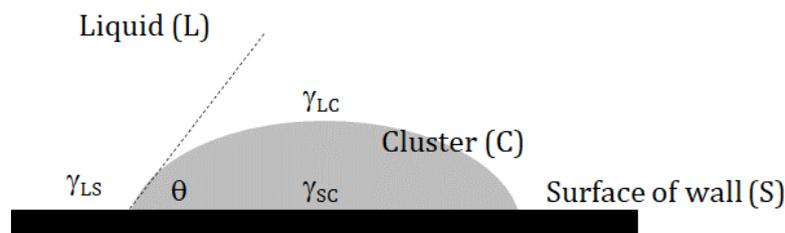


Fig.1-4 不均一核生成のメカニズム -クラスターが溶液壁面に接触した際に生じる3つの界面自由エネルギー (γ : 表面自由エネルギー)

細かい計算はここでは行なわないが、結果だけを示すと、結晶核生成による自由エネルギーの変化 ΔG は(1-8)式で表され、均一核生成とおける ΔG との差は $\frac{1}{4}(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$ となる。

$$\Delta G = 2\pi r^2 \gamma_{LC}(1 - \cos \theta) + \frac{1}{3} \pi r^2 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \Delta G^0_{(c-l)} + (\gamma_{SC} - \gamma_{LS}) \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta) \quad (1-8)$$

この式は、 θ が大きいほど壁面との親和性が悪く、より均一核生成に近くなることを意味している。結果として、 θ が大きいほど結晶核生成には大きな過冷却が必要となること

を表しており、こうした知見は医薬品や半導体といったさまざまな分野において優先的に効率よく結晶を得るためのテンプレートを構築する上で役立っている[1]。

本研究においては、エマルション状態と未乳化状態（バルク状態）それぞれにおける結晶化挙動の解析を行なっているが、これはそれぞれ均一核生成および不均一核生成のモデルとして捉えることができる。このときの核生成のプロセスを、Fig.1-5 に模式的に示した。

バルク状態では、壁面や系内のわずかな不純物が核として作用する。エマルション状態でもその液滴の中に不純物を含むものに関してはバルク状態と同様に結晶化するものの、それ以外の液滴は不純物を含まないため、全体的には均一に核生成していると言える。

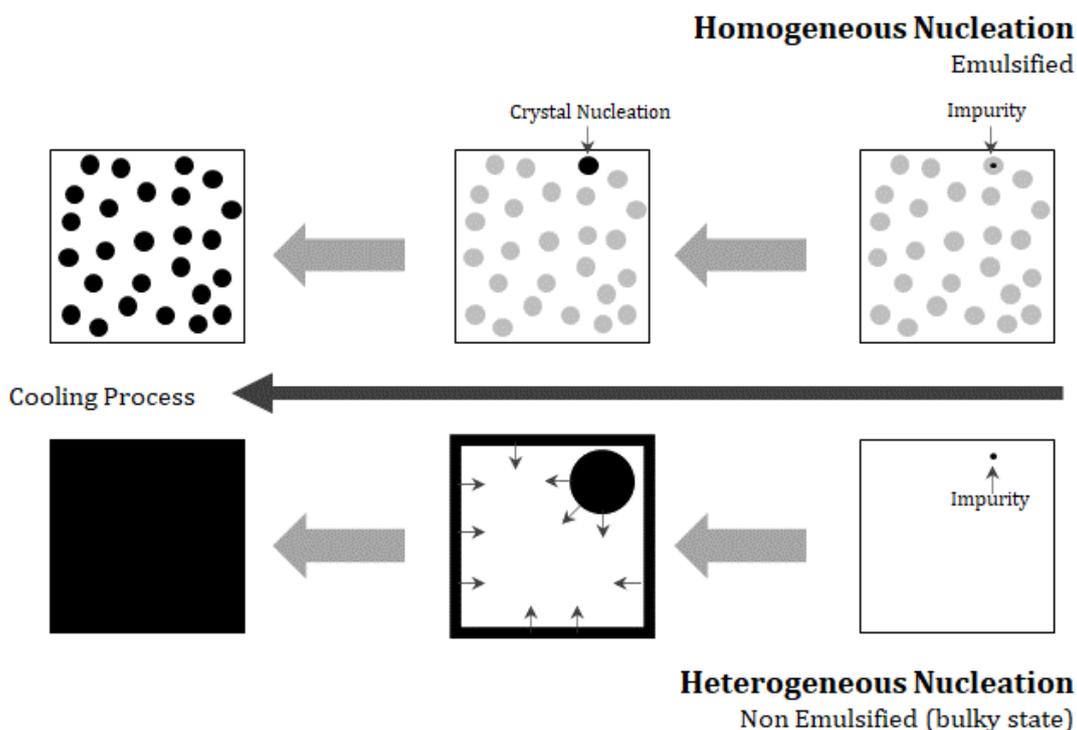


Fig.1-5 結晶核生成プロセス [上]均一核生成：エマルション状態下における分散相の結晶核生成プロセス、[下]不均一核生成：未乳化のバルク状態における結晶核生成プロセス

1.2.3 溶液の理想性

2種類の液体がひとつの系に共存したとき、両者は基本的にはどのような場合であっても混合しようとする。これは、エントロピーはつねに増大する方向へと向かうためであり、混合して存在した方がエネルギー的に安定であるからである。このときの混合の推進力は、混合によるエントロピー変化 ΔS_{mix} と温度 T の積 $T\Delta S_{\text{mix}}$ となる。

エントロピー変化 ΔS は、Boltzmann定数 k 、とり得る状態の数 W から、(1-9)式で定義されている。ある分子 A が単一成分で存在した場合の混合エントロピー変化 ΔS_A は(1-10)式で表され、このとき明らかに混合は行なわれていないので、混合エントロピー変化は0となる。AB溶液における混合エントロピー変化 ΔS_{AB} は、液体状態の分子 A と分子 B を混合させたとき、 A - A 間、 B - B 間、 A - B 間の分子間力がすべて同じであり、 A 、 B の配置は偏りなく実現すると仮定すると、(1-11)式で表されることになる。ただし、 A の分子数を N_A 、 B の分子数を N_B とする。

$$\Delta S = k \ln W \quad (1-9)$$

$$\Delta S_A = k \ln \frac{N_A P_{N_A}}{N_A P_{N_A}} = k \ln \frac{N_A!}{N_A!} = k \ln 1 = 0 \quad (1-10)$$

$$\Delta S_{\text{AB}} = k \ln \frac{N_A + N_B P_{N_A+N_B}}{N_A P_{N_A} \cdot N_B P_{N_B}} = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (1-11)$$

よって、混合にともなうエントロピー変化 ΔS_{mix} は、 S_{AB} と S_A の差で与えられることになる。分子数を物質量 n (mol)に置き換えても同じことなので、分子数 N_A 、 N_B をそれぞれ物質量 n_A 、 n_B とおき、1molあたりのBoltzmann定数である気体定数 R を導入してStirlingの

近似式で整理すると、 ΔS_{mix} は(1-12)式で表される。これが理想状態における混合エントロピー変化となる。

$$\Delta S_{\text{mix}} = S_{\text{AB}} - S_{\text{A}} = S_{\text{AB}} = -R \left(n_{\text{A}} \ln \frac{n_{\text{A}}}{n_{\text{A}} + n_{\text{B}}} + n_{\text{B}} \ln \frac{n_{\text{B}}}{n_{\text{A}} + n_{\text{B}}} \right) \quad (1-12)$$

(1-12)式中の、カッコ内の値はつねに負であるため、必然的に $\Delta S_{\text{mix}} > 0$ 、すなわち $S_{\text{AB}} > S_{\text{A}}$ の関係が成り立つ。よって、混合によってエントロピーが増大することが定量的に示される。

しかしながら、一般的に水と油が2層になって分離するように、必ずしもすべての場合において理想的な混合が行なわれるというわけではない。実際の混合にあたっては分子自身の特徴が大きく反映されるため、分子間での相互作用が一様にならない場合がほとんどであるからである。例えば、Aが極性分子でBが無極性分子であった場合、A-A間には強い相互作用が生じる一方で、A-B間には相対的な反発力が生じることになる。このような系では理想的な混合が行なわれない。場合によっては2相に完全に分離する場合もあるが、エントロピーの効果は $T\Delta S_{\text{mix}}$ であるため、高温であれば部分的に混合する場合もあり得る。

分子間相互作用が混合の前後で変化がなく、また混合に際しての体積変化、熱の出入りがなく、混合エントロピーが理想混合エントロピーとなるような溶液を理想溶液と呼んでいる。2種の分子がともに無極性分子で、分子体積にもほとんど差がない場合であれば理想溶液に近くなることも多い。水に関して言えばそれ自身が水素結合によって強く会合しているため、水溶液で理想溶液となるものはほとんどない。

1.2.4 溶液の混合エントロピーと平衡凝固点降下

物質 A に物質 B を少しだけ混合させた系を「系 AB」とし、A のみが存在する系を「系 A」とする。いずれの系とも温度 T において液体であるとする、各系の自由エネルギー $\Delta G_{AB(l)}$ 、 $\Delta G_{A(l)}$ はそれぞれ (1-13)、(1-14) 式のように表せ、混合による自由エネルギーの増加分 $\Delta G_{mix(l)}$ は、(1-15) 式で表せる。

$$\Delta G_{AB(l)} = \Delta H_{AB} - T\Delta S_{AB} \quad (1-13)$$

$$\Delta G_{A(l)} = \Delta H_A - T\Delta S_A \quad (1-14)$$

$$\Delta G_{mix(l)} = \Delta G_{AB(l)} - \Delta G_{A(l)} = (\Delta H_{AB} - \Delta H_A) - T(\Delta S_{AB} - \Delta S_A) = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1-15)$$

ここで系 AB が理想溶液であると仮定すると、混合にともなうエンタルピー変化がないので、 $\Delta H_{mix} = 0$ となる。一方、エントロピーは混合にともなって増大するため $\Delta S_{mix} > 0$ となることから、 $\Delta G_{mix(l)} < 0$ となることがわかる。これは $\Delta G_{AB(l)} < \Delta G_{A(l)}$ であることを示している、混合によって系の自由エネルギーが低下したことを表している。言い換えれば、自由エネルギーが減少する場合にのみ、混合が行われることを意味している。

$\Delta G_{A(l)}$ 、 $\Delta G_{AB(l)}$ を模式的に図示すると Fig. 1-6 のようになり、系 A より系 AB の自由エネルギーの方が低いことがわかる。また、Fig. 1-6 に結晶の自由エネルギー曲線 $\Delta G_{A(c)}$ を加えたものが Fig. 1-7 である。 $\Delta G_{A(l)}$ および $\Delta G_{AB(l)}$ と $\Delta G_{A(c)}$ との交点をそれぞれ T_m 、 T_m' とすると、相転移点すなわち平衡凝固点が混合によって T_m から T_m' へと降下することがわかる。これが平衡凝固点降下の原理である。

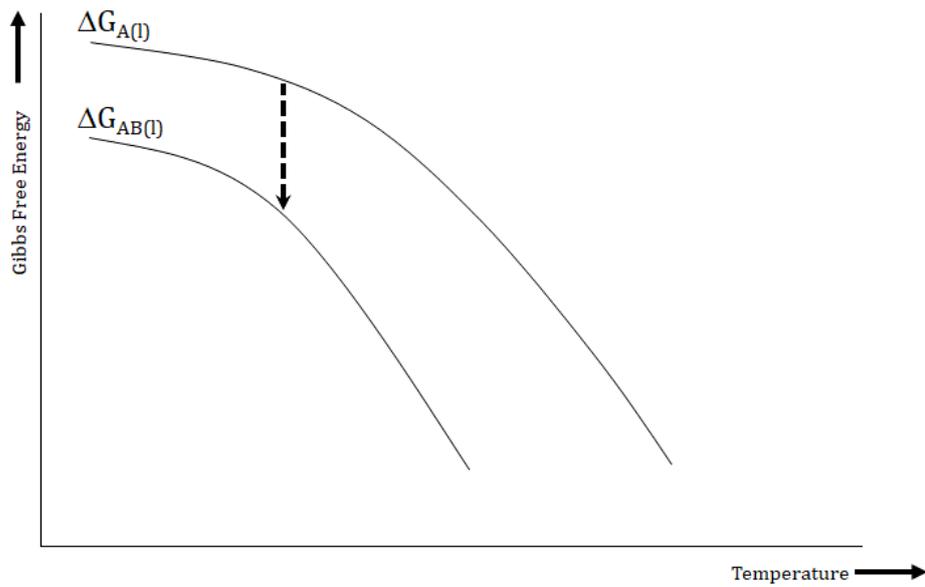


Fig.1-6 液体 A に B を混合した場合の Gibbs 自由エネルギー変化 ($\Delta G_{A(l)}$: 液体 A の自由エネルギー曲線、 $\Delta G_{AB(l)}$: 溶液 AB の自由エネルギー曲線)

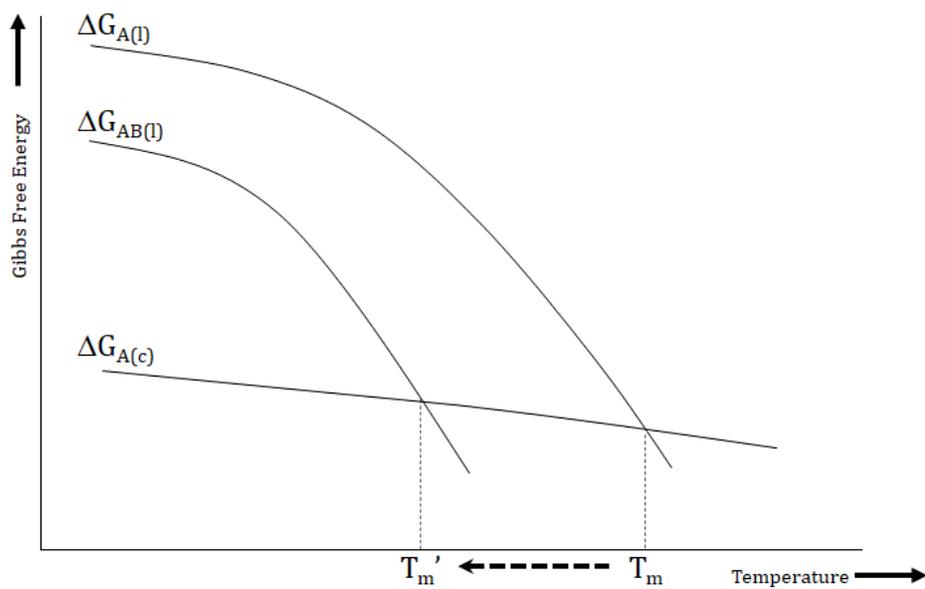


Fig.1-7 液体 A に B を混合した場合の Gibbs 自由エネルギー変化と平衡凝固点降下との相関 ($\Delta G_{A(l)}$: 液体 A の自由エネルギー曲線、 $\Delta G_{AB(l)}$: 溶液 AB の自由エネルギー曲線、 $\Delta G_{A(c)}$: 結晶 A の自由エネルギー曲線)

理想溶液では混合エントロピーが(1-12)式で示したとおりとなる。(1-12)式に、 $n_A + n_B = 1$ を代入して n_A で微分すると、溶液 1mol あたりの理想混合エントロピー ΔS_{mix} が、(1-16)式のように得られる。ここで n_A は A のモル分率であるため、 X_A を A のモル分率とし $n_A = X_A$ とおいて整理した。この(1-16)式を(1-15)式に代入して整理すると、(1-17)式が得られる。

$$\Delta S_{\text{mix}} = \frac{d\Delta S_{\text{mix}}}{dn_A} = -R \ln n_A = -R \ln X_A \quad (1-16)$$

$$\Delta G_{AB(l)} = \Delta G_{A(l)} + RT \ln X_A \quad (1-17)$$

(1-17)式より、 $RT \ln X_A$ がある温度 T における理想混合の自由エネルギー増大分に相当することがわかる。ただし X_A は 0 から 1 までの範囲しかとらないため、 $RT \ln X_A$ は負の値を示す。よって、 $RT \ln X_A$ は実際には自由エネルギーの減少分を示している。また、この値は分子数と温度だけに依存することがわかる。

ここで、系 AB が理想溶液であると仮定した場合の A の平衡凝固点降下について詳細に解説する。平衡凝固点降下とは、物質 A に物質 B を混合させたときの A の平衡凝固点が、A 単一成分の平衡凝固点に比べて低下する現象である。

物質 A-物質 B 系の温度と組成の相関(状態図)を Fig. 1-8 に模式的に示した。これは平衡凝固点を B のモル分率 X_B の関数として表したものであり、この曲線が平衡凝固点降下曲線に相当する。

$X_B=0.2$ の溶液を冷却していくプロセスを Fig. 1-8 の凝固点降下曲線上で表すと、次のような現象が生じる。点 P に位置していた溶液が冷却されると、やがて凝固点降下曲線上の点 Q に到達し、A の結晶が析出する。このとき A の純粋な結晶だけが生じるとすれば、点

PにおいてAの結晶とAとBを含む溶液は平衡状態にある。点Qにおける温度をTとおくと、この状態は(1-18)式で表すことができる。これを $\ln X_A$ について解くと、(1-19)式が得られる。

$$G_{A(c)} = \Delta G_{AB(l)} = \Delta G_{A(l)} + RT \ln X_A \quad (1-18)$$

$$-\ln X_A = \frac{\Delta G_{A(l)} - \Delta G_{A(c)}}{RT} = \frac{(\Delta H_{A(l)} - \Delta H_{A(c)}) - T(\Delta S_{A(l)} - \Delta S_{A(c)})}{RT} \quad (1-19)$$

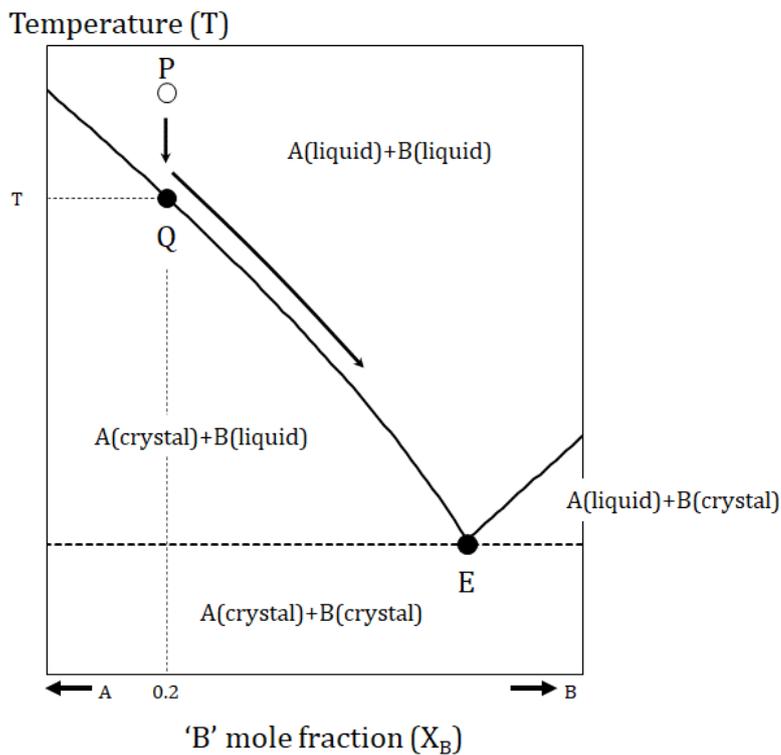


Fig.1-8 物質 A-物質 B 2 成分系の状態図

(1-19)式中の $\Delta H_{A(l)} - \Delta H_{A(c)}$ は A の融解エンタルピー $-\Delta H_{fusA}$ に等しく、また(1-5)式より $\Delta S_{0(l-c)} = \frac{\Delta H_{fusA}}{T_0}$ であるため、この T_0 を A 単一成分の平衡凝固点 T_{mA} で置き換えると(1-20)式のように表すことができる。これは Schröder の式と呼ばれており、組成と平衡凝固点

の相関を表した理論式である。ただし、ここでは ΔH_{fusA} が温度に依存しないことを前提としている。

$$\ln X_A = -\frac{1}{RT}(\Delta H_{\text{fusA}} - T\Delta S_{(1-c)}) = -\frac{1}{RT}\left(\Delta H_{\text{fusA}} - \frac{T\Delta H_{\text{fusA}}}{T_{\text{mA}}}\right) = \frac{\Delta H_{\text{fusA}}}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{mA}}} - \frac{1}{T}\right) \quad (1-20)$$

凝固点降下度 $\Delta T_m = T - T_{\text{mA}}$ は、(1-20)式を変形して(1-21)式で表されることになる。つまり、理想混合溶液の融点は、組成（モル分率）、単一成分の融点、融解エンタルピーの3つの要素によって決まり、分子体積や分子間相互作用といった分子自身の特性には全く依存しないことがわかる。このような溶液の性質を、「束一的性質（colligative property）」と呼んでいる。

$$\Delta T_m = \frac{R \cdot (T_{\text{mA}})^2 \cdot \ln X_A}{\Delta H_{\text{fusA}} - R \cdot T_{\text{mA}} \cdot \ln X_A} \quad (1-21)$$

Fig. 1-8 において点 Q よりもさらに冷却していくと、溶液部分は次第に濃縮され凝固点降下曲線に沿ってやがて点 E に到達する。点 E は物質 A と物質 B の2成分系における A と B のそれぞれの凝固点降下曲線の交点であり、共晶点（eutectic point）と呼ばれる。共晶点は系固有の値を示し、共晶点以下では A、B どちらの成分も液体としては存在し得ない。また、共晶点を与える組成を共晶組成と呼んでいる。

両者の凝固点降下曲線は必ずどこかで交差するため、2成分を含むあらゆる系は共晶点をもつはずであるが、実際にはいくつかの例外がある。例えば金属塩水溶液などでは、水を分子内に含んだ形で結晶化する場合があります、水和物と呼ばれる一種の化合物を形成する。

また、固溶体と呼ばれる状態を形成する場合もある。固溶体には2種類あり、一方の結晶構造の一部がもう一方の分子で置き換わった置換型固溶体と呼ばれるものと、一方の結晶構造の隙間にもう一方の分子が入り込む間隙型固溶体と呼ばれるものが知られている。さらに、Fig. 1-8 では点 Q から凝固点降下曲線に沿って E に到達するとしたが、冷却速度によってはここからずれる場合がある。特に、冷却過程で平衡状態をとるのに十分な時間が与えられなければ共晶点で結晶は析出せず、共晶点より低い温度で分子運動性が失われることになる。これはガラス転移と呼ばれる現象である。水溶液系について言えば、一般的に塩類の水溶液では共晶点をもつが、糖や水溶性高分子の水溶液はガラス転移する場合が多い。

1.3 本研究における実験手法

1.3.1 サンプル

食品中にはトリグリセリド (TAG) をはじめとした様々な種類の脂質が含まれており、そうした脂質はいずれも食品や生体組織の複雑な組成に組み込まれた形で存在している。このため、実際の系における脂質の相転移挙動や過冷却挙動を把握するためには、単一成分系での理解では不十分で、脂質成分どうしの相互作用を考慮する必要性が不可欠である。本研究では、食品における TAG の単純なモデルとして TAG 2 成分混合系を対象とし、その相転移・過冷却挙動について検討を行なうこととした。食品成分で代表的な 3 種の飽和脂肪酸から構成された単一酸型 TAG (Tristearin : SSS、Tripalmitin : PPP、Trilaurin : LaLaLa) に、Triolein (OOO) を混合させた系を対象として用いた。

また同時に、*n*-alkane (ALK) 2 成分混合系も用いた。本研究では、*n*-Hexadecane (HD) を分析対象とし、*n*-decane (DCA)、*n*-octane (OCT) と混合させた系を用いた。ALK 類は脂質の相転移・結晶化挙動の検討におけるモデル物質としてよく取り上げられている。特に HD は DSC におけるピークが鋭く相転移点の決定が比較的容易なこと [2]、結晶多型がないこと [3]、融点が 18°C 付近にあり常温で液体であることからサンプルハンドリングが容易であることなどといった利点があり、その操作性のよさから非常によく取り上げられている [2, 4-10]。

1.3.2 熱測定の手法と DSC の原理

本研究では、融点や過冷却解消温度（結晶化温度）の測定にあたって、示差走査熱量計（Differential Scanning Calorimetry ; DSC）を用いた。DSC は相転移温度や相転移にともなうエンタルピー変化など、熱の出入りをともなう状態変化を検出できる装置・手法として広く活用されている。食品の周辺に関して言えば、脂質の融点、過冷却解消温度の測定はもとより、デンプンの糊化温度やタンパク質の変性温度の測定[11]、食品中の不凍水の定量などにも利用されている[12]。

DSC には「入力補償型」と「熱流束型」の2つの方式がある。前者は基準物質とサンプルを同時に一定の速度で加熱しようとしたときに、両者を同じ温度で保つために必要とした熱量の差を測定するものであり、後者は両者に同時に同じ熱量を加えた際の温度の差を測定するものである。本研究で用いた‘SHIMADZU DSC-50’は熱流束型である。

熱流束型 DSC において、基準物質とサンプルの温度差を ΔT とすると、両者が定常状態のとき ΔT は一定である。このときの ΔT を ΔT_0 とすると、縦軸に ΔT 、横軸に経過時間をとった DSC チャートは $\Delta T = \Delta T_0$ の横軸に水平な直線で表される。この直線をベースラインと呼ぶ。

ところがある温度に達したときにサンプル側に熱の出入りが関与する反応が生じた場合、温度差は ΔT_0 ではなくなる。例えばサンプルが融解した場合を想定する。融解は吸熱反応であるため、融解時にサンプルに熱量を加えても定常状態時と比べると温度の上昇が鈍くなる。基準物質の温度上昇のペースは変わらないため ΔT は ΔT_0 よりも減少し、ベースラインから外れることになる。融解終了後、再び元の ΔT_0 に戻ろうとし、やがて元のベースラインに回帰する。この様子を表したのが Fig. 1-9 である。Fig. 1-9（下図）は、 ΔT を経過時間に対してプロットしたものであるが、これは最も基本となる DSC チャートである。実際には ΔT を熱容量の差 ΔQ に変換し、それを温度 T の関数として表したものが一般的である。

本研究における測定上の条件は、以下のとおりである。サンプル重量 15~30mg のサンプルを用い、それに対して 30~40mg の基準物質(アルミナ: α -Al₂O₃ powder for DTA Standard Material SHIMADZU)を使用した。サンプル、基準物質ともに、SHIMADZU アルミニウム耐圧セルに封入した。インジウムと蒸留水の融点から温度の校正を行った。得られたデータは ‘SHIMADZU TA60 for Windows’ によって解析した。

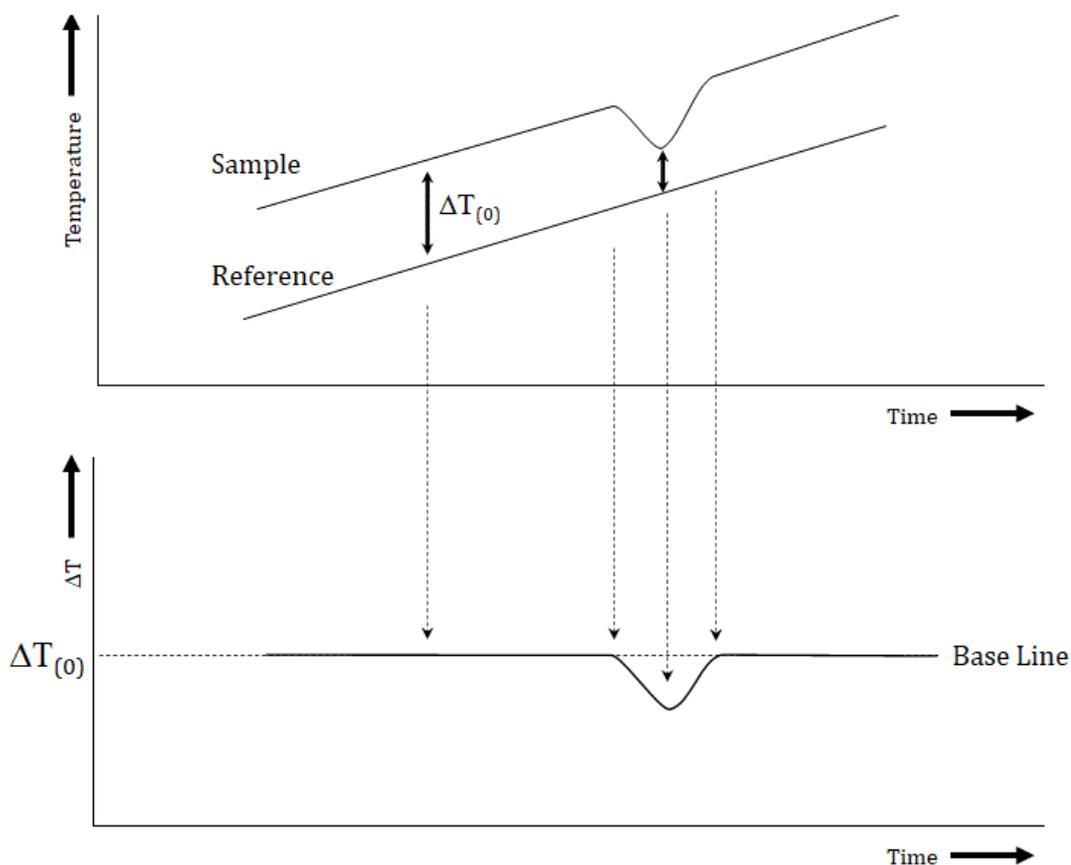


Fig.1-9 熱流束型 DSC の測定原理 [上]サンプル、リファレンスともに同時に同じ熱量を与えサンプル側に融解が生じた例、
[下]経過時間に対してサンプルとリファレンスの温度差 ΔT をプロットした DSC チャート

第2章

脂質の相転移の特性

2.1 トリグリセリドの機能と利用

一般的に生体に含まれる脂質の中で最も多くの割合を占めるのがトリグリセリド(TAG)である。例えば身近な食用油脂原料であるダイズでは、全成分中 16~22%が脂質成分であり、その脂質成分のうちの約 98%が TAG である[13]。動物性脂質においても同様に、乳脂の 98~99%[14]、サケやアジなどの魚肉筋肉中に含まれる脂質の 70~80%を TAG が占めている[15]。また TAG は、単位重量あたりの熱量が糖やタンパク質の 2 倍以上あるため、生体中で非常に効率性の高いエネルギー貯蔵物質として機能している[16, 17]。

TAG は、脂肪酸 3 分子とグリセリンがエステル結合することによって構成されている。その基本骨格を、Fig. 2-1 に示した。FA₁、FA₂、FA₃は、それぞれ構成脂肪酸を表している。構成脂肪酸は一般的に植物由来のものでは n-6 系不飽和脂肪酸が多く、動物由来のものでは飽和脂肪酸が多い。ただし動物由来のものであっても魚油に限っては例外で、高い生理活性機能を有する EPA や DHA などがよく知られているように、n-3 系高度不飽和脂肪酸を多く含んでいることが特徴的である。この脂肪酸組成は食物連鎖と深い関わりがあり、魚類が餌とする海洋プランクトンには n-3 系の TAG が多いことに由来していると考えられている[18]。

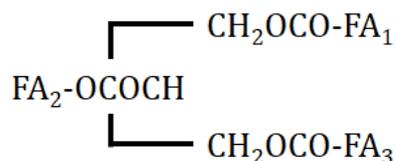


Fig.2-1 トリグリセリドの基本骨格

TAGの融点は、基本的に構成脂肪酸の種類によって左右される。脂肪酸は炭素鎖が長く、飽和度が高いものほど高融点となる傾向があるが、TAG自体も高融点の脂肪酸すなわち炭素鎖が長く、飽和度が高い脂肪酸を多く含むものが高い融点を示す。よって、不飽和脂肪酸が多い植物油や魚油は常温で液状のものが多く、飽和脂肪酸の多い牛や豚などの動物油は常温で固体状であることが多い。

ところで、食品の品質設計を行う上で脂質が機能的にふるまえる状態を作り出すことは重要である。特に、脂質が主成分となっている食品においてはより重要となってくる。例えばチョコレートでは、適度な耐熱性と体温付近での速やかな融解という2つの物性が要求されるが、これは製造段階における調温操作、異なる融点を持ったTAGの混合などによって実現されている[19]。また、脂質が存在する状態にも注意が必要である。特にアイスクリームやマヨネーズ、マーガリンに含まれる脂質成分は、組織中に細かく分散した形で存在しているが、こうした乳化状食品においては分散状態を長期間にわたって安定に保つことが品質設計上重要な要件になってくる。こうした課題を解決するために、加工操作や界面活性剤の選定などの多くの検討がなされてきた[20]。

TAGは、食品ばかりでなく化粧品や塗料などの工業分野でも多く利用されている。例えば、ハンドクリームや乳液などの成分としてオリーブ油やひまし油などが配合されているが、これらは皮膚表面からの水分の蒸散を抑制する効果があるとされている。こういった用途で利用する場合は、適度な展延性と粘度が必要となる。また工業塗料中には、大豆油ややし油などが成分のひとつとして含まれており、これらに含まれるTAG中の不飽和結合が架橋を形成することで、塗膜に耐久性を持たせる役割を果たしている[21]。

このように、TAGは動物・植物を問わず、生体全般において重要な脂質成分であり、食品をはじめとした様々な分野で広く活用されている。また、TAGの物性が食品や製品そのものの機能性に大きな影響を与える場合も多いといえる。

2.2 脂質の状態と相転移

このように脂質は様々な機能を担っているが、その時々の場合に応じて好ましい状態で存在していなければ想定していた機能を果たすことができない。特に脂質が液状か固形状であるかは、その機能を左右する重要な要件となる。本項では、脂質の状態と相転移にフォーカスし、その特徴を概観する。

2.2.1 結晶化挙動・融解挙動

脂質の結晶化挙動の分野で特によく着目されるのは、O/W エマルションをはじめとした微細な空間中での結晶化挙動である。食品や医薬品、化粧品などに含まれる脂質は、多くの場合においてバルクな状態では存在しておらず、界面の効果や共存物質との相互作用といった種々の影響を受けており、一種の束縛状態下におかれている場合が少なくない。O/W エマルションはそれらのモデル系としてよく取り上げられている。

結晶核生成の理論については第1章で詳述したが、微細液滴中の結晶化温度はバルク状態と比較してかなり低い値を示す。これは、核生成のメカニズムが不均一から均一へと移行したことが要因であるとされており、O/W エマルションに関しても同様の解釈がされている[22, 23]。すなわち、バルク状態ではわずかな不純物の存在が系全体の結晶化を引き起こすが、O/W エマルションとして脂質を分散させることで、不純物も各油滴中に分散されるため、不純物を含まない系の割合が相対的に増加することになるためである。

O/W エマルション中の油相に TAG を用いた最も単純で基礎的な研究は、Skoda らによって行なわれた[22]。彼らは、TAG の結晶化挙動を核生成の理論から熱力学的に説明しており、結晶化において重要なパラメータとなる表面自由エネルギーや核生成頻度などの数値を算出している。さらに結晶化温度のエマルション粒径依存性や、界面活性剤の種類依存性などを含めた総合的な検討も行なわれた。Kloek らは、Skoda らの研究をさらに発展させ、NMR や超音波測定などの手法を用いることで、TAG 混合溶液の結晶化メカニズムのよ

り詳細な解析を行なっている[24]。また Zhao からも同様の研究から、エマルション中での核生成の理論を説明しており、結晶成長の空間的抑制についても言及している[25]。

現象として TAG の過冷却挙動を観察した報告は、結晶化温度の粒径依存性を確認したものや[2, 4, 5]、界面活性剤の種類が結晶化温度に与える影響を検討したものなど[6, 7, 26]、種々の条件を変えたものが数多くあり、その観察手法も DSC や超音波音速法を中心に[2]、NMR や ESR なども用いられている[27]。界面活性剤の影響については未だ統一的な見解は得られておらず、界面活性剤の種類によっては液滴内の脂質の結晶化を促進するものがあることが明らかとなっている。これは油滴内に突き刺さった界面活性剤の疎水基が核として働く、いわゆる「鋳型 (template) 効果」に原因があるとされている[8]。このため McClements らは、「バルク状態での不均一核生成」と「エマルション表面での不均一核生成」を区別する必要性を主張している[2]。油相にジグリセリド類を添加したとき、それが結晶化を促進する場合があることも報告されており、これに関しても同様の鋳型効果が指摘されている[28, 29]。

また融解挙動に目を向けると、TAG の平衡凝固点降下現象についてこれまでいくつかの報告がされてきており、例えば Rossell が様々な TAG 混合系に対して、Fig. 2-2 のような状態図を示している[30]。さらに Knoester らは、TAG 混合溶液の理想性などの熱力学的観点から、より詳細な解析を行なっている[31, 32]。凝固点降下挙動の把握は、複雑な組成をもつ食品においてその製造工程や保存条件などの面から非常に重要であると言えるが、知見の集積はそれほど進んでいないのが現状である。

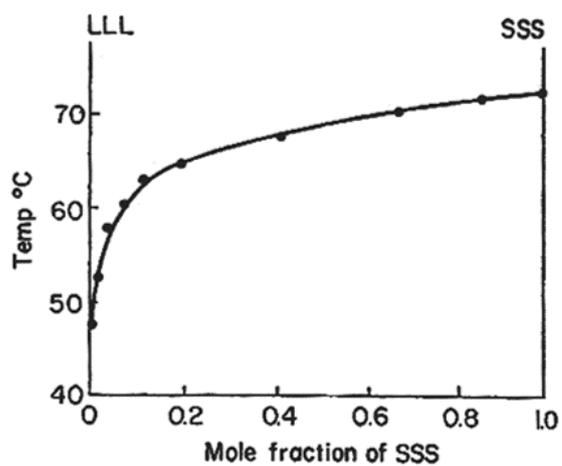


Fig.2-2 Tristearin(SSS)-Trilaurin(LaLaLa) 2 成分系の状態図 [30]

2.2.2 結晶多形

TAGをはじめとした脂質には、その結晶構造のちがいによって α 型、 β' 型、 β 型といったいくつかの結晶型が存在している。これは結晶多型と呼ばれる現象であるが、それぞれ結晶構造が異なるものであり熱力学的安定性も異なる。このため、各結晶型はそれぞれ固有の融点を持っている。よって、食品などの製造段階で目的とする融点の結晶型を優先的に現出させることが不可欠であるため、そのメカニズムを解明することや各結晶構造の特徴を把握しておくことは重要であると言える。

結晶型を特徴づける要因は、分子鎖傾斜、鎖長構造、長面間隔、副格子構造といった分子構造である。これらは、IR、Ramanといった分光学的手法、X線回折測定、あるいはDSCなどの熱測定によって分析され、詳細な報告がなされてきた。Satoの総説[33]をはじめとして、基礎的な知見をまとめたものは数多くあり[34-39]、ココアバターにおける結晶多形[40-46]や、マーガリン、ショートニングにおける結晶多形[47-50]、乳脂における結晶多形[51, 52]など、その対象は多くの食品におよんでいる。また、結晶構造のより精密な解析が可能なSR-XRDが脂質の分野においても応用されるようになり、これによって多形にもなう複雑なDSCピークの帰属が可能となった[3]。Kellensらがこの手法による詳細な解析を初めて成功させ[53-55]、さらにUenoらによるSOSの液晶相の検出[56]、KalninらによるO/Wエマルション中の多形現象の解析[57]など、TAGの結晶構造はより詳細で精密な観察が可能となってきている。

2.2.3 ガラス状態

ここまでは、結晶と液体の関係だけを概観してきたが、多くの物質はガラス状態をとり得る。ガラス状態とは、巨視的な物性は固体であるが、結晶のような規則正しい分子配列を持たず、過冷却状態のまま流動性を失った状態である。食品中において、糖やデンプン、タンパク質などがガラス状態で存在している場合はめずらしくない[58]。また合成高分子はもとより、金属[59, 60]や水[61]などの多くの物質がガラス状態をとり得ることが明らかにされている。ところが、脂質のガラス状態に言及したものはわずかにリン脂質に関する報告がある程度で[62]、TAG については皆無である。これは、他の成分における多くの詳細な報告と比較すると、やや意外な印象を受ける。

ガラス状態下では結晶核が生成せず、生体内の細胞や組織が結晶の成長にともなって破壊されることがない。したがって、TAG のガラス転移は生体の低温耐性や食品の低温貯蔵下での劣化抑制などにおいて有利に働くことが期待される。食品で重要となる食感や保存性などへの寄与も期待できると言え、今後この分野での研究の進展が期待される。

第3章

脂質混合溶液の融解挙動

3.1 はじめに

脂質混合溶液の相転移挙動を把握するため、まずは融解挙動の特性を調べた。様々な混合比の脂質2成分混合系の融点をDSCの昇温曲線から決定し、状態図を作成することとした。サンプルとしては、大きくトリグリセリド (TAG) 混合系と *n*-Alkane (ALK) 混合系の2つのパターンを取り上げ、前者は Tristearin-Triolein 系、Tripalmitin-Triolein 系、Trilaurin-Triolein 系の3種類、後者は *n*-Hexadecane-*n*-Decane 系、*n*-Hexadecane-*n*-Octane 系の2種類とした。

さらに凝固点降下度から溶液の混合の理想性について定量的に理解することとし、各系の理想性について水溶液と比較しながら議論することとした。

3.2 実験方法

トリグリセリド (TAG) 混合系については、Tristearin (SSS; Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; Osaka, JPN)、Tripalmitin (PPP; Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; Osaka, JPN)、Trilaurin (LaLaLa; Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.; Tokyo, JPN) をそれぞれ Triolein (OOO; Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; Osaka, JPN) に対して様々な組成で混合させたものをサンプルとした。これを 100°C のオーブン中で数分間予備加熱することで均一な溶液を調製し、溶融状態のまま DSC 測定用のセルに封入したものを測定に供した。測定を開始する前に、DSC セルに封入したサンプルを 80°C で 5 分間 DSC 装置内で保持することで 2 回目の予備加熱を行なった。これは、サンプル封入時のわずかな時間中に発生した結晶核を完全に消滅させるためである。その後、液体窒素を用いて -3°C/min の一定な冷却速度で -50°C 付近まで冷却した後、+3°C/min で再び 80°C 付近まで昇温し、SSS、PPP、LaLaLa の結晶化挙動を観察した。

n-Alkane (ALK) 混合系では、*n*-Decane (DCA; Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.; Tokyo, JPN)、*n*-Octane (OCT; Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.; Tokyo, JPN) をそれぞれ *n*-Hexadecane (HD; Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.; Tokyo, JPN) に対して様々な組成で混合させたものをサンプルとした。これらの物質はいずれも室温で液体であるため、TAG 混合系で行なった予備加熱は行なわずに混合直後の溶液をそのまま DSC 測定に供した。DSC における冷却、昇温は TAG と同様の条件で行った。

本研究で用いた脂質成分の物性値は Table 3-1、実験手順は Fig. 3-1 に示した。

Table3-1 本研究で使用した各種脂質成分の物性値

| | | Triolein (OOO) | Tristearin (SSS) | Tripalmitin (PPP) | Trilaurin (LaLaLa) |
|-------------------------------------|-----------|-------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|
| Norminal purity(%) | | 60 | 90 | 80 | 98 |
| Mw(g/mol) | | 886 | 892 | 807 | 639 |
| T _m (K) | β-form | | 346 | 339 | 320 |
| | β'-form | 226 | 337 | 317 | 307 |
| | α-form | | 327 | 305 | 287 |
| | Reference | [63] | [64] | [64] | [64] |
| ΔH _{fus} of β-form(kJ/mol) | | | 180 | 168 | 123 |
| Reference | | | [31] | [31] | [31] |

| | | <i>n</i> -Hexadecane (HD) | <i>n</i> -Decane (DCA) | <i>n</i> -Octane (OCT) |
|----------------------------|-----------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Norminal purity(%) | | 97 | 99 | 99 |
| Mw(g/mol) | | 227 | 142 | 114 |
| T _m (K) | | 291.3 | 243.5 | 216.4 |
| | Reference | [65] | [65] | [65] |
| ΔH _{fus} (kJ/mol) | | 51.9 | 28.6 | 20.7 |
| Reference | | [65] | [65] | [65] |

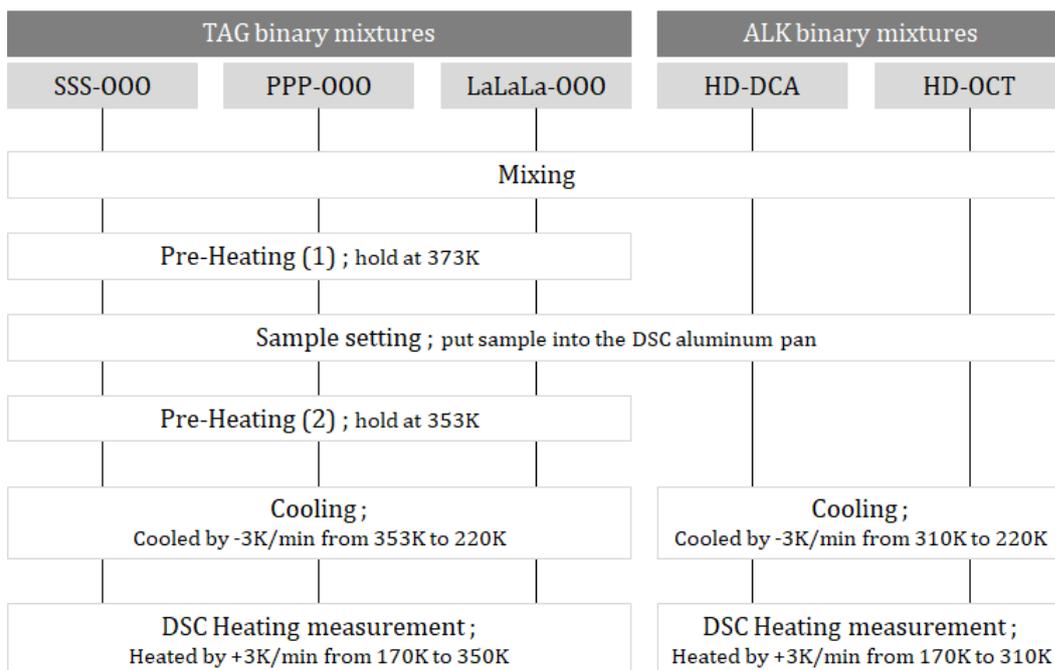


Fig.3-1 本研究における混合脂質溶液の融解温度測定実験のサンプル調製と測定条件

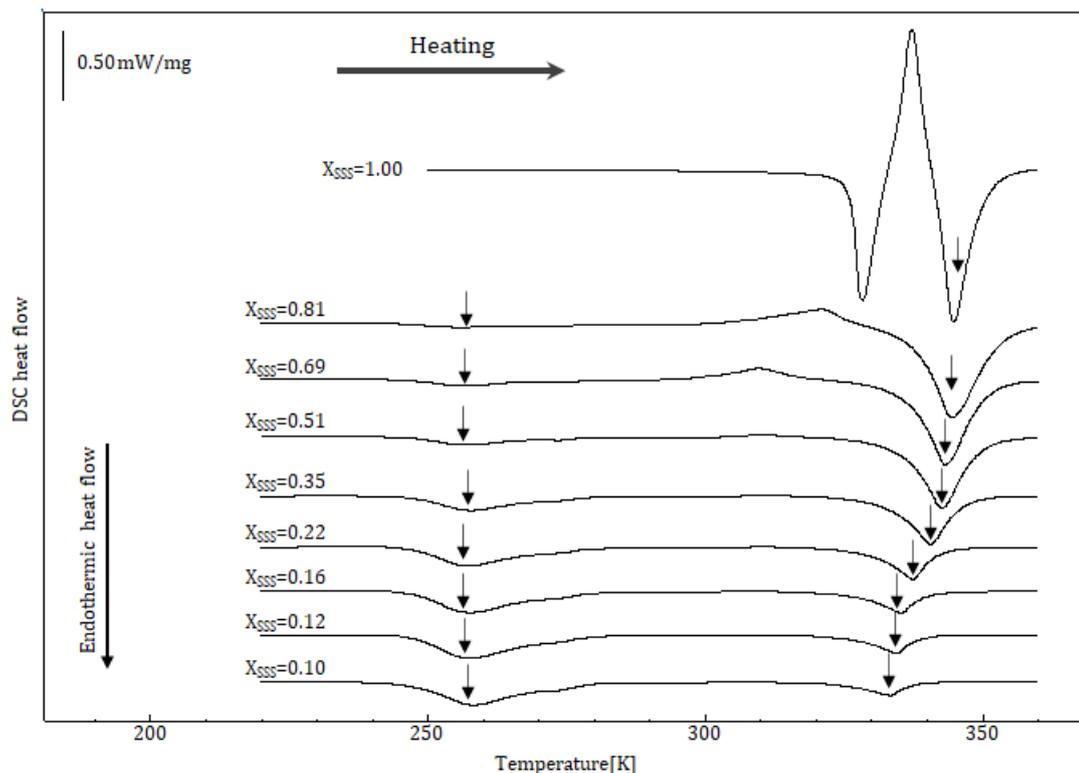
3.3 結果と考察

3.3.1 混合脂質溶液の融解挙動

TAG 系の融解挙動の一例として、Fig. 3-2 に SSS-000 系の DSC 昇温曲線を示した。X_{SSS} は SSS のモル分率を表している。X_{SSS} = 1.00 のサンプルを除くすべてのサンプルで、330~350K 付近に高温側の吸熱ピーク (T_{m-high})、250~260K 付近に低温側の吸熱ピーク (T_{m-low}) が観察された。X_{SSS} = 1.00 については、T_{m-high} より 20°C ほど低温側から、吸熱、発熱の繰り返し挙動が特徴的に確認された。T_{m-high} は、SSS の量が少なくなるにつれて低温側へとシフトしていく様子が確認され、T_{m-low} は組成による違いがほとんど見られなかった。

TAG には結晶多形現象があるため、まずは冷却によって得られた結晶がどのタイプの結晶であったかを判断する必要がある。これに関しては、Ng, W. L. が PPP-000 系を -5°C/min で冷却したものを +5°C/min で昇温した DSC 曲線について、高温側に現れる最も大きな吸熱ピークが PPP のβ型結晶の融解と対応すると結論づけている [63]。本実験では、Ng, W. L. が行なった冷却速度よりもさらに緩慢な冷却を行っており、安定な結晶がより析出しやすい条件であったこと、また SSS 単一成分 (X_{SSS}=1.00) における最も高温での吸熱ピーク温度の測定値が、Table 3-1 で示したβ型 SSS 結晶の融点の文献値とほぼ一致したため、各組成比における T_{m-high} を、β型 SSS 結晶の融解にともなうものであると判断した。したがって、Fig. 3-2 中の X_{SSS}=1.00 の DSC 曲線における 320~350K 付近の吸熱、発熱の繰り返し挙動は、冷却過程で生じていた不安定結晶が融解し、融解の途中で一旦安定なβ型結晶へと再結晶したものが、再び融解したものと考えられる。

このような吸熱と発熱の繰り返し挙動は他の TAG 系には認められなかったが、組成比の減少にともなう T_{m-high} の低下現象に関しては PPP-000 系および LaLaLa-000 系についても同様の挙動が確認された。SSS-000 系と同様 Table 3-1 に示した文献値との比較したところ、PPP-000 系、LaLaLa-000 系についても、T_{m-high} はそれぞれのβ型結晶の融解にともなうものであると判断できた。

Fig.3-2 Tristearin(SSS)-Triolein(OOO)系の DSC 昇温曲線 (X_{SSS} : SSS のモル分率)

また Fig3-3 に示した状態図のとおり、 T_m -low についてはほとんど変化が見られなかった。Rosel[30]やNortonら[66]によれば、SSS-000系で観察される低温側のピークはすべての組成範囲にわたって変化がないため、共晶にともなうものであると報告しており、本研究でも同様の結果が観察された。Satoらの最近の報告によれば、PPP-SSS系では α 型、 β' 型では相溶するが、 β 型では相分離して共晶を形成するとされており[3]、形成される結晶型によって結晶どうしの溶解度が異なるとされている。このように、含まれる脂質の種類や形成される結晶型によっても、単純な共晶系をとるとは限らないことが示されている。

この系が共晶系であると仮定しても、共晶組成が $X_{000}=1$ に限りなく近いと考えられるため、検出精度の問題から状態図中で T_m -highと T_m -lowが交差する点を確認することはできなかったが、状態図から判断する限り、 $X_{000}=1$ にかなり近い部分で T_m -highの降下曲線の延

長と T_m -low が交差すると考えるのが自然である。よって、SSS-000 系はある組成において共晶点を取り得るものと判断してよいだろう。同様の挙動は、Fig. 3-4 に示した PPP-000 系に関しても認められ、これに関しても共晶系であると判断できる。 T_m -high と T_m -low をおおよその近似式で表し、その交点から共晶点 T_e と共晶組成を求めた計算結果だけを示すと、単一成分における 000 の $T_m=266\text{K}$ に対して、SSS-000 系では $T_e=258.0\text{K}$ 、共晶組成 $X_{\text{SSS}}=2 \times 10^{-8}$ 、PPP-000 系では $T_e=259.5\text{K}$ 、共晶組成 $X_{\text{PPP}}=4 \times 10^{-5}$ に相当する。

SSS-000 系および PPP-000 系の挙動についてまとめると、SSS、PPP の融点、すなわち T_m -high が降下していることから、両者は結晶化の直前までは相分離しておらず、エントロピーの効果によって相互によく混合していることがわかる。また T_m -low にほとんど変化がないことから、この温度でこの系は共晶状態を取り得るものと推察される。よって、液体の 000 に対して SSS や PPP の結晶はほとんど溶け込まないと判断でき、結晶どうしの相互溶解性はほとんどないと言える。つまり、分子化合物や固溶体などのような形態をとらないということが示唆され、両者がともに共存物質を排除する形で独立的に結晶化している、すなわち単純な共晶系をとるものと考えられる。

なお、 T_m -low の測定は行っていないものの、LaLaLa-000 系の結果についても Fig. 3-5 に示した。

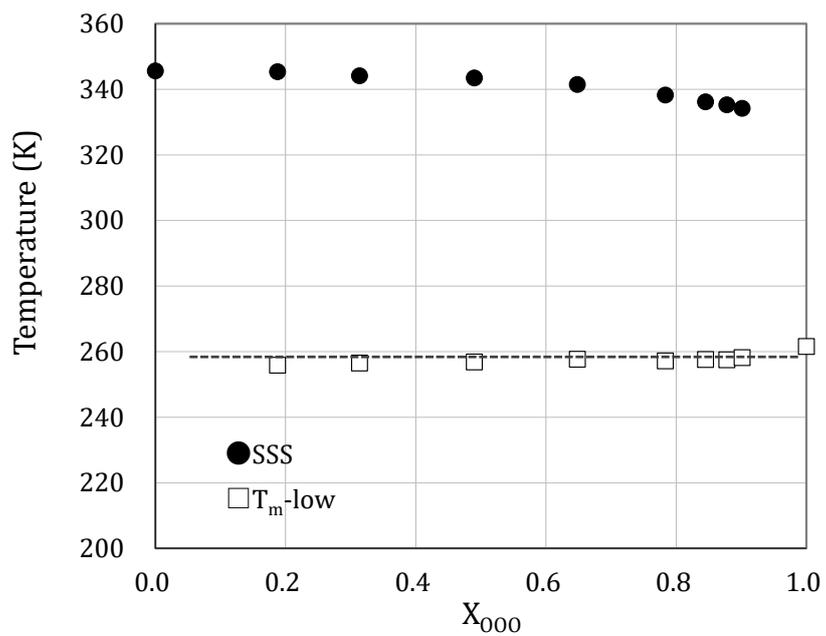


Fig.3-3 Tristearin(SSS)-Triolein(OOO)系の状態図 (X_{OOO} : OOO のモル分率)

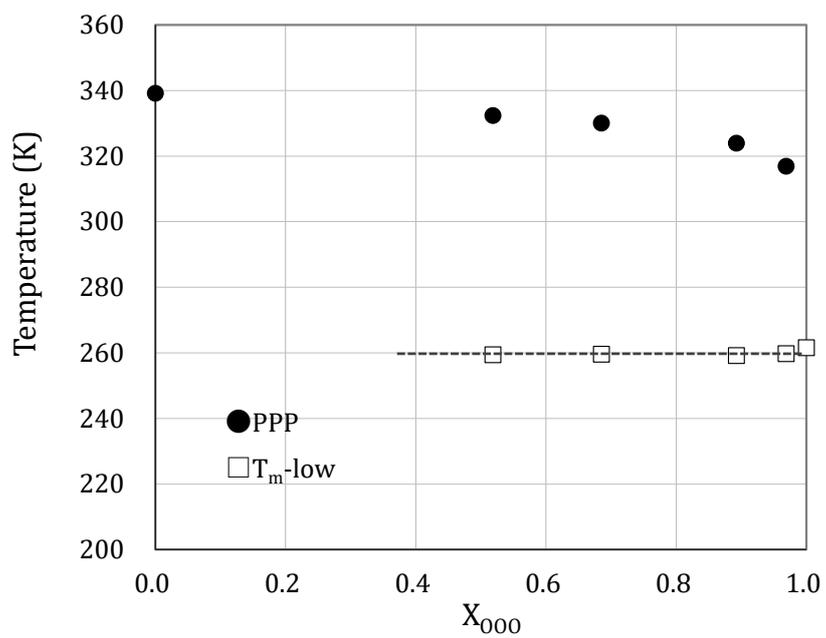


Fig.3-4 Tripalmitin(PPP)-Triolein(OOO)系の状態図 (X_{OOO} : OOO のモル分率)

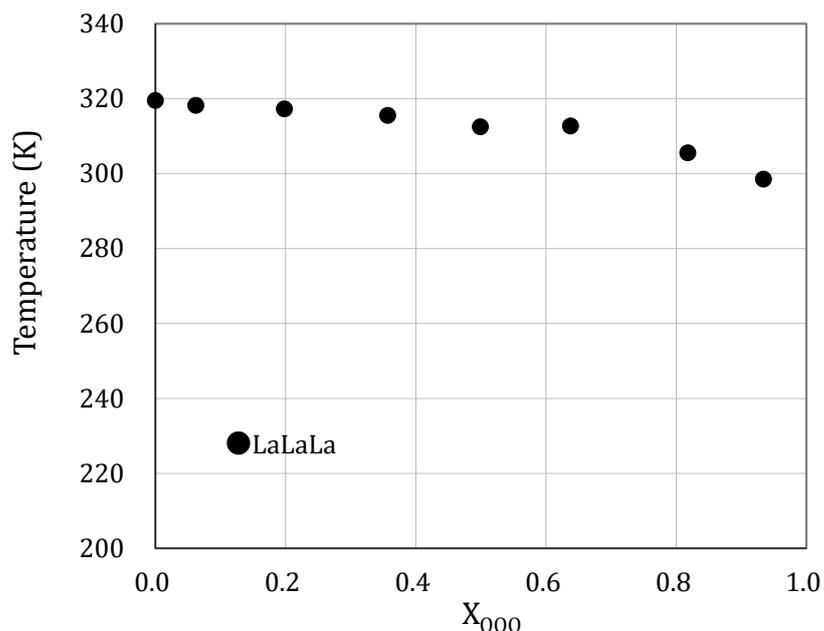


Fig.3-5 Trilaurin(LaLaLa)-Triolein(OOO)系の状態図 (X_{OOO} : OOO のモル分率)

次に ALK 混合系について、HD-DCA 系の結果を Fig. 3-6 に示した。こちらも SSS-000 系、PPP-000 系同様、単純な共晶系をとることがわかった。しかし Fig. 3-6 に示した状態図からもわかるように、 X_{DCA} が 0.1 以下の領域で、 T_m -low の急激な低下が観察された。これと同様の現象は一部のコレステロールエステル(Chol-est)-コレステロール(Chol)系における Chol-est についても報告されており、ある限られた組成範囲内で Chol の結晶が Chol-est にわずかながら溶解するためであると説明されている [67]。今回のケースについてもひとつの要因として考えられる。

HD-OCT 系についても Fig. 3-7 に示した。これについては、LaLaLa-000 系と同様、 T_m -low は測定していない。

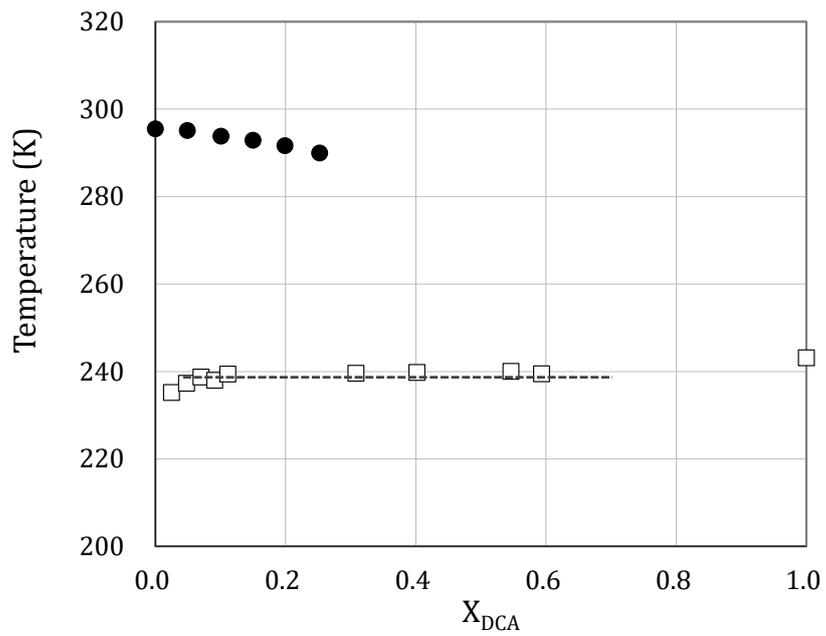


Fig.3-6 *n*-Hexadecane(HD)-*n*-Decane(DCA)系の状態図 (X_{DCA} : DCA のモル分率)

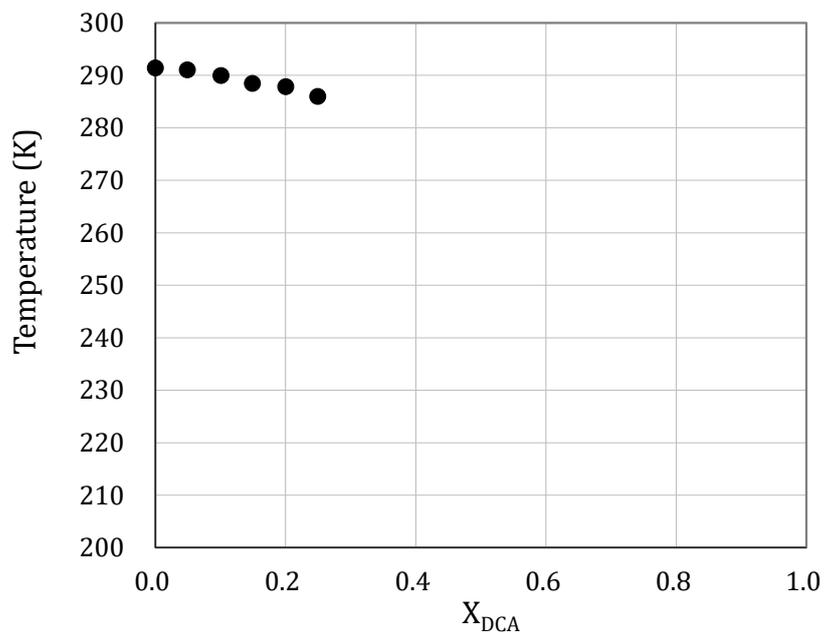


Fig.3-7 *n*-Hexadecane(HD)-*n*-Octane(OCT)系の状態図 (X_{DCA} : DCA のモル分率)

3.3.2 凝固点降下と溶液の理想性

第1章より、理想混合溶液における物質Aの凝固点降下度は、Aのモル分率 X_A 、A単一成分における平衡凝固点 T_{mA} 、および融解にともなうエンタルピー変化 ΔH_{fusA} の3つの要素によって求められることがわかった。つまり、理想状態における凝固点降下度 ΔT_m^{ideal} は、 T_{mA} と ΔH_{fusA} のパラメータから $\ln X_A$ の関数として表すことができ、ある組成における融点の実測値がわかれば、実測値と理論値の差から混合の理想性を定量的に議論することができる。

ここで、理想溶液におけるAの凝固点降下度の理論値 ΔT_{mA}^{ideal} を(3-1)式で表し、 ΔT_{mA}^{ex} を、融点の実測値 T_m^{ex} とA単一成分の融点 T_{mA} の差として、(3-2)式のように定義する。

$$\Delta T_{mA}^{ideal} = \frac{R \cdot (T_{mA})^2 \cdot \ln X_A}{\Delta H_{fusA} - R \cdot T_{mA} \cdot \ln X_A} \quad (3-1)$$

$$\Delta T_{mA}^{ex} = T_m^{ex} - T_{mA} \quad (3-2)$$

Fig. 3-8~3-12にSSS、PPP、LaLaLaおよびHDの融点の実測値をプロットし、理論値 T_{mA}^{ideal} を実線で示した。 T_{mA}^{ideal} は、(3-1)式中にTable3-1の T_m 、 ΔH_{fus} の各物性値および $R=8.31\text{J/K}\cdot\text{mol}$ を代入することで ΔT_{mA}^{ideal} を求め、この値に T_{mA} を加えることで算出した。

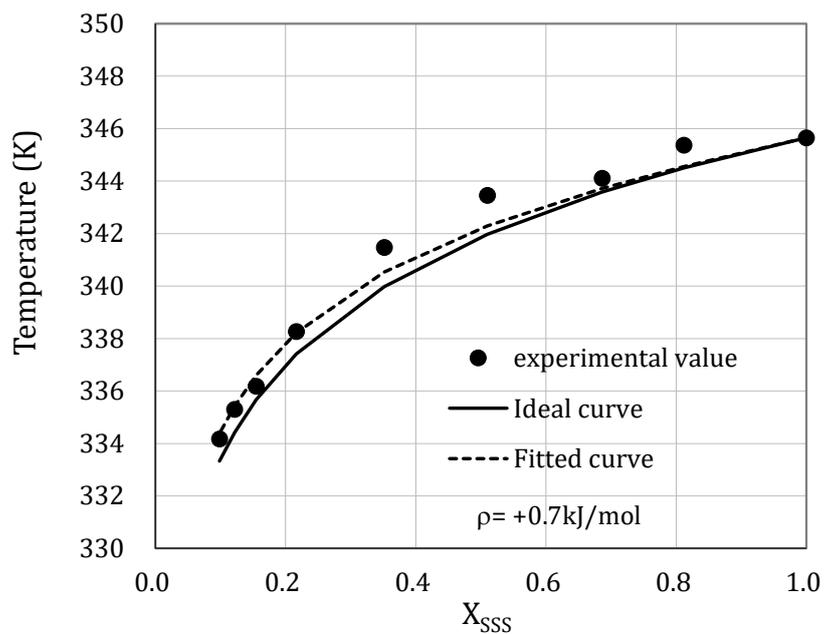


Fig.3-8 Tristearin(SSH)-Triolein(OOO)系における SSH の平衡凝固点降下曲線 (X_{SSS} : SSH のモル分率)

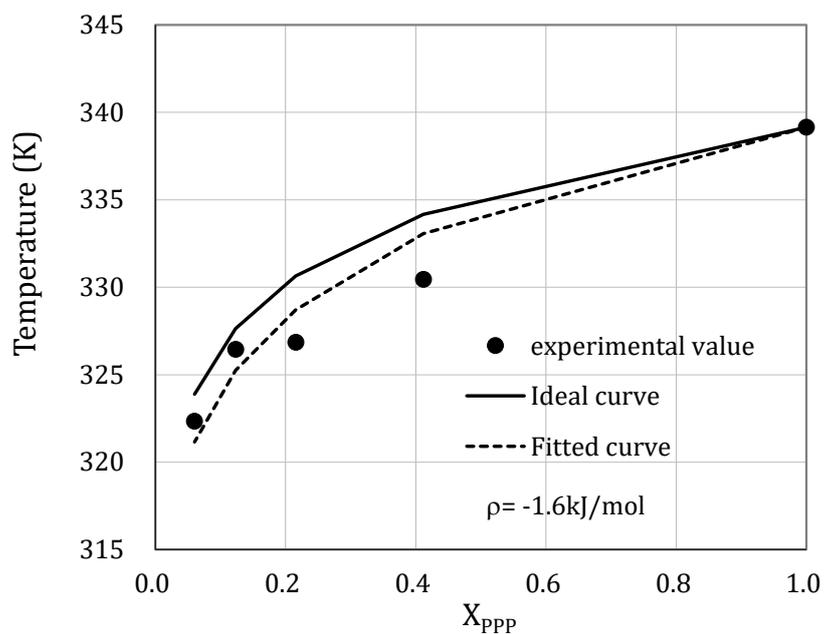


Fig.3-9 Tripalmitin(PPP)-Triolein(OOO)系における PPP の平衡凝固点降下曲線 (X_{PPP} : PPP のモル分率)

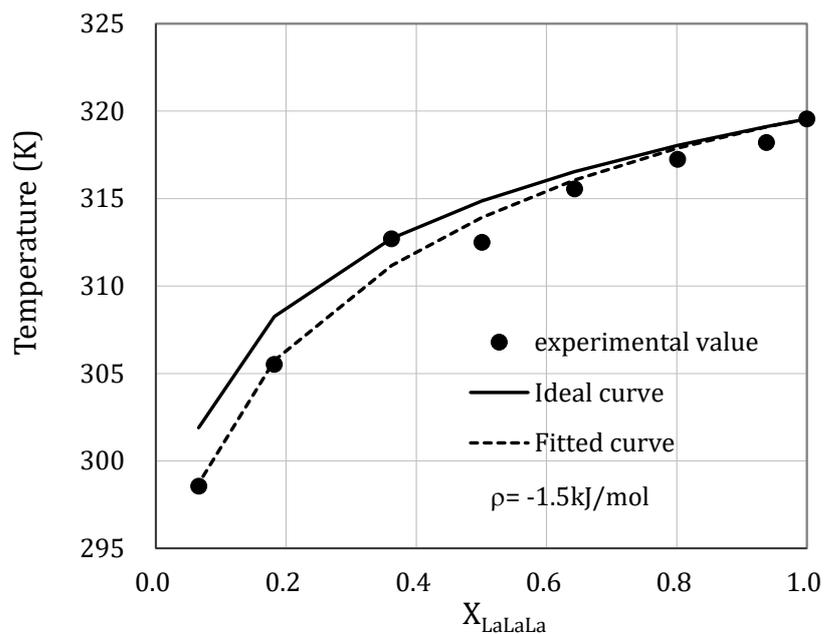


Fig.3-10 Trilaurin(LaLaLa)-Triolein(OOO)系における LaLaLa の平衡凝固点降下曲線 (X_{LaLaLa} : LaLaLa のモル分率)

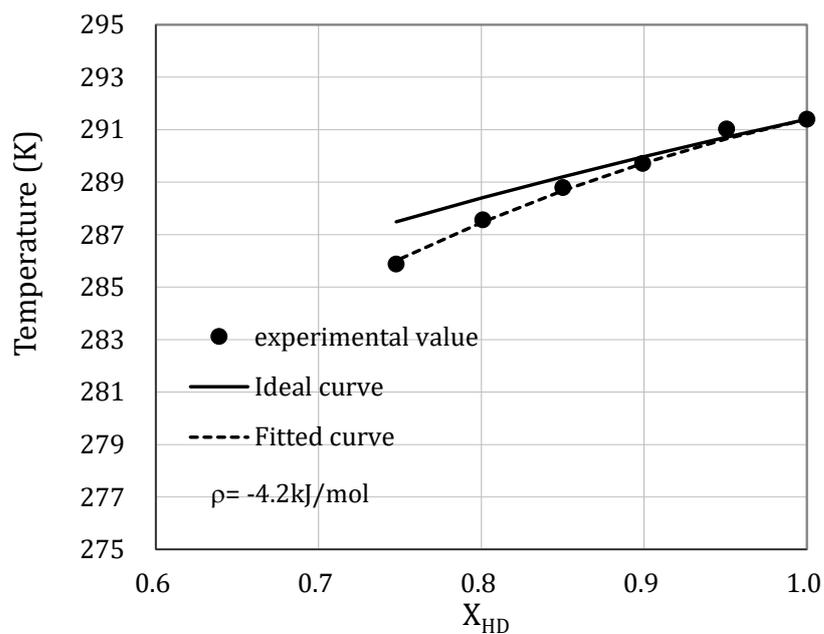


Fig.3-11 *n*-Hexadecane(HD)-*n*-Decane(DCA)系における HD の平衡凝固点降下曲線 (X_{HD} : HD のモル分率)

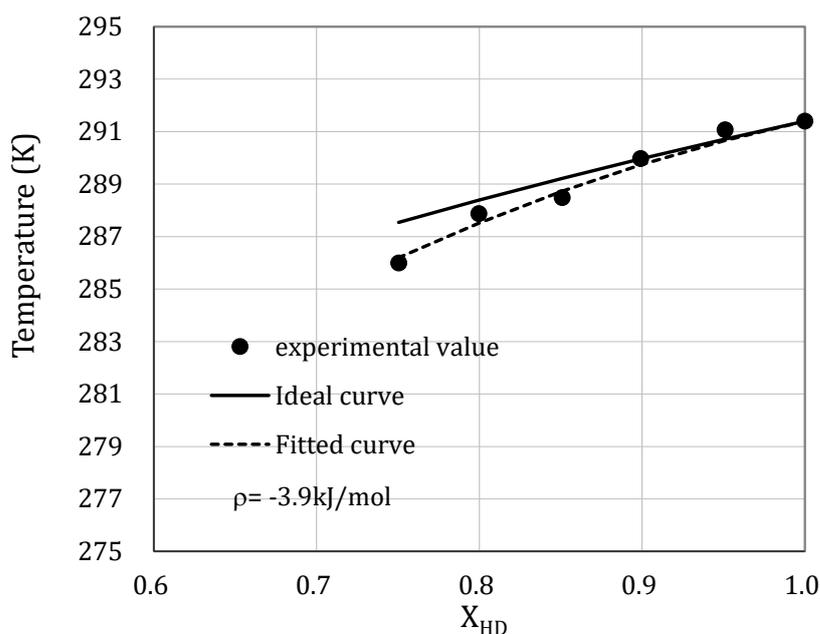


Fig.3-12 *n*-Hexadecane(HD)-*n*-Octane(OCT)系における HD の平衡凝固点降下曲線 (X_{HD} : HD のモル分率)

いずれの系においても、理論値と実測値に若干のずれが認められた。このずれの原因が、理想値の計算をする上での誤差であるとするならば、おそらく ΔH_{fus} の値のとり方に原因があるものと考えられる。ここでは、Table 3-1 に示した ΔH_{fus} の値を使用したが、 ΔH_{fus} の値は文献によってややばらつきがあるため、理想値の側に多少のずれが生じるのはやむを得ないと言える。また実験操作上の誤差も考えられるが、いずれにせよこうした要因はごくわずかであると考えられ、結果に大きな影響を与えるとは考えづらい。

理論値からのずれを支配する大きな要因として、まずは分子体積が挙げられる。溶質分子 1mol の体積が溶媒分子 1mol の体積と比べてはるかに大きい場合、混合エントロピーが理想混合エントロピーとはならないことから、単純なモル分率だけでは説明ができなくなる。このため、分子体積の効果を議論する場合はモル分率の代わりに体積分率を考慮する必要があり、これは Flory-Huggins の格子理論によってまとめられている。この理論は、特に高分子化学の分野で多く用いられているようであるが、低分子水溶液やナフタレン-長鎖アルカン系などに適用する試みも報告されている [68, 69]。本研究で対象とした系は

ほぼ同程度の分子量をもつ物質どうしの混合系であるため、分子体積もほぼ同じであると仮定し、分子体積の効果に関する議論は行なわなかった。

また、溶質-溶媒間に生じる分子間相互作用の相対的な強さからも、理想性からのずれを評価する必要がある。これは、Bragg-Williams (BW) 近似と呼ばれる概念で説明が可能である。BW 近似の脂質成分への適用とその物理化学的意義に関しては Tenchov がその理論を解説しており [70]、具体的な適用例としてリン脂質に関するもの [71]、コレステロールエステルに関するもの [67]、脂肪酸に関するもの [72] などいくつかの報告がある。本実験から得られた結果についても、既往の報告と同様の BW 近似による議論を展開することとし、その理論を以下に簡単に解説する。

理想溶液において混合にともなう増大する自由エネルギーは、エントロピー増大の効果 $RT \ln X_A$ のみであるため、このときの自由エネルギーの増大分を $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ideal}}(1)$ とおくと、(3-3)式を導くことができる。

$$\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ideal}}(1) = \Delta G_{\text{AB}(1)} - \Delta G_{\text{A}(1)} = RT \ln X_A \quad (3-3)$$

これが実在溶液であれば、自由エネルギーの増大は混合エントロピー以外の効果を含む。この「混合エントロピー以外の効果」を、すべて溶液 1mol あたりの過剰内部エネルギー Δu^{excess} と仮定することにする。ここでは、混合にともなう体積変化および熱の出入りを考慮に入れていないが、常圧下での液体に関してはこれらの要因は無視しても差し支えないほどわずかである。よって、実在溶液における混合にともなう自由エネルギーの増大分 $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}}(1)$ は、(3-3)式に Δu^{excess} を含んだ形で(3-4)式のように表せる。

$$\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}}(1) = \Delta G_{\text{mix}}^{\text{ideal}}(1) + \Delta u^{\text{excess}} = RT \ln X_A + \Delta u^{\text{excess}} \quad (3-4)$$

ここで ρ を1個のA-B相互作用を形成する際に得られるエネルギーとすると、溶液全体の過剰内部エネルギー ΔU^{excess} は、(3-5)式で表すことができる。これは、溶液内に N_A 個のA分子と N_B 個のB分子が存在する系を仮定して、あるA分子の近傍にある z 個の格子をAが占める確率とBが占める確率から求めることができる。また、 Δu^{excess} は ΔU^{excess} を N_A で微分することによって(3-6)式のように求められ、これを(3-4)式に代入すると(3-7)式が得られる。

$$\Delta U^{\text{excess}} = z\rho \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \quad (3-5)$$

$$\Delta u^{\text{excess}} = (1 - X_A)^2 z\rho \quad (3-6)$$

$$\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}}(l) = RT \ln X_A + (1 - X_A)^2 z\rho \quad (3-7)$$

実在溶液におけるAB混合溶液の自由エネルギーを $\Delta G_{AB}^{\text{ex}}(l)$ 、A単一成分の自由エネルギーを $\Delta G_A^{\text{ex}}(l)$ とすると、 $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}}(l)$ は(3-8)式のように表すことができる。また、 $\ln X_A$ におけるAの融点 T において、Aの結晶とAB溶液は平衡を保っていることから(3-9)式のような関係が成り立つ。したがって、(3-8)式の $\Delta G_{AB}^{\text{ex}}(l)$ を $\Delta G_A^{\text{ex}}(c)$ に置き換えると(3-10)式を導くことができる。

$$\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}}(l) = \Delta G_{\text{mix}}^{\text{ideal}}(l) + \Delta u^{\text{excess}} = \Delta G_{AB}^{\text{ex}}(l) - \Delta G_A^{\text{ex}}(l) \quad (3-8)$$

$$\Delta G_A^{\text{ex}}(c) = \Delta G_{AB}^{\text{ex}}(l) \quad (3-9)$$

$$\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ex}}(l) = \Delta G_A^{\text{ex}}(c) - \Delta G_A^{\text{ex}}(l) = RT \ln X_A + (1 - X_A)^2 z\rho \quad (3-10)$$

さらに、第1章の(1-19)式および(1-20)式から(3-11)式を導くことができる。これを(3-10)式に代入して整理すると(3-12)式が得られる。(3-12)式のTが、BW近似が与える $\ln X_A$ における融点であり、 ρ がA-B相互作用（異種分子間の相互作用）を表すパラメータである。

$$\Delta G_A^{\text{ex}}(c) - \Delta G_A^{\text{ex}}(l) = T \Delta H_{\text{fusA}} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \quad (3-11)$$

$$T = \frac{T_{mA} \Delta H_{\text{fusA}} + z \rho T_{mA} (1 - X_A)^2}{\Delta H_{\text{fusA}} - R T_{mA} \ln X_A} \quad (3-12)$$

BW近似では、混合エントロピーは理想混合エントロピーであるという前提で行なっている。これは、あるA分子の近傍にA分子もB分子も均等な確率で存在し得るという仮定であるが、理想溶液からかなり外れる溶液においてはそのような仮定は成立しない。例えば分子間相互作用A-AがA-Bよりもはるかに大きければ、A分子の近傍にはA分子が存在する確率の方がかなり大きくなるためである。

T_{mA}^{ideal} を用いて(3-12)式を表すと(3-13)式のようにになる。ただし、ここでは近傍分子数 z が混合前後で変化がないものとしたため、 z の効果を除いて考えた。 $\rho = 0$ のときに $T_{mA}^{\text{ex}} = T_{mA}^{\text{ideal}}$ となり、 $\rho < 0$ のときに $T_{mA}^{\text{ex}} < T_{mA}^{\text{ideal}}$ 、 $\rho > 0$ のときに $T_{mA}^{\text{ex}} > T_{mA}^{\text{ideal}}$ となることがわかる。つまり、 $\rho < 0$ では異種分子間での相互作用が相対的に強く、 $\rho > 0$ のときは同種分子間での相互作用が相対的に強いと解釈することができる。すなわち ρ の値は溶液中の分子間相互作用の強さを表すパラメータとなり得る。

$$\frac{\rho(1 - X_A)^2}{\Delta H_{\text{fusA}}} = \frac{T_{mA}^{\text{ex}}}{T_{mA}^{\text{ideal}}} - 1 \quad (3-13)$$

各系において、SSS、PPP、LaLaLa および HD について(3-13)式からフィッティングを行なった結果を Fig. 3-8~3-12 中に破線で示した。 ρ をフィッティングパラメータとし、最小二乗法により計算した。

また、これを水溶液系と比較するため、Fig. 3-13 に文献から得たアセトン水溶液[75]とスクロース水溶液[74]の凝固点降下についても同様のフィッティング曲線を図示した。 ρ の値は、他のいくつかの文献値とともに Table 3-2 にまとめた。

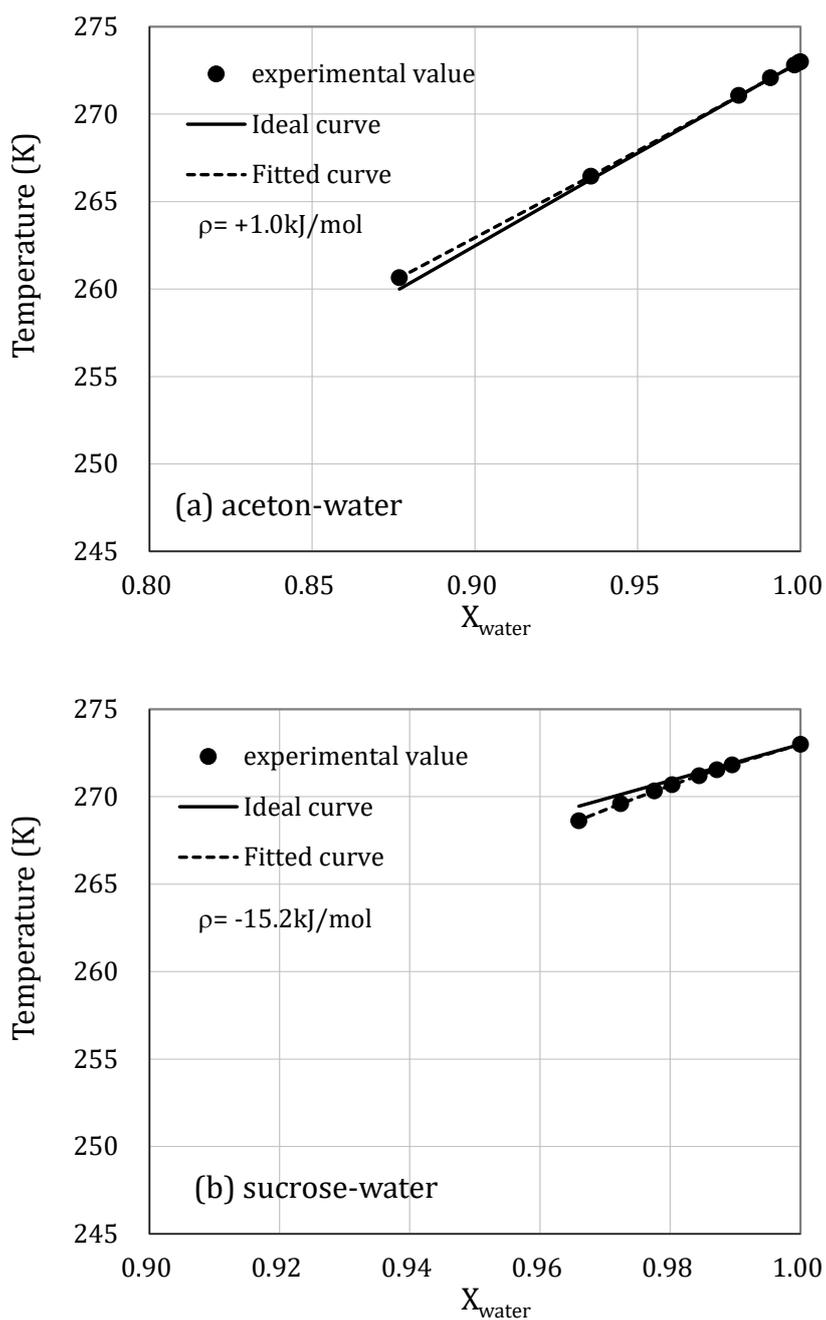


Fig.3-13 水溶液系における水の平衡凝固点降下曲線 [a]acetone 水溶液 [b]sucrose 水溶液 (X_{water} : 水のモル分率)

TAG系およびALK系については、SSSを除いてすべて $\rho < 0$ の値をとった。SSSはほぼ理想溶液と判断してよく、その他のTAGおよびALKの混合は異種どうしの分子間相互作用が相対的に強い結果となった。特にHD-DCA系、HD-OCT系における ρ は比較的大きなマイナスの値をとっており、TAG系と比べると異種どうしの分子間相互作用が強い傾向が出た。しかしながら、水溶液と比べると ρ の絶対値はそれほど大きいとは言えない。例えば、スクロース水溶液ではかなり大きな ρ の値を示している。これは、水溶液系では水和により溶質分子と水分子にはかなり強い相互作用が生じていることが要因であると考えられる。水溶液系と比べるとTAG混合系、ALK混合系ともに分子間の相互作用はさほど大きくないため、エントロピーの寄与が大きい比較的理想性の高い混合がなされていることがわかった。

Table3-2 2成分混合系における分子間相互作用パラメータ ρ の値

| Solvent | Solute | ρ (kJ/mol) value of the solvent | Range of X_{solvent} | REF. |
|---------|-----------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------|
| SSS | OOO | +0.7 | 0.10~1.00 | This work |
| PPP | OOO | -1.6 | 0.03~1.00 | This work |
| LaLaLa | OOO | -1.5 | 0.07~1.00 | This work |
| HD | DCA | -4.2 | 0.41~1.00 | This work |
| HD | OCT | -3.9 | 0.34~1.00 | This work |
| Water | Ethylene Glycol | -6.1 | 0.84~1.00 | [73] |
| Water | Sucrose | -15.2 | 0.97~1.00 | [74] |
| Water | Aceton | +1.0 | 0.88~1.00 | [75] |
| LaLaLa | Cholesterol | +1.4 | 0.40~1.00 | [67] |
| LaLaLa | Cholesteryl myristate | +2.7 | 0.30~1.00 | [67] |

第4章

脂質混合溶液の過冷却挙動

4.1 はじめに

第3章では脂質混合溶液の融解挙動について議論してきたが、本章では過冷却挙動について考察する。第3章と同じ脂質2成分混合系を対象とし、DSCの冷却曲線から過冷却解消温度を決定することとした。ただし過冷却挙動は対象物質の存在状態によって異なるため、外部要因をできるだけ排除するためにO/Wエマルジョン状態における過冷却解消温度を測定することとした。

また温度制御が可能なコールドステージ付き顕微鏡を用いてO/Wエマルジョンの結晶化・融解挙動を観察した。各温度帯においてエマルジョンがどのような状態であるのかを確認し、結晶化-融解プロセスによるエマルジョンの安定性を評価することとした。

さらに、過冷却解消温度と平衡凝固点の相関についても考察を加えることとし、水溶液系の既往の研究報告と比較しながら、脂質混合溶液の特殊性について論じることとした。

4.2 実験方法

界面活性剤を蒸留水に溶解させた水溶液と脂質混合溶液を、ホモジナイザーで攪拌して分散させることで O/W エマルションを調製した。

TAG 混合系のエマルション作成については、Shimoneau らの手法[76]を参考にした。蒸留水 6ml に界面活性剤として Polyoxyethylene(20) Sorbitan Monooleate (‘=Tween80’ ; Wako Pure Chemical Industries, Ltd. ; Osaka, JPN) 0.5ml を溶解させた水溶液に、さまざまな組成を持つ SSS-000、PPP-000、および LaLaLa-000 の混合 TAG 溶液 4ml をそれぞれ混合させたものを約 60 秒間攪拌し、安定剤として Xantan Gum (Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. ; Tokyo, JPN) 0.05 g を加えてさらに約 10 秒間攪拌した。サンプル調製段階での結晶化を防ぐため、攪拌操作はすべてサンプルの融点よりも高い温度を保って行なった。

ALK 混合系のエマルション作成は Dickinson らの調製法を参考に行なった[5]。8ml の蒸留水に 0.6ml の Polyoxyethylene(20) Sorbitan Monolaurate (‘=Tween 20’ ; Wako Pure Chemical Industries, Ltd. ; Osaka, JPN) を溶解させた水溶液に、さまざまな組成をもつ HD-DCA および HD-OCT 混合溶液 1ml を混合させた。約 10 分間、マグネティックスターラーでよく混和させた後、ホモジナイザーで 60 秒間攪拌した。

TAG 混合系、ALK 混合系いずれについても、ホモジナイザーは ART Moderne Labortechnik 社(Mullheim, GER) の MICCA D-8 タイプを使用し、攪拌の回転数は 39,000RPM で行なった。

調製されたエマルションが O/W 型であるか W/O 型であるかは、油相と水相の体積分率、使用した乳化剤の性質、容器表面の材質など様々な因子によって決定される [20]。本研究においては顕微鏡による観察、および DSC チャート上のピークの温度と形状から O/W 型であることを確認した。

DSC 測定については、TAG 混合系、ALK 混合系ともにバルクサンプル同様、 $-3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 100°C 付近まで冷却し、脂質成分の結晶化挙動を観察した。

| TAG binary mixtures | | | ALK binary mixtures | |
|---|---------|------------|--|--------|
| SSS-000 | PPP-000 | LaLaLa-000 | HD-DCA | HD-OCT |
| Mixing | | | | |
| Pre-Heating (1) ; hold at 373K | | | | |
| Emulsification 1.Sample Preparation Water 6ml, TAG mixtures 4ml, Surfactant 0.5ml | | | Emulsification 1.Sample Preparation Water 8ml, ALK mixtures 2ml, Surfactant 0.6ml | |
| | | | Emulsification 2.Pre-Heating For 10min. by the magnetic stirrer | |
| Emulsification 3.Homogenize -39,000rpm for 1min | | | | |
| Emulsification 4.Stabilizer Add Xantan Gum 0.05g and homogenize -39,000rpm for 10s. | | | | |
| Sample setting ; put sample into the DSC aluminum pan | | | | |
| Pre-Heating (2) ; hold at 353K | | | | |
| DSC Cooling measurement ; Cooled by -3K/min from 353K to 220K | | | DSC Cooling measurement ; Cooled by -3K/min from 310K to 220K | |

Fig.4-1 本研究における混合脂質溶液の過冷却解消温度測定のためのサンプル調製と測定条件

4.3 結果と考察

4.3.1 エマルションの結晶化・融解挙動の観察

安定なエマルションを作成することが非常に多くの試行錯誤を必要とするのに対し、一度形成されてしまった安定な O/W エマルションを破壊すること(解乳化处理)もまた困難な作業である。解乳化处理の方法には、酸や無機塩類の添加、微生物処理などといった生化学的方法や、超音波照射、遠心分離といった物理的方法などさまざまあるが、凍結・解凍もそのうちのひとつである。これは、水相が結晶化すると油滴が物理的に圧迫され、さらにその結晶が成長することで油滴どうしの接触が生じるため、水相と油相の分離が引き起こされるためである[20]。このことからわかるように、エマルションの安定性にとってみれば、凍結・解凍は不安定化を促進させる操作であり、食品においては大きなダメージとなり得る。本実験では、O/W エマルション中における脂質の結晶化温度の検出を試みているため、実際の DSC 測定における昇温・冷却速度と、測定時間スケールにおいて、エマルションの崩壊が生じていないことが前提となる。このため、はじめにコールドステージを用いたエマルションの顕微鏡観察実験を行い、エマルションの形状を指標とした安定性の評価を行なった。コールドステージには温度制御装置が備わっており、これを顕微鏡と連結させることで、昇温・冷却中のサンプルの状態変化をその場観察できる。本実験では、ジャパンハイテック社(Fukuoka, JPN)製の LK-600PMS 型コールドステージを使用し、Olympus 社(Tokyo, JPN)の光学顕微鏡(BX 51 型システム生物顕微鏡)で観察した。

はじめに ALK 混合系のサンプルとして、HD 単一成分の O/W エマルションを測定に供し、DSC 測定と同様の条件で冷却・昇温を行なった。その際、DSC 測定の結果から得られた相転移点付近を中心に画像撮影を行なった。撮影には、Nikon 社(Tokyo, JPN)製のデジタルカメラ(COOLPIX 995)を用い、結晶の存在の有無を確認するために偏光レンズを用いた撮影も同時に行なった。偏光レンズを使用すると、結晶のような規則正しい構造を持った状態

のものに対してのみ光が透過するため、結晶部分だけが明るく輝いて観察されるのが特徴である。

冷却過程および昇温過程における HD の O/W エマルションの画像を、Fig. 4-2(a)～(h)に示した。右側の画像は、左側の画像と同じものを偏光レンズを用いて撮影したものである。

結晶化前のエマルションの粒径(Fig. 4-2(a))が約 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ であるのに対して、融解後(Fig. 4-2(h))は $20\ \mu\text{m}$ 前後のものが増えており、凍結・融解処理によって粒径が粗大化し、粒径の分布もばらつきが大きくなることがわかった。また、Fig. 4-2(g)からわかるように、エマルション中の HD が融解する際、近傍のエマルションを取り込む形で次第に大きくなる様子が観察された。油滴の結晶化・融解にともなうエマルションの崩壊は、Sivaらが油相の重量分率に着目した実験を行っており、水相に対する油相の割合が小さいほど崩壊の度合いが小さいことを、熱分析の結果から明らかにしている[77]。これは、油滴どうしが接触する確率が低下することに起因しているものと考えられる。また Cramp らは、界面活性剤の種類によって、その安定性が大きく異なることを示している[78]。本実験では融解後に粒径が大きくなったことから、HD と蒸留水の組成の割合、あるいは HD と界面活性剤の組み合わせが結晶化安定性に対して必ずしも適切であったとは言えない。しかしながら、Fig. 4-2(e)および(f)からもわかるように、173K といった低温域や融解直前の温度域において、エマルションは(a)とほぼ同様の形状を保っている。このことから、少なくとも本実験の測定時間範囲内において、連続相である水相の結晶化が HD のエマルションの状態や形状に影響を与えていないことが裏付けられた。

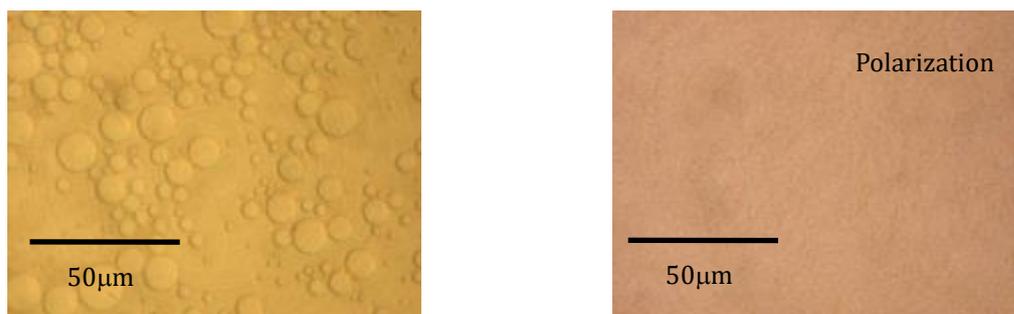


Fig.4-2(a) 冷却プロセス時の *n*-Hexadecane (O/W エマルジョン状態) [288K]

・5~10µm の粒径の油滴が分散している。結晶は確認できない。

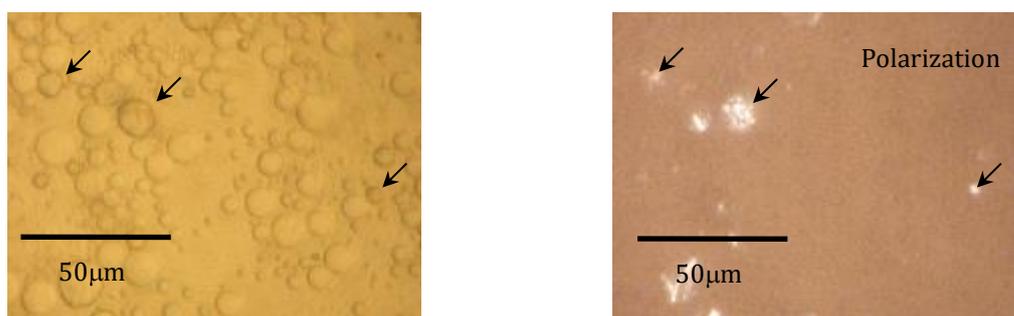


Fig.4-2(b) 冷却プロセス時の *n*-Hexadecane (O/W エマルジョン状態) [283K]

・部分的に油滴の結晶化が始まる。粒径はほとんど変化していない。



Fig.4-2(c) 冷却プロセス時の *n*-Hexadecane (O/W エマルジョン状態) [273K]

・油滴が全体的に結晶化する。水相は結晶化していない。

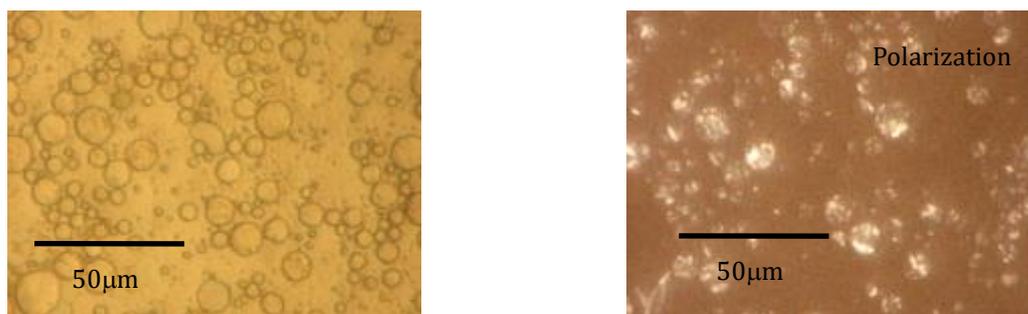


Fig.4-2(d) 冷却プロセス時の *n*-Hexadecane (O/W エマルジョン状態) [233K]

・水相も完全に結晶化しているが、油滴の粒径には変化が見られない。

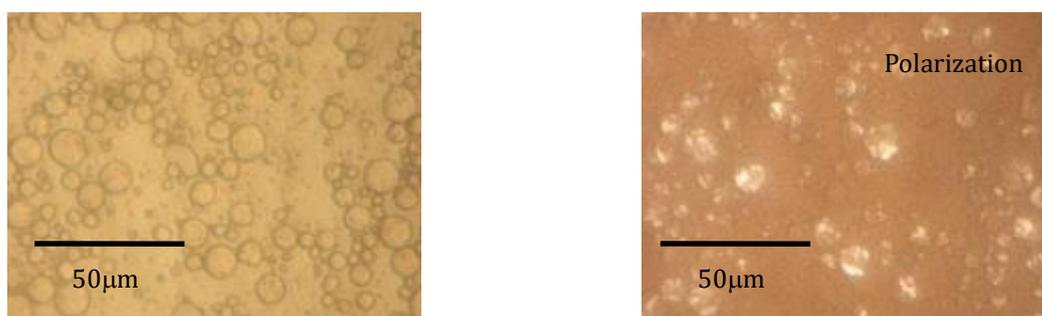


Fig.4-2(e) 冷却プロセス時の *n*-Hexadecane (O/W エマルジョン状態) [173K]



Fig.4-2(f) 昇温プロセス時の *n*-Hexadecane (O/W エマルジョン状態) [273K]

・水相が完全に融解した状態だが、油滴はまだ融解しておらず形状にも変化が見られない。



Fig.4-2(g) 昇温プロセス時の *n*-Hexadecane (O/W エマルジョン状態) [283K]

・油滴の融解が開始。部分的に近傍の油滴と接触し、粒径の大きなエマルジョンが生成される。



Fig.4-2(h) 昇温プロセス時の *n*-Hexadecane (O/W エマルジョン状態) [293K]

・油滴が完全に融解。エマルジョンの形状は保っているが、全体的に粒径が大きくなる。

次に、Fig. 4-3(a)～(g)にHDと全く同様の条件によるTAG系についての観察の結果を示し、同様の評価を行なった。サンプルはPPP-000系($X_{PPP}=0.05$)とした。画像からも明らかのように、HDエマルジョンよりも粒径が小さく、また凍結・融解後も、凍結前の粒径をほぼ保っていることから、より安定性の高いエマルジョンであると判断することができた。偏光レンズによる観察からは明らかな結晶の状態を検出することができなかったが、Fig. 4-3(b)に観察されたエマルジョンの変形は油滴中のPPPの結晶化が影響しているものと推察できる。また油滴内では、PPPの結晶化に次いで温度の低下にともない000の結晶化も引き起こされているはずであるが、両者を明確に見分けることはできなかった。

ただ、いずれにしてもほぼすべての温度帯においてエマルションの形状を保っており、ALK 系同様な実験の測定時間スケールにおいてエマルションの著しい不安定化は認められなかった。



Fig.4-3(a) 冷却プロセス時の PPP-OOO (O/W エマルション状態) [298K]

・5µm 程度の粒径の油滴が分散している。結晶は確認できない。

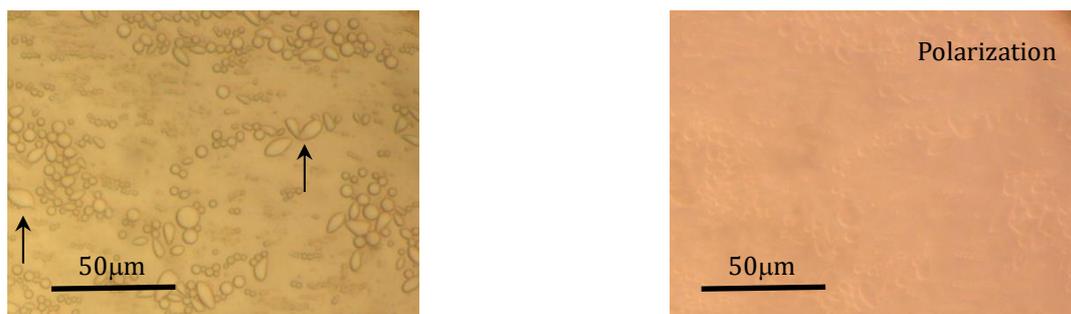


Fig.4-3(b) 冷却プロセス時の PPP-OOO (O/W エマルション状態) [273K]

・一部の油滴が変形している。PPP の結晶化によるものと推察される。

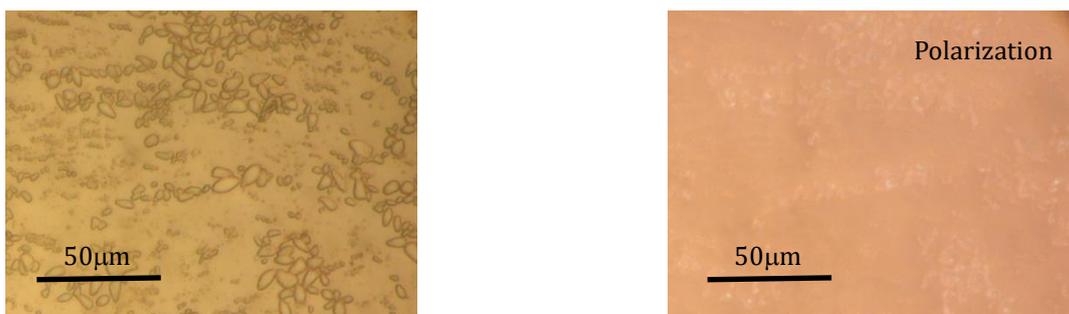


Fig.4-3(c) 冷却プロセス時の PPP-OOO (O/W エマルジョン状態) [233K]

・油滴の変形が全体に広がる。油滴、水相とも完全に結晶化しているものと想定される。



Fig.4-3(d) 冷却プロセス時の PPP-OOO (O/W エマルジョン状態) [173K]



Fig.4-3(e) 昇温プロセス時の PPP-OOO (O/W エマルジョン状態) [273K]

・水相が融解し、油滴が崩壊しているような挙動が観察される。



Fig.4-3(f) 昇温プロセス時の PPP-OOO (O/W エマルジョン状態) [283K]

・一部の油滴がおおむね元の形状に戻っているが、変形した油滴も多く見られる。



Fig.4-3(g) 昇温プロセス時の PPP-OOO (O/W エマルジョン状態) [303K]

・すべての油滴が球状となっているが、(α)と比べると粒径はやや大きくなっている。

液体が非常に狭い空間に束縛された際、その融点がバルク状態と比較して低下することが知られている。これは、空間内の分子が界面の影響を強く受けることになるため、界面エネルギーが増大することが原因であり、一般的に粒径の減少に対して指数関数的に融点が低下するとされている。このような熱力学的性質に与える界面の効果は、Gibbs-Thomson 効果と呼ばれている。

例えば Morishige らは、ポアサイズ 1.2~2.9nm の吸着剤に束縛された CH_3Cl の融点について詳細な検討を行っており、1.8nm では 63K もの平衡凝固点降下度を示し、1.45nm 以下であれば結晶化せず、ポア内部の CH_3Cl すべてがガラス化することを明らかにしている [79]。また、同様のガラス化挙動は水であれば 1.2nm 以下、クリプトンでは 1.45nm 以下、

メタン、窒素では2nm以下で観察されるという報告も同時に紹介している[79]。また水に関しては、10nm以下の領域で直線性からのずれが指摘されており、シリカやハイドロゲル中に束縛された水の融点を測定することで、ポアサイズを逆算によって見積もることも試みられている [80]。

脂質成分についてもナノメートルオーダーのO/Wエマルジョンの調製を容易に行なうことが可能となってきており、そうした状況下におかれた脂質の酸化速度の低下やエマルジョンへの透明性の付与など、様々な角度から研究が進められてきている[81]。例えば、粒径40nmのLaLaLaエマルジョンでは3.5Kの凝固点降下度が報告されたこと[82]、Dickinsonらによると360nmのHDエマルジョンにわずかな凝固点降下挙動が観察されたこと[5]、またMcClementsらは500nmではバルク状態と差がなかったことなどが報告されている[2]。さらに系統的な検討は、Montenegroらによる136~410nmの領域でのHDエマルジョンの融点測定によって行なわれており、ポアサイズと融点の間に直線性が成り立つこと、またこの粒径の範囲で融点に0.9Kの差が観察されたことを示しているが、この程度の差であれば、ここでの粒径領域においてGibbs-Thomson効果は無視できる程度であると結論づけている[83]。これらのことから、HDの融点の低下に対して粒径が与え得る効果は、大きく見積もっても500nm以下であると判断して問題ないだろう。今後、さらに小さなエマルジョンの調製や、ポアサイズの小さな吸着剤への束縛などが可能となれば、脂質成分でもかなり大きな凝固点降下度が得られる可能性があり、またガラス状態をとることも期待できるだろう。

以上のことから、本研究におけるマイクロメートルオーダーの粒径を持つエマルジョンでは、界面の効果はほとんどないと判断できる。Fig. 4-4に、PPP-000系および、HDについてエマルジョン状態のDSC昇温曲線をバルク状態（未乳化状態）のものと比較しながら示したが、いずれもバルク状態かエマルジョン状態かに関わらず同じ融点を示した。これ

より、エマルション粒子内の分子は、その大部分が界面の効果を受けていないと言えるだろう。

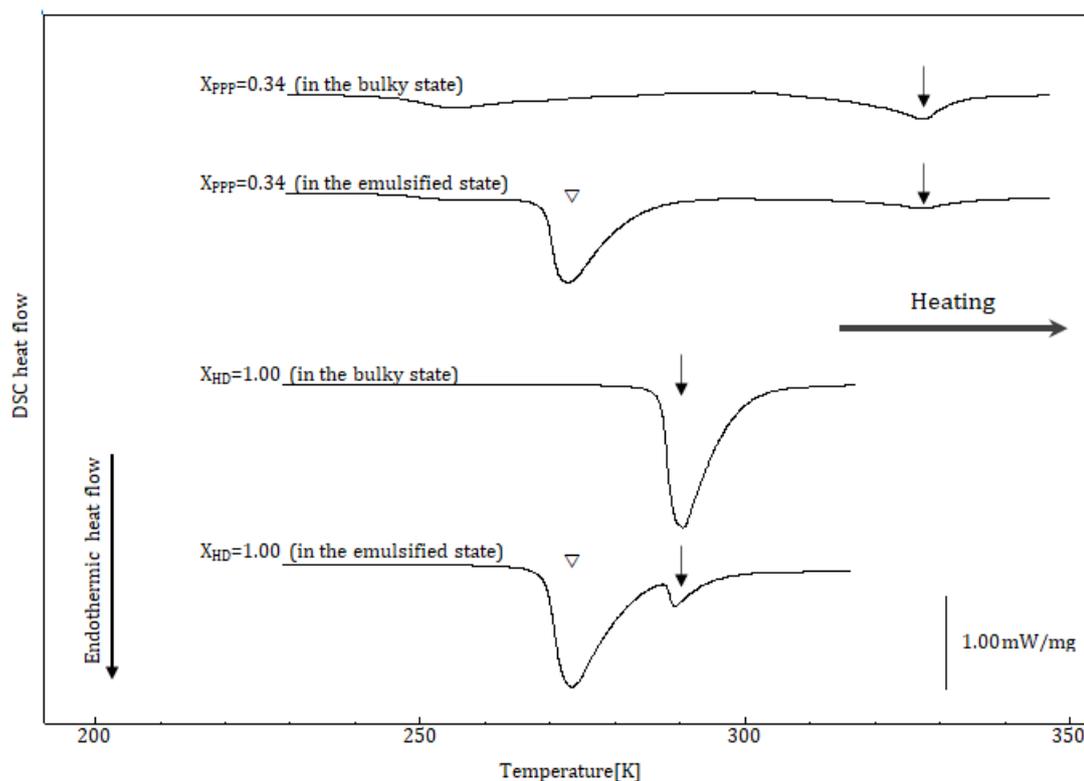


Fig.4-4 エマルション状態およびバルク状態（未乳化状態）における Tripalmitin(PPP)-Triolein(OOO)系および *n*-Hexadecane(HD)の DSC 昇温曲線 (X_{PPP} : PPP のモル分率、 X_{HD} : HD のモル分率)

※ ↓は油滴（PPP および HD）の融解、▽は分散媒（水）の融解を示している。

4.3.2 過冷却解消挙動

結晶核生成のメカニズムには、第1章でその理論を述べたように均一核生成と不均一核生成の2種類があり、両者のメカニズムは根本的に異なる。均一核生成の理論は、金属の分野で系統的に整理され[84]、さらに水や水溶液といった生体に近い物質におよぶまで適用されるようになり[85-88]、ほとんどすべての物質や溶液の均一核生成温度 T_{hom} が T_m の約0.8倍であるということが経験的によく知られるようになった[80, 89-91]。いくつかの純金属と化合物および水溶液に関する T_{hom} の文献値を Table 4-1 に示した。不均一核生成温度については、冷却速度や容器の材質といった外的要因が大きな影響を与えるため一概に基準を設けることは難しいが、おおよそ T_m の0.98倍以上が目安のようである[89]。

Table4-1 各物質および水溶液の平衡凝固点 T_m および均一核生成温度 T_{hom}

| Material | | T_m (K) | T_{hom} (K) | T_{hom}/T_m | REF. |
|----------------------|------------------------------|-----------|----------------------|----------------------|------|
| Mercury | Hg | 234.3 | 176.3 | 0.752 | [89] |
| Lead | Pb | 505.7 | 400.7 | 0.792 | [89] |
| Silver | Ag | 1233.7 | 1006.7 | 0.816 | [89] |
| Iron | Fe | 1803.0 | 1508.0 | 0.836 | [89] |
| Platinum | Pt | 2043.0 | 1673.0 | 0.819 | [89] |
| Carbon tetrachloride | CCl_4 | 250.2 | 200.2 | 0.800 | [90] |
| Carbon tetrabromide | CBr_4 | 363.3 | 281.0 | 0.773 | [90] |
| Ammonia | NH_3 | 195.5 | 155.2 | 0.794 | [90] |
| Cyclopropane | C_3H_6 | 145.8 | 128.0 | 0.878 | [90] |
| Benzene | C_6H_6 | 278.4 | 208.2 | 0.748 | [90] |
| Octadecane | $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ | 301.4 | 287.0 | 0.952 | [92] |
| Eicosane | $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ | 309.5 | 295.8 | 0.956 | [92] |
| Eicosapentane | $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ | 326.5 | 312.2 | 0.956 | [92] |
| Water | H_2O | 273.2 | 233.3 | 0.854 | [84] |
| | with 20%(w/w) sucrose | 271.7 | 227.4 | 0.837 | [84] |
| | with 50%(w/w) sucrose | 265.7 | 212.1 | 0.798 | [84] |
| | with 10%(w/w) urea | 269.6 | 228.7 | 0.848 | [84] |
| | with 30%(w/w) urea | 262.0 | 215.1 | 0.821 | [84] |

ここで、過冷却の進行の度合い(過冷却度) ΔT_c を、結晶化温度の実測値 T_c と融点の実測値 T_m を用いて、以下の(4-1)式のように定義する。つまり、 ΔT_c は結晶化温度の平衡凝固点からの差を意味している。バルク状態でも過冷却現象は生じるため、(4-1)式の定義上、 ΔT_c が0や0より大きくなることはあり得ない

$$\Delta T_c = T_c - T_m \quad (4-1)$$

繰り返し述べるように、核生成温度は外的要因によって大きく左右される。これは、不均一核生成の場合には特に顕著であるが、均一核生成についてもまったく例外とは言えない。特に、エマルション調製の際に使用した界面活性剤の影響は大きいため[2, 8, 78]、エマルション状態での結晶化温度が、均一核生成温度に相当すると安易に判断することは避けるべきである。McClements らは、バルク状態におけるいわゆる不均一核生成を「Bulk Heterogeneous Nucleation」としたのに対して、エマルション中の界面活性剤を鑄型とする核生成の方法を「Surface Heterogeneous Nucleation」と表現し、この2つを見分けるための理論を核生成の待ち時間と粒径の点から展開しているが、実験的にこれらを区別することは未だになされていない[2]。つまり、均一核生成をどのような実験的事実に基づいて証明するかは、非常に困難な問題であると言わざるを得ない。本研究においては、DSCでの精密な等温制御は難しく、核生成待ち時間を実測することができないため、均一核生成と不均一核生成を明確に区別することは避けることとし、バルク状態、エマルション状態どちらにおける結晶化温度も共通して T_c で表すこととした。しかしながら DSC 測定の結果から、バルク状態からエマルション状態へと状態が変化することにより T_c の低下が認められたため、これがエマルション状態における過冷却度として妥当であるのかを大まかに評価することとした。

Fig. 4-5 に、エマルション状態の HD 単一成分の DSC 冷却曲線をバルク状態のものと比較して示したが、乳化による過冷却の進行が認められた。また、バルク状態の HD の T_c は 285.3K で T_c/T_m が 0.98 であったのに対し、エマルション状態では $T_c=271.7K$ 、 $T_c/T_m=0.93$ となった。Table 4-1 に示したとおり、 T_{hom}/T_m の値が一般的に 0.8 前後であることから判断すると、乳化しても過冷却はさほど進まず均一核生成ではないとの見方もできるが、*n*-alkane 類は例外的に T_{hom}/T_m の値が異常に高いことが何例か報告されている [23, 59, 62, 92]。この異常性に関する理論的な説明は今のところなされていないものの、現象としては *n*-alkane 類では不均一核生成から均一核生成への移行にともなう過冷却の進行が鈍い（過冷却しづらい）と解釈することができる。McClements ら [2] や Cramps ら [78] が、エマルション状態の HD の結晶化について界面活性剤と粒径の点からデータを示しており、これを本実験の測定値と比較したものが Table 4-2 である。粒径に大きな差があるが、これはエマルション調製の方法が影響しているものと考えられる。 T_c と T_m の実測値にも 5K 程度の比較的大きな差があり、この原因はおそらく DSC 測定時における昇温・冷却速度や各成分の組成などによるものと考えられるが、この点に関しては T_c/T_m の値にさほど大きな影響を与えないと考えてよいだろう。 T_c/T_m の値は、いずれのサンプルともに 0.92~0.94 の狭い範囲に集中した。これらのデータとの比較から判断する限りにおいては、本実験で得られた ΔT_c の値は、HD の過冷却度としては妥当であると判断できるだろう。

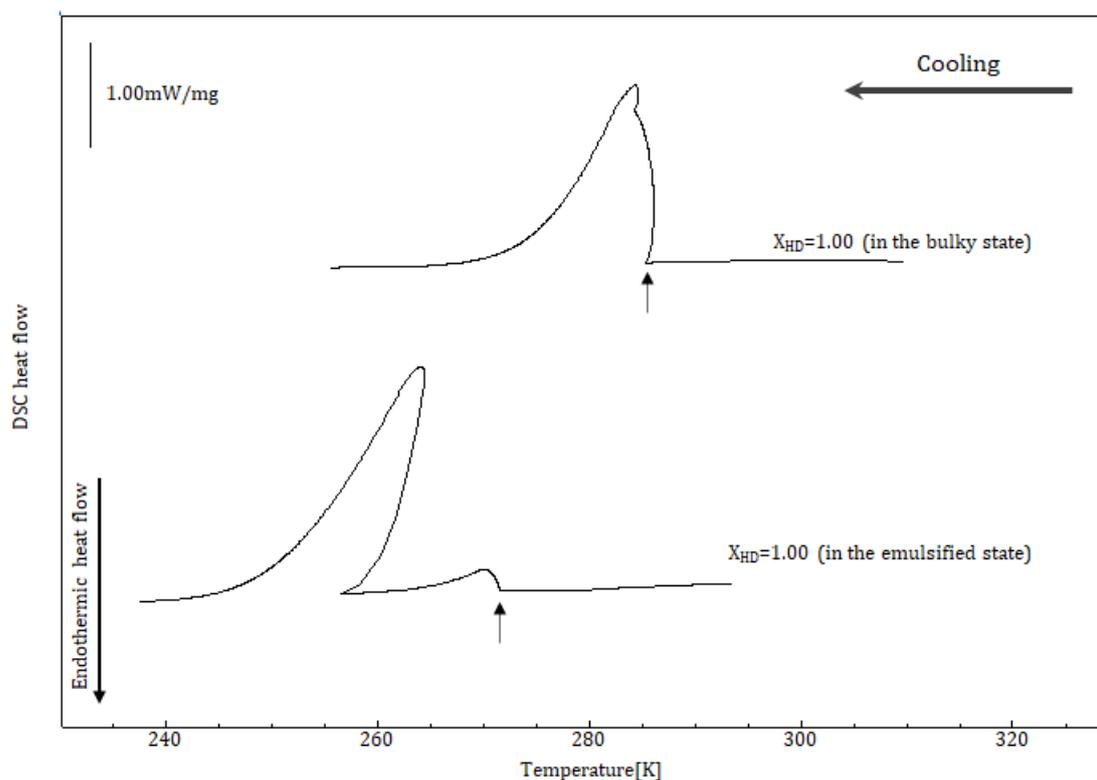


Fig.4-5 エマルション状態およびバルク状態（未乳化状態）における *n*-Hexadecane の DSC 冷却曲線（ X_{HD} : HD のモル分率）

Table4-2 O/W エマルション状態における *n*-Hexadecane の過冷却度

| Surfactant | Droplet radius(μm) | T_c (K) | T_m (K) | T_c/T_m | REF. |
|------------------------|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Tween20 | 5~10 | 271.7 | 291.4 | 0.932 | This work |
| Tween20 | 0.53 | 270.8 | 293.2 | 0.924 | [2] |
| Tween20 | 3.16 | 271.8 | 293.0 | 0.928 | [2] |
| Tween20 | 0.52 | 272.0 | 288.1 | 0.944 | [78] |
| Tween60 | 0.51 | 274.2 | 293.4 | 0.935 | [2] |
| Whey Protein Isolation | 0.53 | 272.7 | 289.0 | 0.944 | [78] |
| Casein | 0.81 | 270.8 | 293.8 | 0.922 | [2] |

なお、エマルション状態の TAG 単一成分系については実験系に問題があり、精密な測定は行なえなかった。本実験で使用した 000 以外の TAG は、すべて室温よりかなり高い融点を有している。このため、測定を開始するまでの操作中に結晶化を防ぐ工夫をしなければ

ならないが、DSC 測定セルへの封入に当たっての温度制御が非常に難しいためである。こういったことが理由であるかどうかは定かでないが、高融点の TAG を含む多成分混合脂質溶液中のエマルション内の結晶化温度に関してはいくつか報告があるものの [22, 24, 26, 29]、単一成分系に限れば Simoneau ら [76] や Zhao ら [25] の報告が見られる程度で、その数は多くない。また Simoneau らは、LaLaLa および Trimyristin の単一成分系が、乳化によってそれぞれ ΔT_c が 9K、15K を示すことを明らかにしているが [76]、これはそれぞれ $T_c/T_m=0.97, 0.95$ にも達することから、これを均一核生成によるものと判断するのは非常に無理があるだろう。このように、脂質の結晶化挙動の把握を目的とし、そのモデル系として HD を扱った研究例が多い一方で、TAG に関しては十分な議論はなされていない状況にある。本研究のエマルション状態における TAG 単一成分系の T_c は、2 成分混合系におけるデータから外挿する方法によって決定した。2 成分を混合することにより平衡凝固点を低下させることができるため、実験操作中の結晶化を防ぐことができるためである。

ここまでは乳化による過冷却の進行について説明したが、一方で溶質濃度の上昇によっても過冷却は進行する。これは、バルク状態、エマルション状態に共通して認められる現象であるが、このときの過冷却進行の駆動力は溶質分子であると言える。したがって、溶質を含んだエマルションにおいては、乳化と溶質分子の両方の効果によって過冷却が進行すると解釈することができる。本研究における 2 成分混合系の結晶化は、相対的に高融点をもつ物質、すなわち TAG 系では SSS、PPP、LaLaLa、ALK 系では HD の挙動のみに着目することとし、OOO、DCA、OCT は便宜上溶質分子であるものとした。

溶質濃度と過冷却度の関係は、水溶液系を中心に研究が進んでおり、溶質分子による溶媒分子の束縛、すなわち溶媒分子の運動性の低下が、過冷却挙動になんらかの影響を与えているものと考えられている [93, 94]。また、Koop らが水分活性と過冷却の進行に相関があることを示しており [95]、Franks もこれを支持している [88]。さらに Zachariassen ら

は、体積の減少と過冷却の進行を関連づけている[88]。しかしながら、これら溶質分子と過冷却度との相関についての理論的な裏付けはあまりなされておらず、未だ統一的な説明はされていないと言えるだろう。

本研究においても、異種物質の存在によって過冷却の進行が認められた。その一例として、Fig. 4-6 にバルク状態における SSS-000 系の DSC 冷却曲線を示した。各組成における 310~325K 付近に見られる吸熱ピークが、SSS の結晶化に対応していると考えられ、SSS の組成比が減少するにともなって、SSS の T_c が低下することがわかった。このような挙動は、他の系およびエマルション状態でも全く同様に認められ、溶質分子が過冷却進行の推進力となることが示された。

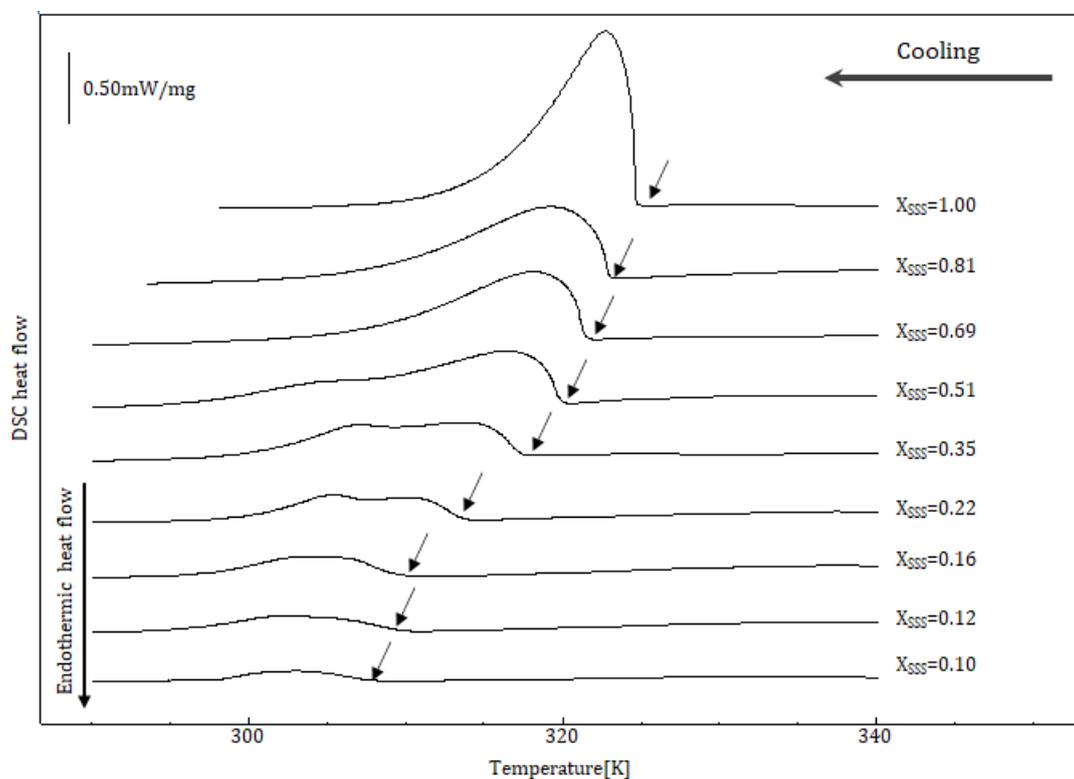


Fig.4-6 Tristearin(SSS)-Triolein(OOO)系の DSC 冷却曲線 (X_{SSS} : SSS のモル分率)

ここで、 ΔT_c の代わりに、(4-2)式に示したように、 $\Delta T_c'$ を新たに定義した。これは、バルク状態における単一成分の結晶化温度 T_c^0 と、エマルジョン状態あるいは溶質を含む場合の T_c の実測値との差を表している。このように表すことで、結晶化温度を平衡状態と切り離すことができ、結晶化の挙動をよりわかりやすく捉えることができる。

$$\Delta T_c' = T_c - T_c^0 \quad (4-2)$$

Fig. 4-7 に SSS、PPP および LaLaLa の $\Delta T_c'$ を、それぞれ $\ln X_{SSS}$ 、 $\ln X_{PPP}$ 、および $\ln X_{LaLaLa}$ に対してプロットし、Fig. 4-8 に HD-DCA 系および HD-OCT 系における HD の $\Delta T_c'$ を $\ln X_{HD}$ に対してプロットした。

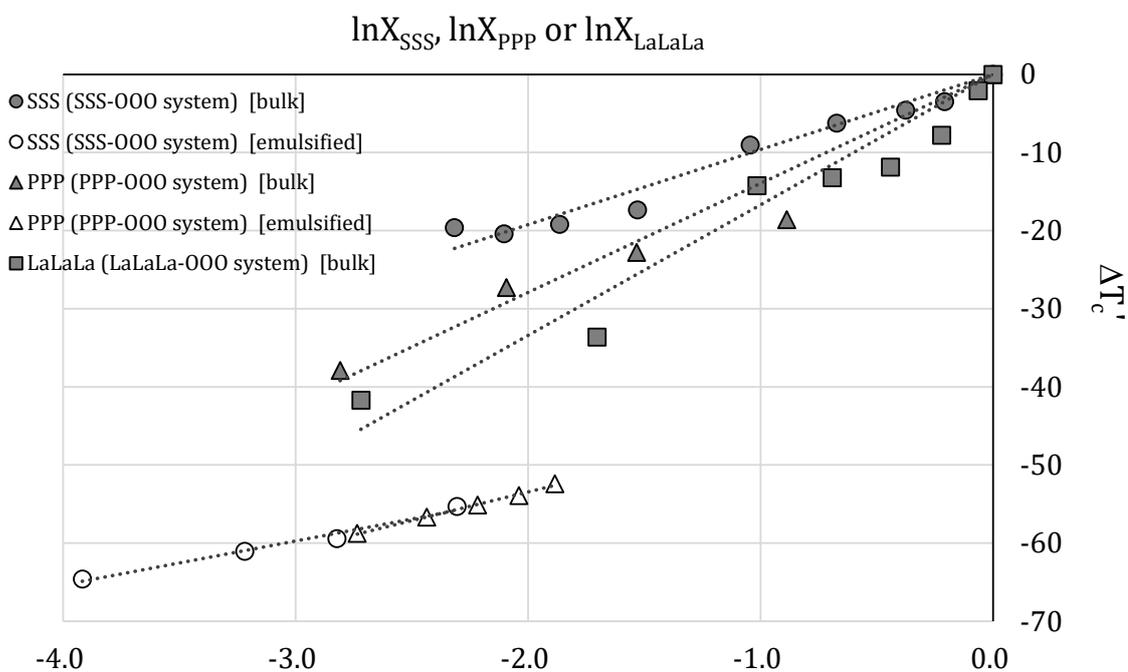


Fig.4-7 Tristearin(SSS)、Tripalmitin(PPP)、Trilaurin(LaLaLa)の $\Delta T_c'$ (バルク状態・単一成分系における結晶化温度 T_c との差) (X_{SSS} : SSS のモル分率、 X_{PPP} : PPP のモル分率、 X_{LaLaLa} : LaLaLa のモル分率)

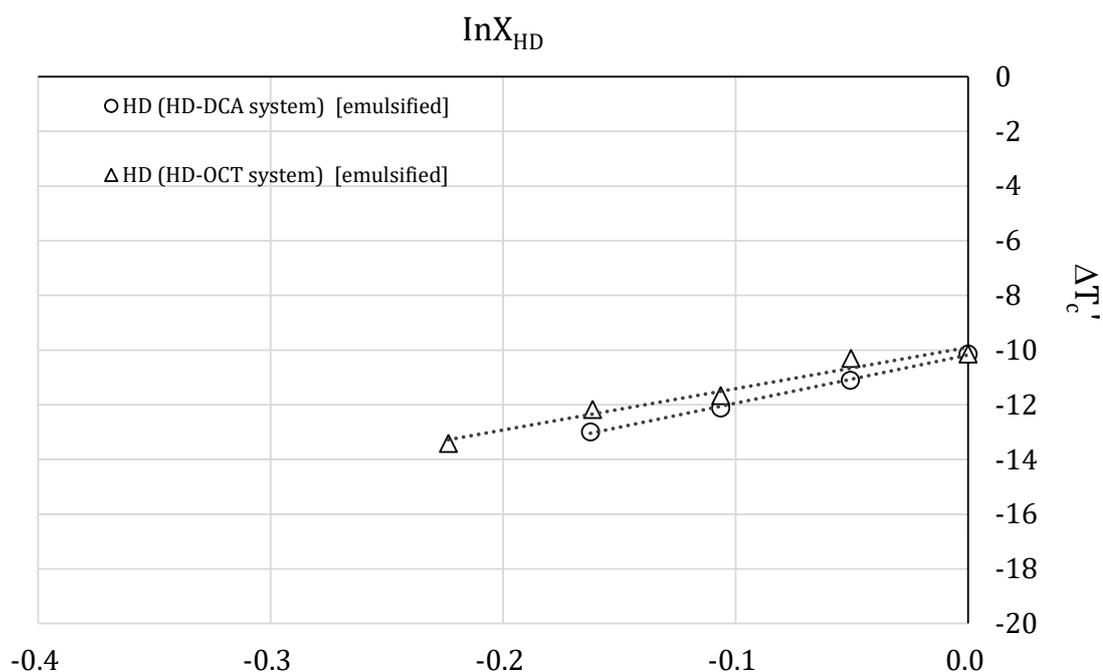


Fig.4-8 *n*-Hexadecane(HD)の $\Delta T'_c$ (バルク状態・単一成分系における結晶化温度 T_c との差) (X_{HD} : HD のモル分率)

Fig. 4-7、4-8 より、 $\Delta T'_c$ とモル分率の対数 $\ln X$ は、バルク状態、エマルション状態ともに広い組成範囲にわたってよい直線性を示すことが明らかとなった。このことから、成分 A の結晶化温度の降下度 $\Delta T'_{cA}$ は、A のモル分率 $\ln X_A$ と定数 α および β を用いて (4-3) 式のように表すことができる。 α は傾き、 β は切片に相当し、バルク状態において β はつねに 0 になることから明らかなように、 α は過冷却度に与える共存物質の効果、 β は乳化による状態変化の効果の意味しているものととらえることができる。

$$\Delta T'_{cA} = \alpha \ln X_A + \beta \quad (4-3)$$

ここで、(4-3)式を利用することで、エマルション状態における SSS、PPP 単一成分系の結晶化温度の予測を行なう。Fig. 4-7 におけるエマルション状態の SSS、PPP の近似直線を $\ln X_A = 0$ に外挿した値、すなわち β が $\Delta T'_c$ に相当する。エマルション状態の SSS、PPP の β

の値は、Table4-3 に示した通りそれぞれ-42.9K、-38.8K となる。本実験より SSS の T_c^0 は 332.7K、PPP の T_c^0 は 317.2K であるため、エマルション状態における単一成分の T_c は SSS が 289.9K、PPP が 278.4K であると推測できる。ここで求めたエマルション状態における SSS、PPP 単一成分の T_c を「 T_c/T_m 」に代入すると、SSS は 0.84、PPP は 0.86 となり、Table 4-1 で示した各種成分の T_{hom}/T_m の値とかなり近い値をとることが明らかとなった。これだけの事実では本実験の結晶核生成パターンが均一核生成であったとは断定できないものの、TAG 単一成分の T_{hom} についての報告は多くないため、今後こういった方面の研究が進んだ場合の貴重な基礎データとなり得るだろう。

Table4-3 各系における過冷却関連パラメータ α および β の値

| Compound | Solute | State | α value | β value | R^2 |
|----------|--------|------------------------|----------------|---------------|-------|
| SSS | OOO | Non-Emulsified (bulky) | 9.6 | 0.0 | 0.99 |
| PPP | OOO | Non-Emulsified (bulky) | 14.0 | 0.0 | 0.98 |
| LaLaLa | OOO | Non-Emulsified (bulky) | 16.7 | 0.0 | 0.97 |
| SSS | OOO | Emulsified | 5.6 | -42.9 | 0.98 |
| PPP | OOO | Emulsified | 7.3 | -38.8 | 1.00 |
| HD | DCA | Emulsified | 17.6 | -10.2 | 1.00 |
| HD | OCT | Emulsified | 15.1 | -9.9 | 0.97 |

4.3.3 過冷却解消温度と平衡凝固点の相関

Fig. 4-7、4-8 より、過冷却度がモル分率の対数と1次の相関があることが明らかとなったが、第1章で理論的に導いたように凝固点降下度とモル分率の対数との間にも同様の直線関係が認められる。ここで Fig. 4-9、4-10 に、それぞれ TAG 混合系、ALK 混合系の $\Delta T_c'$ 、 ΔT_m をモル分率の対数に対してプロットした。

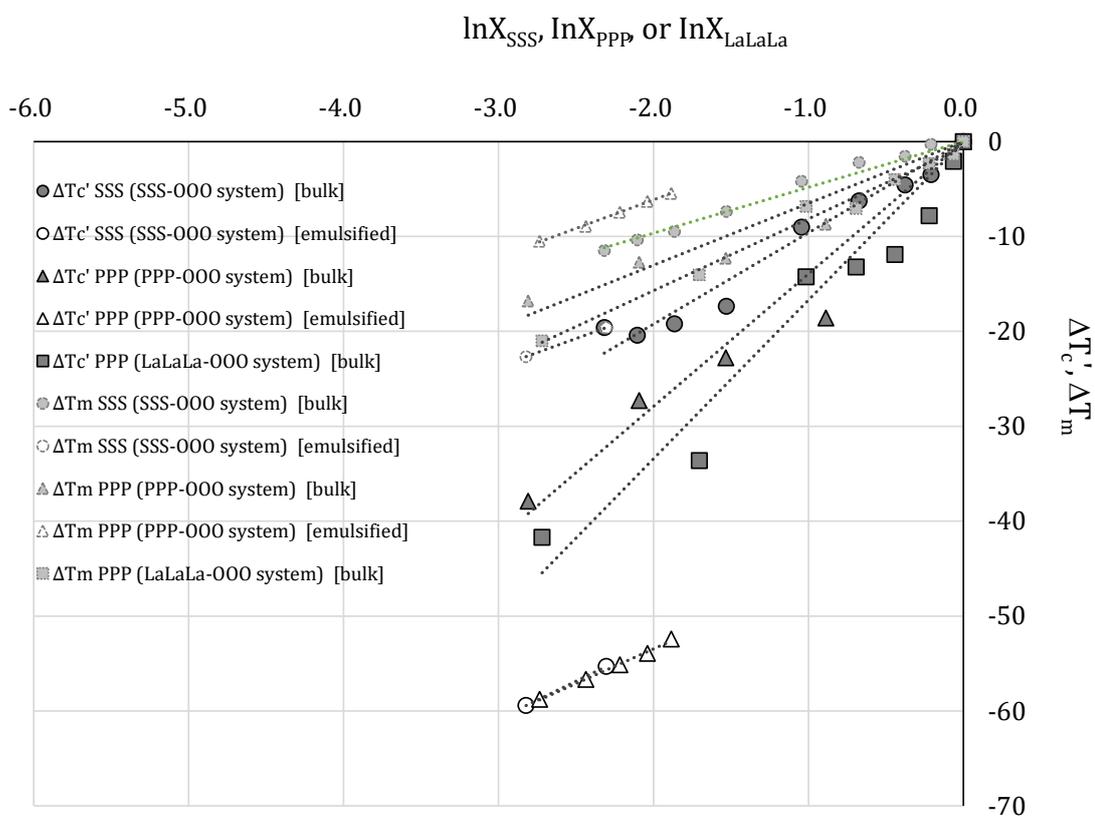


Fig.4-9 Tristearin(SSS)、Tripalmitin(PPP)、Trilaurin(LaLaLa)の ΔT_m (単一成分系における平衡凝固点 T_m との差)、 $\Delta T_c'$ (バルク状態・単一成分系における結晶化温度 T_c との差) (X_{SSS} : SSS のモル分率、 X_{PPP} : PPP のモル分率、 X_{LaLaLa} : LaLaLa のモル分率)

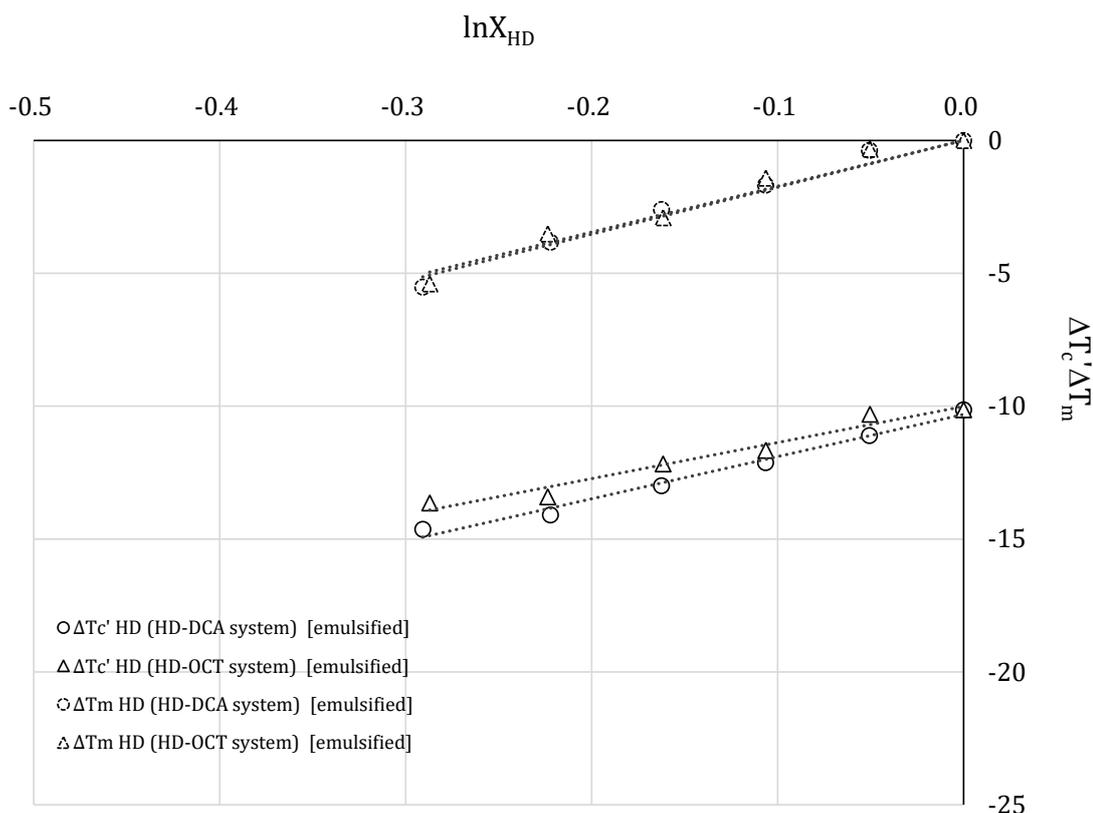


Fig.4-10 *n*-Hexadecane(HD)の ΔT_m (単一成分系における平衡凝固点 T_m との差)、 $\Delta T_c'$ (バルク状態・単一成分系における結晶化温度 T_c との差) (X_{HD} : HD のモル分率)

Fig. 4-9、Fig. 4-10 のプロットは、Fig. 4-7、4-8 に ΔT_m の実測値を書き加えたものに他ならないが、同一の系、同一の状態 (バルク状態もしくはエマルジョン状態) において ΔT_c と ΔT_m の傾きに若干の差があることがわかる。傾きに差が出るという現象は、見かけ上溶質分子が溶媒の結晶化を阻害する効果の度合いと、溶媒の融点の降下に与える影響の度合いに差があることを意味している。凝固点降下は原則的にはエントロピーの増大によって低下する。実在溶液においては、分子間相互作用などの影響も加味されることはこれまでに述べてきた通りであるが、エントロピーの増大、すなわち溶液の束一性が凝固点降下を促進させる支配的な駆動力であることに変わりはない。

一方、結晶化温度の低下を引き起こす要因については、未だに統一的な見解が得られていない。しかしながら、 ΔT_m との間に傾きの差が認められるということは、 T_c の低下は凝固点降下と異なったメカニズムで行なわれているという推察ができる。あるいは、 T_c の低下に対しても凝固点降下と同様に束一的性質が大きく関与しているが、分子間相互作用などの他の要因になんらかの違いがあるという考え方もできるだろう。

ΔT_m と $\Delta T_c'$ の傾きの差をよりわかりやすくまとめたものが、Fig. 4-11、4-12である。これは、 ΔT_m に対して $\Delta T_c'$ をプロットしたもので、Fig. 4-9、4-10における ΔT_m と $\Delta T_c'$ の傾きの「差」が、Fig. 4-11、4-12の傾きに相当する。Fig. 4-11、4-12の直線は以下の(4-4)式で表すことができ、このときの傾き λ は平衡状態に対する過冷却進行の度合い意味しているため、過冷却能(supercooling ability)として認識されている。

$$\Delta T_c' = \lambda \Delta T_m + b \quad (4-4)$$

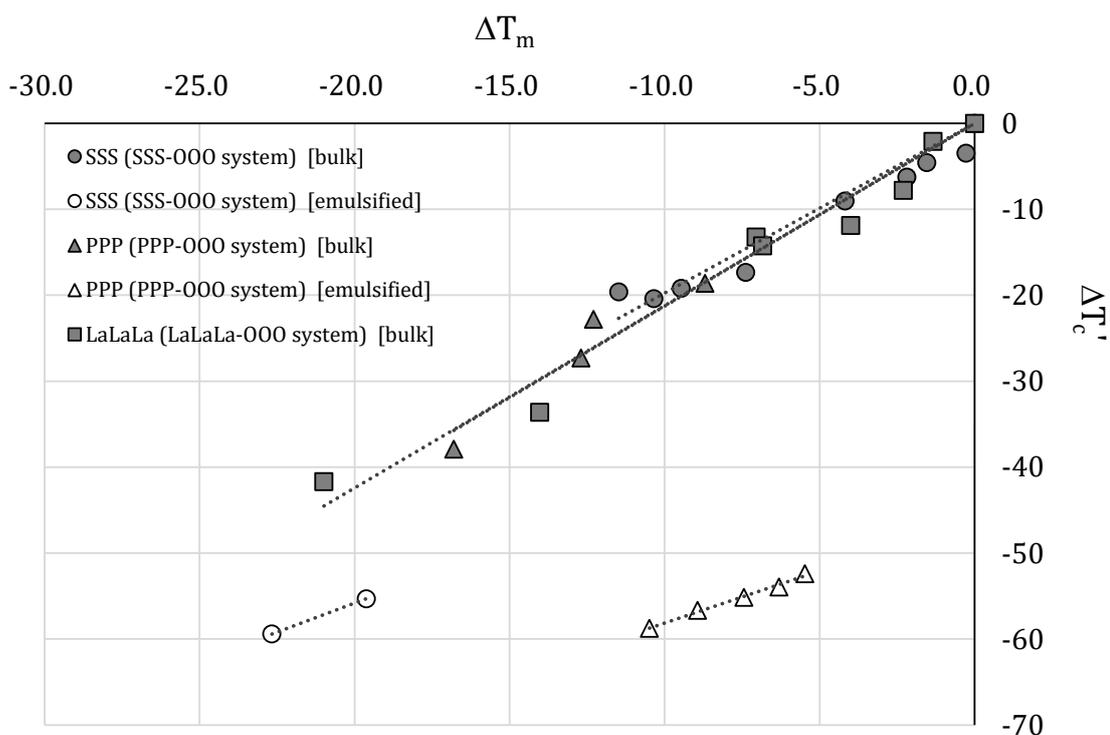


Fig.4-11 Tristearin(SSS)、Tripalmitin(PPP)、Trilaurin(LaLaLa)における ΔT_m (単一成成分系における平衡凝固点 T_m との差) と $\Delta T_c'$ (バルク状態・単一成成分系における結晶化温度 T_c との差) の相関 (X_{SSS} : SSS のモル分率、 X_{PPP} : PPP のモル分率、 X_{LaLaLa} : LaLaLa のモル分率)

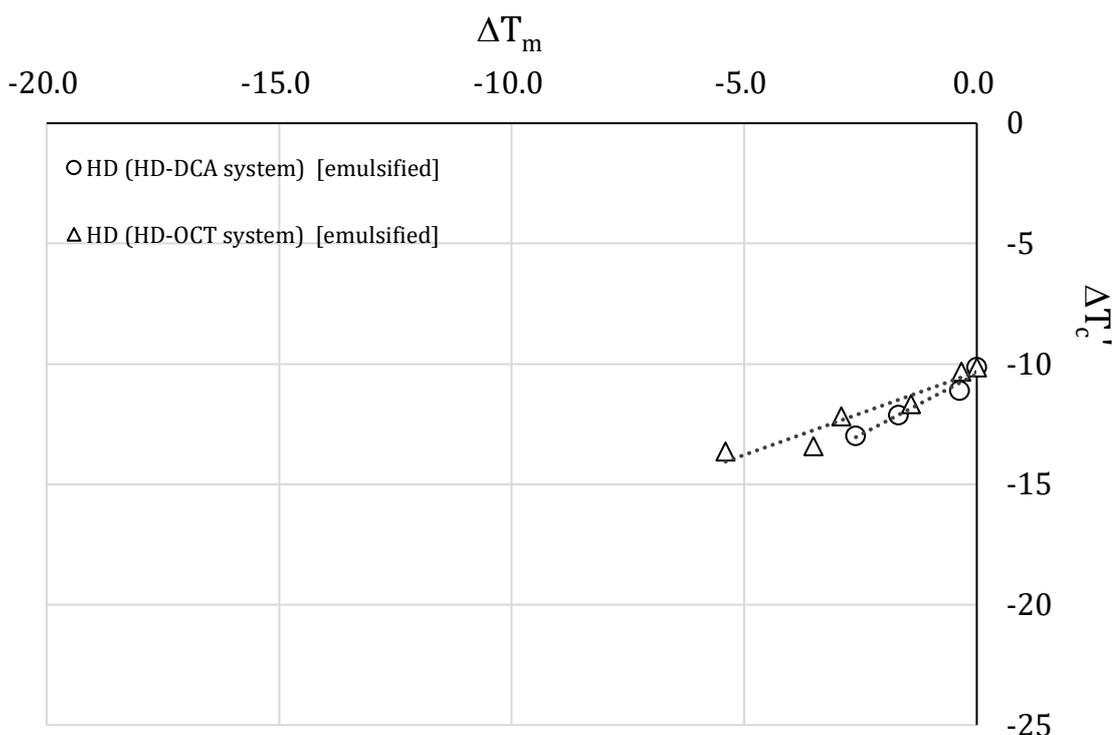


Fig.4-12 *n*-Hexadecane(HD)における ΔT_m (単一成分子における平衡凝固点 T_m との差)と $\Delta T_c'$ (バルク状態・単一成分子における結晶化温度 T_c との差)の相関 (X_{HD} : HD のモル分率)

λ というパラメータは共存物質の過冷却をどれだけ促進することができるのかを示すパラメータである。よって、本実験で対象としたのは、SSS、PPP、LaLaLa、HD の T_m および T_c であったが、 λ の値はTAG系においては000、HC系ではDCA、OCTに関するパラメータであることに注意が必要である。得られた λ の値はTable 4-4にまとめた。この結果から何らかの体系的な傾向というものは確認できなかったが、DCA、OCTよりは000の過冷却能の方が大きいことが明らかになった。ただし、000とDCA、OCTでは過冷却を与えられる側の物質が異なるため、一概に比較はできないだろう。

また、バルク状態におけるDCA、OCTのHDに対する効果は、 $\lambda \leq 1$ となっている。 λ が1を下回る値を示すことは水溶液系では報告されておらず、今回はじめて確認された現象であ

る。 $\lambda \leq 1$ は、溶質分子の共存によって T_c が T_m に近づくこと、すなわち溶質分子が一種の結晶核生成物質として振る舞っていることを意味していると言える。

Table4-4 各系における過冷却能パラメータ λ の値

| Compound | Solute | State | λ value |
|----------|--------|------------------------|-----------------|
| SSS | OOO | Non-Emulsified (bulky) | 1.98 |
| PPP | OOO | Non-Emulsified (bulky) | 2.13 |
| LaLaLa | OOO | Non-Emulsified (bulky) | 2.03 |
| SSS | OOO | Emulsified | 1.35 |
| PPP | OOO | Emulsified | 1.21 |
| HD | DCA | Emulsified | 1.00 |
| HD | OCT | Emulsified | 0.69 |

Fig. 4-11、4-12 と同様のプロットは、水溶液系での均一核生成温度について何例か報告されており、本実験の結果と同様の直線性を示すこと、また λ の値は一般的な低分子溶質で1.5~2.0程度、一部の高分子では4を超えるものがあるということが報告されている[73, 86, 87]。しかしながら、この直線性とその傾きに対する理論的な説明はまだ完全にはなされていない。

水溶液系における解明を困難にしている問題のひとつとして、水和が考えられる。水溶液系では水と水溶性物質の間で働く水和が特異的な振る舞いをし、生体にとって不可欠な機能を果たす。その一方で、分子間相互作用が多様であるがゆえに、理想的な溶液となる場合がほとんどないため、物理化学的なモデルとして適切ではない可能性がある。脂質成分に関しては、今のところこのような T_m と T_c の直線性は報告されていないが、先述のとおり脂質混合溶液は水溶液よりも理想溶液に近い挙動を示す。このため、 T_c の降下現象をより単純なモデルとして捉えることができるのではないかと考えられる。凝固点降下現象の理解には理想溶液という概念が非常に有効であったことから、理想溶液における結晶化温度の低下挙動を示す理論的説明が構築されれば、この疑問が解明される可能性がある。

Khvorostyanov らは λ の値に関する理論を提唱しており、今後この理論に対するさらなる裏付けと発展が期待されるだろう[96]。

第 5 章 総括

①脂質 2 成分混合溶液は理想性の高い混合状態をとっていることがわかった。

本研究で取り上げた脂質 2 成分混合溶液について、平衡凝固点降下度の実測値と理想値を比較することにより溶液の理想性を評価したところ、水溶液系と比較すると高い理想性を有していることが明らかとなった。すなわち、溶媒成分と溶質成分はエントロピーの効果によりよく混合しており、両者の分子間相互作用は比較的小さいことがわかった。

②平衡凝固点降下度と過冷却解消温度の降下の度合いには一次の相関が確認された。

水溶液系について平衡凝固点降下度と過冷却解消温度の降下の度合いに直線性が見られることがよく知られているが、本研究において脂質成分にも同様の傾向が見られることが確認された。しかしながら、その直線の傾きは水溶液系と比較して小さい値を示し、特に n-alkane 系においては傾きが 1 を下回ることがわかった。この傾きは過冷却能（過冷却のしやすさ）を意味しており、本研究で取り上げた脂質 2 成分混合溶液は、相対的に過冷却しづらいことが示された。

こうして得られた知見は、次のようなアプリケーションへの適用が考えられる。

例えば魚肉すり身や大豆タンパクゲルに、ゲル強化剤として脂質が添加されている場合がある[97, 98]。脂質を添加する目的は保水性の向上や食感改善であるが、こうした機能を付与できるのは、結晶状態の脂質がゲル構造の架橋点として振る舞うためであるとされている[99]。したがって、脂質が液体であればゲル強度増強の機能が果たされないことになる。つまりこのようなゲル状食品においては、脂質の融点が食品全体の物性に大きな影響を与え得るため、保存温度などとの関連から脂質が結晶状態を保つための配合を考慮する

必要があるだろう。ただし、食品中に含まれる成分は脂質以外のものも多く存在する場合がほとんどであるため、そういった共存成分との相互作用についても十分に考慮する必要がある。

また、サラダ油の精製工程においても本研究の知見が役立つ可能性がある。サラダ油は、その使用目的上常温で液状であることが求められることから、原料油中に含まれる固体の脂質はウィンタリングと呼ばれる工程で除去される。これは、数日かけて冷却固化させた固体状の脂質を、濾過あるいは遠心分離によって取り除く方法であり、この処理を行なうことで常温で固体状脂質を含まないサラダ油を精製する[100, 101]。ところが、原料油中には様々な TAG が含まれているため、それらが相互に凝固点降下を引き起こしていることが考えられる。したがって、結晶化した脂質が除去されることは、凝固点降下を促進させる物質の一部が除去されたことを意味していると言えるだろう。よって、この工程での処理温度や処理時間を凝固点降下の観点から検討することは重要であり、より効率的な精製を行なうことが可能となることが期待できる。食用油の結晶化の問題は現在でも完全には解決されておらず、乳化剤の添加なども試みられている[102]。

TAG どうしの混合溶液は理想溶液に近いことが明らかになったが、これは混合にともなう近傍分子との相互作用の大きさに変化がないということである。ところが、Monoglyceride (MAG)や Diglyceride (DAG)、脂肪酸やその他複合脂質などに関してもこの理想性が成立するのかどうかは明らかではない。例えば、Knoester らは MAG や DAG を TAG に混合した場合の理想性からのずれを指摘している[32]。またリン脂質などは極性を持つことから、理想性からのずれがかなり大きくなることが予想される。さらには、融点の実測値が理想値よりも低かった場合、混合によって相互作用が増大していることが考えられるため、粘度の上昇や分子運動性の低下が推察される。脂質の酸化といった各種劣化反応も脂質自身の分子運動性と何らかの関連があると考えられ、これらの劣化反応を物理化学的側面からより明確に解明することが期待できるだろう。

過冷却挙動に関しても、エマルション状態の結晶化温度がバルク状態と比較して大きく低下する現象を示したが、これは食品の品質の設計と加工工程の効率化の面から貴重な知見となり得るだろう。例えば脂質を結晶状態で存在させたい場合、脂質を系に細かく分散させて結晶化させることは大きな過冷却度が必要となることから、結晶化に要する時間やエネルギーの面から不利であろう。しかし、逆に液体として存在させたい場合は、本来常温で固体状である脂質であっても、分散させることでこれが可能となる場合もあり得るだろう。脂質を食品中にどのように存在させるのが好ましいのかを考える上で、味や食感といった官能的な側面はもとより、本研究で示した相転移に関する情報もひとつの要因となり得るものと考えられる。

いずれにせよこうした実際上の課題を解決するためには、今後さらなる知見の集積が必要となるだろう。

参考文献

- [1] 佐藤清隆著; 西永頌, 宮澤信太郎, 佐藤清隆編; 共立出版 (Tokyo, JPN) ‘結晶成長のダイナミクス6 溶液からの結晶成長 -構造と形のデザイン’ 2002, p.25-36
- [2] McClements, D. J.; Dungan, S. R.; German, J. B.; Simoneau, C.; Kinsella, J. E.; *Journal of food science* ‘Droplet size and emulsifier type affect crystallization and melting of hydrocarbon-in-water emulsions’ 1993, **58**, 1148-1151,1178
- [3] 佐藤清隆著; 鈴木修, 佐藤清隆, 和田俊監修; シーエムシー出版 (Tokyo, JPN) ‘機能性脂質の新展開’ 2000, p.35-65
- [4] McClements, D. J.; Povey, M. J. W.; Dickinson, E.; *Ultrasonics* ‘Absorption and velocity dispersion due to crystallization and melting of emulsion droplets’ 1993, **31**, 433-437
- [5] Dickinson, E.; McClements, D. J.; Povey, M. J. W.; *Journal of colloid and Interface Science* ‘Ultrasonic investigation of the particle size dependence of crystallization in *n*-hexadecane-in-water emulsions’ 1991, **142**, 103-110
- [6] Dickinson, E.; Kruijenga, F. J.; Povey, M. J. W.; Molen, M. V. D.; *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* ‘Crystallization in oil-in-water emulsions containing liquid and solid droplets’ 1993, **81**, 273-279
- [7] McClements, D. J.; Dickinson, E.; Dungan, S. R.; Kinsella, J. E.; Ma, J. G.; Povey, M. J. W.; *Journal of Colloid and Interface Science* ‘Effect of emulsifier type on the crystallization kinetics of oil-in-water emulsions containing a mixture of solid and liquid droplets’ 1993, **160**, 293-297
- [8] 葛城俊哉, 金子直樹, 佐藤清隆; *日本結晶成長学会誌* ‘O/W エマルション中の油相の結晶化機構’ 1999, **26**, 184-191

- [9] Hindle, H.; Povey, M. J. W.; Smith, K.; *Journal of Colloid and Interface Science* 'Kinetics of crystallization in *n*-hexadecane and cocoa butter oil-in-water emulsions accounting for droplet collision-mediated nucleation' 2000, **232**, 370-380
- [10] Herhold, A. B.; Ertas, D.; Levine, A. J.; King Jr., H. E; *Physical Review E* 'Impurity mediated nucleation in hexadecane-in-water emulsions' 1999, **59**, 6946-6955
- [11] 深田はるみ著; 神戸博太郎, 小澤丈夫編; 講談社サイエンティフィック (Tokyo, JPN) '新版 熱分析' 1992, p. 261-271
- [12] 西成勝好, 中村邦雄著; 日本熱測定学会編; 丸善 (Tokyo, JPN) '熱量測定・熱分析ハンドブック' 1998, p. 282, 284
- [13] 和田俊, 後藤直宏著; 日本油化学会編; 丸善 (Tokyo, JPN) '第四版 油化学便覧' 2001, p. 9-12
- [14] 森山昭, 野口豊, 泉原正道著; 阿部芳郎監修; 幸書房 (Tokyo, JPN) '油脂・油糧ハンドブック' 1988, p. 432
- [15] 須山三千三著; 岡田稔, 衣巻豊輔, 横関源延編; 恒星社厚生閣 (Tokyo, JPN) '魚肉ねり製品' 1981, p. 8
- [16] 島原健三著; 三共 (Tokyo, JAPAN) '概説 生物化学' 1998, p. 75
- [17] Dohi, K.; Kaneko, F.; Kawaguchi, T.; *Journal of crystal growth* 'X-ray and vibrational spectroscopic study on polymorphism of trielaidin' 2002, **240**, 237-239
- [18] 吉中禮二著; 恒星社厚生閣 (Tokyo, JPN) '魚・貝・海藻の栄養機能' 1993, p. 78-81
- [19] 古谷野哲夫著; 村勢則郎, 佐藤清隆編; サイエンスフォーラム (Tokyo, JPN) '食品とガラス化結晶化技術' 2000, p. 93-100
- [20] 矢野俊正, 松本幸雄, 林弘通, 加固正敏著; 光琳 (Tokyo, JPN) '〈食品工学基礎講座〉 9 乳化と分散' 1988, p. 127-173

- [21] 難波富幸, 石井保夫著; 日本油化学会編; 丸善 (Tokyo, JPN) ‘第四版 油化学便覧’
2001, p. 644-652
- [22] Skoda, W.; Tempel, V. D. M.; *Journal of Colloid Science* ‘Crystallization of emulsified triglycerides’ 1963, **18**, 568-584
- [23] Coupland, J. N.; *Current Opinion in Colloid and Interface Science* ‘Crystallization in emulsions’ 2002, **7**, 445-450
- [24] Kloek, W.; Walstra, P.; Vliet, T. V.; *Journal of the American Oil Chemists’ Society* ‘Nucleation kinetics of emulsified triglyceride mixtures’ 2000, **77**, 643-652
- [25] Zhao, J.; Reid, D. S.; *Thermochimica Acta* ‘Thermal studies on the crystallization kinetics of triglycerides and milkfat by DSC’ 1994, **246**, 405-416
- [26] Awad, T. S.; *Food Research International* ‘Ultrasonic studies of the crystallization behavior of two palm fats O/W emulsions and its modification’ 2004, **37**, 579-586
- [27] McClements, D. J.; Hans, S. W.; Dungan, S. R.; *Journal of the American Oil Chemists’ Society* ‘Interdroplet heterogeneous nucleation of supercooled liquid droplets by solid droplets in oil-in-water emulsions’ 1994, **71**, 1385-1389
- [28] Awad, T.; Hamada, Y.; Sato, K.; *European Journal of Lipid Science and Technology* ‘Effect of addition of diacylglycerols on fat crystallization in oil-in-water emulsion’ 2001, **103**, 735-741
- [29] Siew, W. L.; Ng, W. L.; *Journal of the Science of Food and Agriculture* ‘Influence of diglycerides on crystallisation of palm oil’ 1999, **79**, 722-726
- [30] Rossell, J. B.; Edited by Paloletti, R. and Kritchevsky, D.; Academic Press (New York, USA) In ‘Advanced in Lipid Research’ 1967, p. 353-407

- [31] Knoester, M.; Bruijne, P. D.; Tempel, M. V. D.; *Chemistry and Physics of Lipids* 'The solid-liquid equilibrium of binary mixtures of triglycerides with palmitic and stearic chains' 1972, **9**, 309-319
- [32] Knoester, M.; Jong, D. J. D.; *Chemistry and Physics of Lipids* 'Non-ideal phase behaviour of binary mixtures of triglycerides with mono- and diglycerides' 1975, **14**, 41-48
- [33] Sato, K.; *Chemical Engineering Science* 'Crystallization behaviour of fats and lipids -a review' 2001, **56**, 2255-2265
- [34] Sato, K.; Ueno, S.; Yano, J.; *Progress in Lipid Research* 'Molecular interactions and kinetic properties of fats' 1999, **38**, 91-116
- [35] 上野聡著; 村勢則郎, 佐藤清隆編; サイエンスフォーラム (Tokyo, JPN) '食品とガラス化結晶化技術' 2000, p.85-92
- [36] Larsson, K.; The Oily Press Ltd. (Dundee, UK) In 'Lipids -molecular organization, physical functions and technical applications' 1994, p.27-35
- [37] 佐藤清隆著; 松野隆一, 矢野俊正編; 文永堂出版 (Tokyo, JPN) '食品の科学・4 食品物理化学' 1996, p.68-82
- [38] Sato, K.; Arishima, T.; Wang, Z. H.; Ojima, K.; Sagi, N.; Mori, H.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* 'Polymorphism of POP and SOS. I. Occurrence and polymorphic transformation' 1989, **66**, 675-679
- [39] Koyano, T.; Hachiya, I.; Arishima, T.; Sato, K.; Sagi, N.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* 'Polymorphism of POP and SOS. II. Kinetics of melt crystallization' 1989, **66**, 675-679
- [40] Wille, R. L.; Lutton, E. S.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* 'Polymorphism of cocoa butter' 1966, **43**, 491-496

- [41] Loisel, C.; Keller, G.; Lecq, G.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* 'Phase transitions and polymorphism of cocoa butter' 1998, **75**, 425-439
- [42] Chapman, G. M.; Akehurst, E. E.; Wright, W. B.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* 'Cocoa butter and confectionery fats, studies using programmed temperature X-ray diffraction and differential scanning calorimetry' 1971, **48**, 824-830
- [43] Koyano, T.; Hachiya, I.; Sato, K.; *Food Structure* 'Fat polymorphism and crystal seeding effects on fat bloom stability of dark chocolate' 1990, **9**, 231-240
- [44] Ali, A.; Selamat, J.; Che Man Y. B.; Suria, A. M.; *Food Chemistry* 'Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate' 2001, **72**, 491-497
- [45] Saggin, R.; Coupland, J. N.; *Food Research International* 'Measurement of solid fat content by ultrasonic reflectance in model systems and chocolate' 2002, **35**, 999-1005
- [46] Peschar, R.; Pop, M. M.; De Ridder, J. A.; Mechelen, J. B. V.; Driessen, R. A. J.; Schenk, H.; *Journal of Physical Chemistry B* 'Crystal structure of 1,3-distearoyl-2-oleoylglycerol and cocoa butter in the \cdot (V) phase reveal the driving force behind the occurrence of fat bloom on chocolate' 2004, **108**, 15450-15453
- [47] Wiedermann, L. H.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* 'Margarine and margarine oil formation and control' 1978, **55**, 823-829
- [48] Rivarola, G.; Segura, J. A.; Anon, M. C.; Calveo, A.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* 'Crystallization of hydrogenated sunflower-cottonseed oil' 1987, **64**, 1537-1543
- [49] Wilton, I.; Wode, G.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* 'Quick and simple methods for studying crystallization behavior of fats' 1963, **40**, 707-711

- [50] Alexander E. Thomas III; *Journal of the American Oil Chemists' Society* 'Shortening formulation and control' 1978, **55**, 830-833
- [51] Lopez, C.; Bourgaux, C.; Lesieur, P.; Bernadou, S.; Keller, G.; Ollivon, M.; *Journal of Colloid and Interface Science* 'Thermal and structural behavior of milk fat. 3. Influence of cooling rate and droplet size on cream crystallization' 2002, **254**, 64-78
- [52] Campos, R.; Narine, S. S.; Marangoni, A. G.; *Food Research International* 'Effect of cooling rate on the structure and mechanical properties of milk fat and lard' 2002, **35**, 971-981
- [53] Kellens, M.; Meeussen, W.; Riekkel, C.; Reynaers, H.; *Chemistry and Physics of Lipids* 'Time resolved x-ray diffraction studies of the polymorphic behaviour of tripalmitin using synchrotron radiation' 1990, **52**, 79-98
- [54] Kellens, M.; Meeussen, W.; Gehrke, R.; Reynaers, H.; *Chemistry and Physics of Lipids* 'Synchrotron radiation investigations of the polymorphic transitions in saturated monoacid triglycerides. Part1: Tripalmitin and tristearin' 1991, **58**, 131-144
- [55] Kellens, M.; Meeussen, W.; Hammersley, A.; Reynaers, H.; *Chemistry and Physics of Lipids* 'Synchrotron radiation investigations of the polymorphic transitions in saturated monoacid triglycerides. Part2: Polymorphism study of a 50:50 mixture of tripalmitin and tristearin during crystallization and melting' 1991, **58**, 145-158
- [56] Ueno, S.; Minato, A.; Seto, H.; Amemiya, Y.; Sato, K.; *Journal of Physical Chemistry* 'Synchrotron radiation x-ray diffraction study of liquid crystal formation and polymorphic crystallization of SOS' 1997, **101**, 6847-6854

参考文献

- [57] Kalnin, D.; Garnaud, G.; Amenitsch, H.; Ollivon, M.; *Food Research International* 'Monitoring fat crystallization in aerated food emulsions by combined DSC and time-resolved synchrotron X-ray diffraction' 2002, **35**, 927-934
- [58] Roos, Y. H.; Edited by Taylor, S. L.; Academic Press, Inc. (San Diego, USA) In 'Phase transitions in foods' 1995, p.109-156
- [59] Greer, A. L.; *Science* 'Metallic Glasses' 1995, **267**, 1947-1953
- [60] 増本健著; 日本規格協会 (Tokyo, JPN) 'アモルファス金属のおはなし 改訂版' 2003, p.11-25
- [61] Franks, F 著; 村瀬則郎, 片桐千仞訳; 北海道大学図書刊行会 (Sapporo, JPN) '低温の生物物理と生化学(Biophysics and biochemistry at low temperatures)' 1989, p.197-203
- [62] Shalaev, E. Y.; Steponkus, P. L.; *Biochimica et Biophysica Acta* 'Phase behavior and glass transition of 1,2-dioleoylphosphatidylethanolamine (DOPE) dehydrated in the presence of sucrose' 2001, **1514**, 100-116
- [63] Ng, W. L.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* 'Nucleation behaviour of tripalmitin from triolein solution' 1989, **66**, 1103-1106
- [64] 平尾宗樹著; 日本油化学会編; 丸善 (Tokyo, JPN) '第四版 油化学便覧' 2001, p.198-200
- [65] Oliver, M. J.; Calvert, P. D.; *Journal of Crystal Growth* 'Homogeneous nucleation of *n*-alkanes measured by differential scanning calorimetry' 1975, **30**, 343-351
- [66] Norton, I. T.; Lee-Tuffnell, C. D.; Ablett, S.; Bociek, S. M.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* 'A calorimetric, NMR and X-ray diffraction study of the melting behavior of tripalmitin and tristearin and their mixing behavior with triolein' 1985, **62**, 1237-1244

- [67] Dorset, D. L.; *Biochimica et Biophysica Acta* 'Eutectic interactions in binary systems containing cholesterol, cholesteryl esters and triacylglycerols' 1990, **1047**, 112-120
- [68] Zachariassen, K. E.; Kristiansen, E.; Pedersen, S. A.; Hammel, H. T.; *Cryobiology* 'Ice nucleation in solutions and freezing-avoiding insects -homogeneous or heterogeneous?' 2004, **48**, 309-321
- [69] Lilley, T. H.; *Journal of Food Engineering* 'Basic physical chemistry and links between hydration and solute interactions' 1994, **22**, 13-25
- [70] Tenchov, B. G.; *Progress in Surface Science* 'Nonuniform lipid distribution in membranes' 1985, **20**, 273-340
- [71] Inoue, T.; Nibu, Y.; *Chemistry and Physics of Lipids* 'Phase behavior of hydrated lipid bilayer compound of binary mixture of phospholipids with different head groups' 1999, **100**, 139-150
- [72] Inoue, T.; Hisatsugu, Y.; Ishikawa, R.; Suzuki, M.; *Chemistry and Physics of Lipids* 'Solid-liquid behavior of binary fatty acid mixtures 2. Mixtures of oleic acid with lauric acid, myristic acid, and palmitic acid.' 2004, **127**, 161-173
- [73] Rasmussen, D. H.; MacKenzie, A. P.; Edited by Jellinek, H. H. G.; Plenum Press (New York, USA) In 'Water Structure at the Water-Polymer Interface' 1972, 126-145
- [74] Chen, P.; Chen, X. D.; Free, K. W.; *Journal of Food Engineering* 'Measurement and data interpretation of the freezing point depression of milks' 1996, **30**, 239-253
- [75] Moelwyn-Hughes, E. A. 著; 宮原豊監訳; 培風館 (Tokyo, JPN) '物質の状態' 1968, p.190-254

- [76] Simoneau, C.; McCarthy, M. J.; Reid, D. S.; German, J. B.; *Journal of Food Engineering* 'Influence of triglyceride composition on crystallization kinetics of model emulsions' 1993, **19**, 365-387
- [77] Vanapalli, S. A.; Coupland, J. N.; *Food Hydrocolloids* 'Emulsions under shear - the formation and properties of partially coalesce lipid structure' 2001, **15**, 507-512
- [78] Cramp, G. L.; Docking, A. M.; Ghosh, S.; Coupland, J. N.; *Food Hydrocolloids* 'On the stability of oil-in-water emulsions to freezing' 2004, **18**, 899-905
- [79] Morishige, K.; Kawano, K.; *Journal of Physical Chemistry B* 'Freezing and melting of methyl chloride in a single cylindrical pore: Anomalous pore-size dependence of phase-transition temperature' 1999, **103**, 7906-7910
- [80] 村勢則郎; *表面* '氷晶形成と不凍水' 1991, **29**, 571-583
- [81] 安達修二; *Foods and Food Ingredients Journal of JAPAN (Jpn.)* 'ナノ・エマルションの安定性と脂質酸化' 2004, **209**, 955-960
- [82] 佐藤清隆; *Foods and Food Ingredients Journal of JAPAN (Jpn.)* 'エマルションの物性と応用技術' 2004, **209**, 938-946
- [83] Montenegro, R.; Antonietti, M.; Mastai, Y.; Landfester, K.; *Journal of Physical Chemistry B* 'Crystallization in miniemulsion droplets' 2003, **107**, 5088-5094
- [84] Turnbull, D.; *Journal of Applied Physics* 'Formation of crystal nuclei in liquid metals' 1950, **21**, 1022-1028
- [85] Charoenrein, S.; Reid, D. S.; *Thermochimica Acta* 'The use of DSC to study the kinetics of heterogeneous and homogeneous nucleation of ice in aqueous system' 1989, **156**, 373-381
- [86] Franks, F.; *Cryo-Letters* 'The nucleation of ice in undercooled aqueous solutions' 1981, **2**, 27-31

参考文献

- [87] Charoenrein, S.; Goddard, M.; Reid, D. S.; Edited by Levine, H. and Slade, L.; Plenum Press (New York, USA) In 'Water Relationships in Food' 1991, 191-198
- [88] Franks, F; *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 'Nucleation of ice and its management in ecosystems' 2002, **361**, 1-18
- [89] Davies, G. J. 著; 池田徹之, 小林俊郎, 市川理衛訳編; 新日本鑄鍛造協会 (Osaka, JPN) '凝固と溶融加工' 1990, p. 12-29
- [90] Franks, F 著; 村瀬則郎, 片桐千代訳 北海道大学図書刊行会 (Sapporo, JPN) '低温の生物物理と生化学(Biophysics and biochemistry at low temperatures)' 1989, p. 25-43
- [91] Angell, C. A.; Edited by Franks, F.; Plenum Press (New York, USA) In 'Water -A Comprehensive Treatise, vol.7' 1982, p. 14
- [92] Kraack, H.; Sirota, E. B.; Deutsch, M.; *Journal of Chemical Physics* 'Measurements of homogeneous nucleation in normal-alkanes' 2000, **112**, 6873-6885
- [93] Michelmore, R. W.; Franks, F.; *Cryobiology* 'Nucleation rates of ice in undercooled water and aqueous solutions of polyethylene glycol' 1982, **19**, 163-171
- [94] Zobrist, B.; Weers, U.; Koop, T.; *Journal of Chemical Physics* 'Ice nucleation in aqueous solutions of poly[ethylene glycol] with different molar mass' 2003, **118**, 10254-10261
- [95] Koop, T.; Luo, Beiping, Tsias, A.; Peter, T.; *Nature* 'Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solution' 2000, **406**, 611-614
- [96] Khvorostyanov, V. I.; Curry, J. A.; *Journal of Physical Chemistry B* 'Thermodynamic theory of freezing and melting of water and aqueous solutions' 2004, **108**, 11073-11085
- [97] 山野善正, 三木英三, 福井義明; 日本食品工業学会誌 '大豆タンパク質-油-水系ゲルのテクスチャーとゲル形成' 1981, **28**, 131-135

参考文献

- [98] 山野善正, 三木英三, 福井義明; 日本食品工業学会誌 ‘大豆タンパク質-油-水系ゲルへの油の取り込みと 11S, 7S タンパクゲルのテクスチャー’ 1981, 28, 136-141
- [99] 磯直道, 水野治夫, 小川廣男著; 成山堂書店 (Tokyo, JPN) ‘水産・海洋ライブラリ 2 食品のレオロジー -食の物性評価- 1992, p106-107
- [100] 中村良著; 並木満夫, 中村良, 川岸舜朗, 渡邊乾二編; 三共出版 (Tokyo, JPN) ‘現代の食品化学 第2版’ 1992, p. 133-137
- [101] 木咲弘著; 松本博編; 医歯薬出版 (Tokyo, JPN) ‘図解食品加工学’ 1988, p. 28-35
- [102] 阪本光宏著; 村勢則郎, 佐藤清隆編; サイエンスフォーラム (Tokyo, JPN) ‘食品とガラス化結晶化技術’ 2000, p. 121-126

謝辞

本研究を行うにあたり、多大なるご指導をいただきました食品冷凍学研究室の鈴木徹教授に謹んで感謝の意を表します。私にとって修士課程以来かなり長いブランクが空いてのチャレンジとなりましたが、社会人の立場でこうした機会をいただきましたことを心より感謝いたします。

サラダサイエンス寄付講座の李潤珠特任助教には、研究内容全般について様々な側面から支えていただきました。ここに感謝の意を表します。

食品冷凍学研究室・安斎真由美さんには、研究生活全般についてつねに細やかなサポートをいただきました。ありがとうございました。心から感謝いたします。

本論文の執筆にあたっては、食品プロセス工学研究室・萩原知明教授、食品熱操作工学研究室・福岡美香准教授、食品冷凍学研究室・渡辺学教授から貴重なご意見・ご助言をいただきました。ここに謹んで御礼申し上げます。