

O/W エマルション中の油滴の界面不均一結晶化の解明 Study of Heterogeneous Crystallization of Oil Phase in O/W Emulsion

上野 聡, 篠原裕也, 雨宮慶幸, 佐藤清隆
Satoru Ueno^{1*}, Yuya Shinohara², Yoshiyuki Amemiya² and Kiyotaka Sato¹.

¹Graduate School of Biosphere Sciences, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8528, Japan.

²Department of Advanced Materials Sciences, The University of Tokyo, Kashiwa, 277-8561, Japan.

*e-mail: sueno@hiroshima-u.ac.jp

●緒言

O/W エマルションとは、油滴が界面活性剤を介して水中に分散した系である。ミルク、クリーム、マヨネーズなどの食品や医薬品・化粧品に多用されている。一般に O/W エマルション中の油滴の結晶化は、油水分離を促進し、O/W エマルション系を破壊する。したがって、O/W エマルション系を長期間安定して保持するためには油滴の結晶化を防止する必要がある。そのために O/W エマルションの油滴の結晶化を理解する必要がある。我々は、油相に炭素数 16 の長鎖アルカンである n-ヘキサデカンを用いたモデル系により油滴の結晶化現象の解明を目的として、放射光時分割 X 線回折法により調べてきた。以下、これまでに得られた成果の中から代表的な知見を紹介する。

●実験試料

試料には、油相として n-ヘキサデカン、界面活性剤として Tween 20, 40, 60, 80 を用いた。これらの界面活性剤は、それぞれ炭素数 12, 16, 18 (以上、飽和炭化水素鎖) および 18 (不飽和炭化水素鎖) である。水と油相の比は、80 : 20 である。エマルションの粒径は、1 マイクロメートル程度の多分散ものと、30 マイクロメートルの単分散のものを用いた。また、油滴中の結晶化を促進する添加剤として親油性の界面活性剤 (以下、添加剤と略す) DB および DAS750 を用い、添加剤の有無についても結晶化挙動を調べた。

●測定方法

BL-15A (KEK, PF) において小角散乱と広角散乱の同時測定 (SAXS/WAXS) による時分割 X 線回折測定を、BL-4A (KEK, PF) においてマイクロビーム X 線を用いた小角散乱測定を行った。一般に脂質の場合、結晶化により現れるラメラ周期 (鎖長構造) と分子の詰まり具合 (パッキング様式) を示す副格子構造により、結晶化や多形の同定が行われる。鎖長構造と副格子構造は、乱角 2θ がそれぞれ、1 度~3 度および 18 度~30 度の範囲に回折ピークが現れる。したがって、この両者を同時に捉え結晶化や多形を正確に同定する

ために SAXS/WAXS 測定を行うことが必要である。

●結果と考察

(1) BL-15A における結果

界面活性剤に Tween20 を用い、油滴粒径が 1 マイクロメートル程度の場合、冷却過程において、エマルション中の n-ヘキサデカンの結晶化には 10°C 以上の大きな過冷却を要したが、添加剤の添加により、n-ヘキサデカンの結晶化は促進された。このとき n-ヘキサデカンの系では新たな X 線回折スペクトルが現れ、バルク中の n-ヘキサデカン結晶 (triclinic 型) とは異なる結晶 (pseudo-hexagonal 型) が形成し、その後本来現れるべき triclinic 型が出現し、さらに冷却すると、バルク中では現れない pseudo-hexagonal 型から orthorhombic 型への多形転移が見られた。同様の多形転移は、n-ヘキサデカンだけでなく、炭素数 18 から 22 までの偶数鎖 n-アルカンを油相とし、添加剤を加えた油滴粒子について見出された。また、全く異なる添加剤 DB および DAS750 の双方を添加した場合に、同様の多形転移現象が現れた。

以上のことより、添加剤が通常現れない偶数鎖 n-アルカンの偽多形を油水界面に誘起したと考えられる。[1], [2]

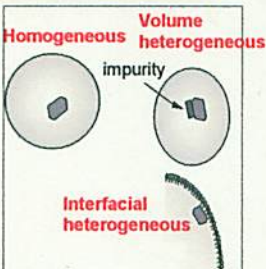
(2) BL-4A における結果

以上の結果を受けて、偶数鎖 n-アルカンの偽多形が油水界面に存在するかどうか、大粒径 (30 マイクロメートル) の油滴粒子内にマイクロビームを当てて現在調査中であるが、油水界面において、n-アルカン結晶のラメラ面は界面に平行であることが判明した。[3]

Crystallization of oil phase in O/W emulsion

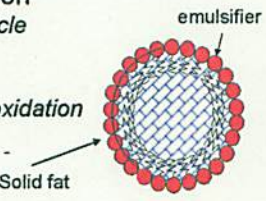
1. Nucleation mechanism

- ◆ homogeneous no impurities
- ◆ heterogeneous volume interfacial

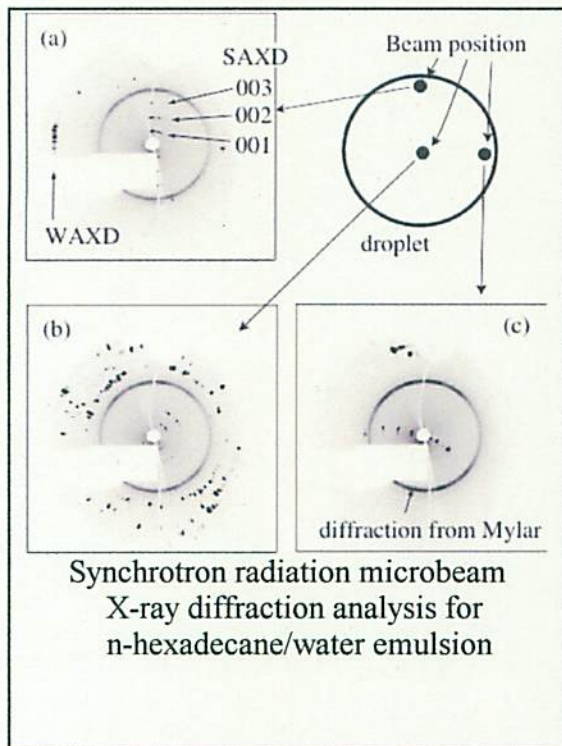
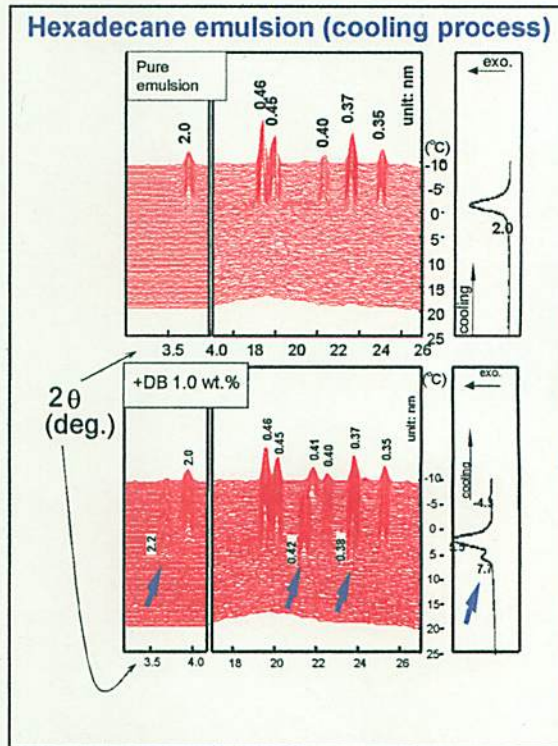


2. Structured emulsion

- solid lipid nanoparticle
- flavor release
- air cell stabilization
- retardation of lipid oxidation etc.



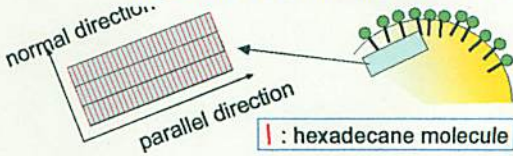
Spatial analysis of fat crystallization within a droplet is important



(2) Heterogeneous crystallization

near oil-water interface

orientation : lamellar plane parallel to the interface
long-chain axes normal to the interface



near center of oil droplet
no orientation

参考文献

[1] S. Ueno et al.: *Crystal Growth Design* **3**, 935-939(2003).

[2] Y. Shinohara et al.: *Phys. Rev. Lett.* **94**,

097801-1 – 097801-4 (2005).

[3] Y. Shinohara et al.: *Crystal Growth Design* **8**, in press (2008).