

機関番号：15401

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008 年 ~ 2010 年

課題番号：20540397

研究課題名 (和文) マイクロビーム X 線回折法によるエマルション中のソフトマターの結晶化解析

研究課題名 (英文) Analysis of crystallization of soft matter in droplet of emulsion system using by microbeam X-ray diffraction

研究代表者

上野 聡 (UENO SATORU)

広島大学・大学院生物圏科学研究科・教授

研究者番号：50243605

研究成果の概要 (和文)：

放射光マイクロビーム X 線回折測定により、主として油脂の球晶・O/W エマルション結晶化における油滴の構造および結晶化のメカニズム・パーム油含有ファットスプレッドに現れる粗大結晶構造・液体油脂中に微細な固体脂が分散しさらに気泡が取り込まれ分散しているホイップオイルの気泡安定化のメカニズム、さらに油脂中に固体脂がネットワーク上に分散したオルガノゲルおよびそのホイップの構造について詳細が明らかとなった。

研究成果の概要 (英文)：

The physical properties of soft materials such as spherulite of fats, crystallization mechanism and structure of O/W emulsion, granular crystals of palm oil blending fat spread, whipped oil which is included small fats particles in oil and organogel which is fats crystal network in liquid oils, have been revealed by synchrotron radiation microbeam X-ray diffraction measurements.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2009 年度	400,000	120,000	520,000
2010 年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：食品物理学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：マイクロビーム・放射光・X 線回折法・スキャンニング・結晶化・エマルション・ファットスプレッド・油脂

1. 研究開始当初の背景

エマルション中の分散相の固体への転移、すなわち結晶成長現象を利用して結晶性微粒子を作製する手法は広範な分野で用いられているが、エマルション中の結晶核形成機構の解明は極めて不十分である。それは、エ

マルションにおける結晶成長機構が複雑であることに加えて、エマルション内部における固液転移の観察が実験的に困難であるためである。エマルションの研究は、伝統的にはコロイド化学の分野で盛んである。しかし、エマルション中の結晶核形成現象の解明に

は物理学的な視点が求められるが、そのような研究は少ない。

これまで主として海外の研究グループが、活発にエマルションの結晶化現象に取り組んできた。日本国内では、コロイド化学の分野で結晶性微粒子の作成が研究されているが、結晶成長の立場からの研究例は極めて少ない。このような状況下で、界面不均一核形成によるエマルション中の結晶成長の制御については、申請者らのグループが世界をリードしている。したがって、本研究の進展は、この分野におけるわが国の先導的な役割を促進するものと期待できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、O/W エマルション中に水中に分散したソフトマターの融液微粒子の内部における結晶化機構を解明することである。主要な問題は、油水界面で誘起される不均一核形成により結晶化が油滴全域に拡がるのか（界面不均一核形成）、それとも油滴内に含まれる不純物等を核として結晶化が生じ全体に拡がるのか（体積不均一核形成）、あるいはこの2つの不均一核形成が同時に起こるのか、さらには全く別の核形成機構が生じるのかについて、詳細に調べることである。ソフトマターとして、長鎖アルカンとトリアシルグリセロールを用いる。

3. 研究の方法

放射光 X 線回折測定通常測定では、スリットによりビームサイズをタテ $0.5 \text{ mm} \times$ ヨコ 0.5 mm のサブミリメートル程度に絞るが、これをさらに K-B ミラーやフレネルレンズなどを用いてマイクロメートルサイズに絞り、これをマイクロビーム X 線と呼ぶ。サブミリメートルの放射光 X 線ビームを用いた測定では、ビームサイズが試料の大きさと同程度のため、試料全体の平均化された構造を知ることには優れているのに対し、放射光マイクロビーム X 線を用いると、試料の大きさよりもはるかに小さいため、試料の局所構造の解析が可能となる。このため、試料の構造に異方性が認められる場合には、放射光マイクロビーム X 線を用いる測定が有効である。

放射光マイクロビーム X 線回折測定では、一般にマッピングまたはスキヤニングと呼ばれる測定法が用いられる。これは、マイクロビームを用いて、 $10 \mu\text{m}$ や $50 \mu\text{m}$ ごとの一定の間隔で試料全体を走査し、それぞれの散乱 X 線から各局所位置における構造の情報を得る方法である。この場合の解析では、方位角展開がよく行われる。具体例を挙げて説明しよう。もし試料に、油脂結晶が水平方向へ配向していた場合、得られる二次元小角散乱データは、子午線方向に円弧を描く。この二次元データを方位角展開、すなわち赤道位置の右側(方位角 $\chi = 0^\circ$)から反時計周りに一周($\chi = 360^\circ$)し、各方位角 χ の位置を横軸、散乱強度を縦軸にプロットすると $\chi = 90^\circ$ および 270° の位置に回折ピークが現われる。なお、このデータは、油脂試料の小角散乱のデータなので、得られた回折ピークは長面間隔を表す。回折ピークが $\chi = 90^\circ$ および 270° に異方性を持つことから、このデータは、回折ピークに水平な方向、すなわち赤道面に水平な方向にラメラ面が配向していることを表す。

4. 研究成果

(1) LLL, OPO, LLL/MMM 二成分混合系、パームステアリン、乳脂など多数の油脂の二次元球晶について、その局所構造を調べた。その結果、すべての試料の二次元球晶について、球晶の中心では、ラメラ面の配向がランダムに配列しているが、球の中心以外では、球の中心から外側に向けて動径方向にラメラ面が並ぶ構造を取っていることが判明した。したがって、油脂の二次元球晶、ひいては球晶の構造は上記のような構造を取っていると考えられる。

(2) 油を n-アルカンにしたモデル系および実用的なパーム油中融点分別脂を用いた O/W エマルションにおける結晶化について調べた結果、油滴粒子界面に、油脂結晶が結晶の長軸を界面に平行に配向させて結晶化することが明らかとなった。この現象は以前から指摘されていたが、確かな証拠（データ）が得られず、いずれも推測でしかなかった。今回、確たるデータをもとに、アルカンおよび実用的な油脂を用いてこの現象がとって解明されたのは世界で初めてである。

(3) パーム油含有ファットスプレッド（低脂肪マーガリン）に現れる粗大結晶の構造解明と出現のメカニズムについて調べた。その結果、粗大結晶は、中心部に高融点油脂を含む、その周囲にパーム油の主成分である POP の安定多形（ベータ型）のみからなる二層構造を形成していることが世界で初めて解明された。現在、その形成メカニズムについて調査中である。

(4) 液体油に微細な固体脂が多数含まれ

た油相に気泡を抱き込んだホイップオイルにおける、油相液体と気泡との界面における気泡の安定化のメカニズムは、大きさ数マイクロメートル以下の微細な油脂結晶が界面に集まり、界面に平行になるように結晶の長軸を配向させながら界面を取り囲んでいることがあきらかとなった。

(5) 油脂中に固体脂がネットワーク上に分散したオルガノゲルおよびそのホイップの構造について調べた。その結果、微細な固体脂は、その一つ一つが単結晶のように同一の配向であることが明らかとなった。また、このホイップにおいては、気泡の周囲に微細な固体脂が界面に平行に長軸を向けて存在していることが判明した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

1. L. Bayés-García, M. T. Calvet, M. A. Cuevas-Diarte, S. Ueno, K. Sato, In-situ Synchrotron Radiation X-Ray Diffraction Study of Crystallization Kinetics of Polymorphs of 1,3-Dioleoyl-2-palmitoyl-sn-glycerol (OPO), *Crystal Engineering Communication*, 13, 査読有, 2011, 印刷中.
2. Eriko Ikeda, Satoru Ueno, Rumi Miyamoto, and Kiyotaka Sato, Phase Behavior of a Binary Mixture of 1,3-Dipalmitoyl-2-oleoyl-sn-glycerol and 1,3-Dioleoyl-2-palmitoyl-sn-glycerol in *n*-Dodecane Solution, *J. Phys. Chem. B* 114, 査読有, 2010, 10961-10969.
3. 有馬 哲史, 小川晃弘, 上野 聡, 佐藤清隆, O/W エマルション中の油滴の界面不均一結晶化, *日本結晶成長学会誌*, 37, 査読有, 2010, 5-14.
4. Tanaka L., Tanaka K., Yamato S., Ueno S. and Sato K., Microbeam X-ray Diffraction Study of Granular Crystals Formed in Water-in-oil Emulsion, *Food Biophysics*, 4, 査読有, 2009, 331-339.
5. Zhang L., Ueno S. and Sato K., R. O. Adlof, G. R. List, Thermal and structural properties of binary mixtures of 1,3-distearoyl-2-oleoyl-glycerol (SOS) and 1,2-dioleoyl-3-stearoyl-sn-glycerol (sn-OOS), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98, 査読有, 2009, 105-111.
6. Arima S., Ueno S., Ogawa A., and Sato K., Scanning microbeam small-angle X-ray diffraction study of interfacial heterogeneous crystallization of fat crystals in oil-in-water

emulsion droplets, *Langmuir*, 25, 査読有, 2009, 9777-9784.

7. Dassanayake L. S. K., Kodali D. R., Ueno S. and Sato K., Physical Properties of Rice Bran Wax in Bulk and Organogels, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86, 査読有, 2009, 1163-1173.
8. 有馬哲史, 上野 聡, 佐藤清隆, O/W エマルションの低温安定性に及ぼす疎水性および親水性シヨ糖脂肪酸エステルの添加効果, *日本食品科学工学会誌*, 56, 査読有, 2009, 236-243.
9. Shinohara Y., Takamizawa T., Ueno S., Sato K., Kobayashi I., Nakajima M. and Amemiya Y., Microbeam X-ray Diffraction Analysis of Interfacial Heterogeneous Nucleation of *n*-Hexadecane inside Oil-in-Water Emulsion Droplets, *Crystal Growth & Design*, 8, 査読有, 2008, 3123-3126.
10. Ueno S., Nishida T., Sato K., Synchrotron radiation microbeam X-ray analysis of microstructures and the polymorphic transformation of spherulite crystals of trilaurin, *Crystal Growth & Design*, 8, 査読有, 2008, 751-754.

[学会発表] (計 32 件)

1. Laura Bayes-Garcia, M. T. Calvet, M. A. Cuevas-Diarte, S. Ueno, K. Sato, Appearance of Polymorphs by Changing the Cooling Rate of Triacylglycerols: Thermal, Optical and SR-XRD Study, 8th Euro Fed Lipid Congress, Nov. 2010, Munich, Germany.
2. Lakumali S. K. Dassanayake, D. Kodali, S. Ueno and K. Sato, Crystallization Kinetics and Viscous Properties of Organogels Prepared by Rice Bran Wax, 8th Euro Fed Lipid Congress, 22 Nov. 2010, Munich, Germany.
3. 上野 聡, 油脂の二次元球晶における準安定多形結晶化のその場観察, 日本物理学会2010年秋季大会, 2010年9月24日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス(大阪府堺市).
4. 上野 聡, パームオレインの二次元球晶の構造解明, 日本油化学会第49回年会, 2010.9.16, 北海道大学函館キャンパス.
5. Lakumali S. K. Dassanayake, D. Kodali, S. Ueno and K. Sato, Scanning Microbeam Small-Angle X-Ray Diffraction Study of Gelator Crystals in Rice Bran Wax-Vegetable Oil Organogels, 日本油化学会第49回年会, 2010.9.16, 北海道大学函館キャンパス.
6. S. Ueno, N. Ohgi and K. Sato, The

- Spherulite Structures of Palm Olein, 101th American Oil Chemists' Society Annual Meeting & Expo, 17 May 2010, Phoenix, Arizona, USA.
7. K. Sato and S. Ueno, Pre-freezing of Emulsifier-Fat Complex during Interfacial Heterogeneous in Oil-in-Water emulsion, 101th American Oil Chemists' Society Annual Meeting & Expo, 19 May 2010, Phoenix, Arizona, USA.
 8. S. Ueno, L. Tanaka, K. Tanaka, S. Yamato, M. Shiota and K. Sato : Microbeam X-ray Diffraction Study of Structures of Granular Crystals in Fat Spread, in 7th Euro Fed Lipid Congress, October 21, 2009, Graz, Austria.
 9. 上野 聡, マイクロビームX線回折法によるパーム油含有ファットスプレッドにおける粗大油脂結晶の局所構造解析, 日本油化学会第48回年会, 2009.9.11, 名古屋工業大学.
 10. 三島尚子, 上野 聡, 佐藤清隆, 高融点油脂のマイクロストラクチャーとホイップオイルの機能性, 日本油化学会第48回年会, 2009.9.11, 名古屋工業大学.
 11. S. Ueno, S. Mishima, A. Suzuki and K. Sato, Synchrotron Radiation Microbeam X-ray Diffraction Study for Whipped Oil with High-Melting Fats: Evidence of Adsorption of Fat Crystals at Air-Oil Surfaces, in 100th American Oil Chemists' Society Annual Meeting & Expo, 4 May, 2009, Orlando, Florida, USA,
 12. Ueno S. and Sato K. : Microbeam X-ray Diffraction Study for Fat Crystallization, in Japan-Netherlands Symposium on Crystal Growth -Theory and In-situ Measurements-, October 23, 2008, Sapporo, Japan.

[図書] (計2件)

1. 佐藤清隆, 上野 聡, 丸善出版, 脂質の機能性と構造・物性・分子からマスカラ・チョコレートまで-, 2011年, 1-220.
2. Lakumali S. K. Dassanayake, D. Kodali, S. Ueno and K. Sato, AOCS Press, Edible Organogels -Structure and Health Implications-, 2011, 149-172.

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/fdphys/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上野 聡 (UENO SATORU)

広島大学・大学院生物圏科学研究科・教授
研究者番号 : 50243605

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

佐藤 清隆 (SATO KIYOTAKA)

広島大学・大学院生物圏科学研究科・名誉教授

研究者番号 : 80034479