乳化剤を必要としない疎水性物質と水との安定混合

Stable mixture of hydrophobic substance and water without emulsifier.

- 〇矢沢勇樹, 加藤雅也(千葉工業大学), 江口俊彦(㈱オーラテック)
- OYuuki YAZAWA, Masaya Kato (Chiba Institute of Technology), Toshihiko EGUCHI (Aura Tech Co.)

1. はじめに

水は乾燥地において希少な存在である。一方、水は万能な溶媒として生物体内の代謝に重要な役割を担っている。しかし、空気や油脂などの疎水性物質は水に溶解しないため、効率的に生体内に取り込ませるためには両親媒性の乳化剤に頼るしかない。よって生命や環境に対し負荷の小さい乳化剤を厳選する必要性があるが、そもそも乳化剤を介しての境界膜の形成は疎水性物質の効能を確実に低減させる。本研究では、乳化剤を必要としない O/W 型エマルション(SFNE)の生成法と 100 日間以上経過しても油-水分離しない SFNE の安定化メカニズムを解明する。

2. 実験装置および方法

2.1 SFNE の生成および調製

SFNE の生成には、共同研究をおこなっている(株)オーラテック社製SFNE生成装置をもちいた。エジェクター型ノズルを介して円筒槽内を循環する系となっており、油分をノズル側部から注入することで剪断流により微細化される。Fig.1に(a)ノズル内の分散相(この場合はガス)のせん断状態と(b)O/W型SFNE溶液にレーザ光を照射した際の散乱光の様子を示す。Fig.1(a)より、連続相の流れとともに剪断流が創生され、供給されたガス塊が微細化されているのが確認される。その剪断断域の流束は5~9 m/s であることが粒子画像速度測定解析により明らかとなった。Fig.1(b)より、生成初期段階では分

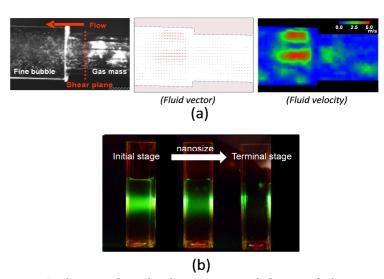


Fig.1 Photograph and velocity vector of shear turbulence in the ejector nozzle and scattering phenomenon.

散相の微細化にともない溶液が白濁するものの、しばらくノズルを介して循環させると溶液が透明になってくる。この段階で供給された油のナノ化が完了し、SFNE が生成したと判断される。このような現象は、ナノサイズ化されたウルトラファインバブルでも観察される。一般的に屈折率が異なる異相 2 成分(波長 589.3 nm の光に対して、空気:1.00、水:1.33、パラフィン油:1.48)は光散乱を生じ、分散相径(気泡径、油滴径)が小さいほど光散乱による減光度は強くなる。おそらく照射光の波長より小さい粒子は減光せず、見かけ上、粒子が存在しない透明な溶液と判断される。本装置により、n-pentadecane(PD、 $C_{15}H_{32}$ 、関東化学、鹿特級)を分散相とした油混合率 0.1 vol.%の O/W 型 SFNE の生成をおこなった。さらに生成した PD-SFNE をロータリーエバポレーターにより 313 K にて油混合率 1.5 vol.%相当まで濃縮・調製した。

2.2 SFNE の安定性評価

油混合率 0.1 vol.%の SFNE の生成直後から 100 日後までの油分換算有機炭素濃度および油滴径・ ζ 電位を Shimadzu 社製 TOC- V_{CSH} , Malvern 社製 Zetasizer nano によりそれぞれ測定した。さらに,フリーズフラクチャー法をもちいて日立ハイテクノロジーズ社製透過型電子顕微鏡(TEM)H-7650/FR-7000A によるレプリカ観察をおこなった。また,調製後の SFNE の油滴径と油分量,さらに SFNE の固液相変化熱量(潜熱量)を PERKIN ELMER 社製示差走査熱量計(DSC)Pyris 1 により昇降温速度 1.0 K/min,温度範囲 263-293 K の条件で測定した。得られた潜熱量から相変化した PD(バルク PD)・水(バルク水・自由水)の量を算出し,その差分から不凍な油(非バルク PD)・水(非バルク水・水和水)の量をそれぞれ算出し,これらの結果と界面張力試験,膜透過性試験,ATR-IR 解析, 1 H-NMR 法による水の緩和時間(縦緩和(スピン - 格子緩和)時間: T_1 ,横緩和(スピン - スピン緩和)時間: T_2)測定などから,SFNE の油水間の界面構造を解明した。また,これまで荒漠化土壌の改良資材としてもちいた難水溶性腐植物質(フミン酸)についても同様に SFNE の生成法により水への安定混合し,評価した。

3. 結果および考察

3.1 SFNE の経時変化による安定性評価

油混合率 0.1 vol.%の O/W 型 SFNE の生成直後から生成 100 日後までの平均油滴径,その多分散度,さらに負のζ電位の経日変化を Fig.2 に示す。また、生成 100 日後の TEM 像も図中に示す。生成直後の油滴径は数十 nm と非常に微細かつ均一であり、生成後 100 日間経過しても顕著な油滴の成長はみられなかった。油滴の成長速度は約 10⁻²⁸ m³/s であった。炭素鎖が6~8 の炭化水素からなる油滴は凝集・合一、炭素鎖が10~16 の炭化水素からなる油滴は Ostwald ripening が支配的と考えられているが、本研究で生成した SFNE は Ostwald ripening として求めた成長速度より遥かに遅く、多分散度の低さと負ζ電位の高さが成長を抑制していると推測される。また、油混合率1.5 vol.%相当まで濃縮・調製した SFNE の油滴径に顕著な増大は確認されなかった。

フミン酸についても SFNE 化により分子集合体(超分子) が破壊され、安定混合(水に対する溶解) できることが解明された。

3.2 SFNE の油水二相間の界面構造

SFNE の油滴成長抑制に、油滴表面に生じた静電的斥力ポテンシャルがはたらくことは理解できたものの、そもそも分極した結合をもたない *n*-pentadecane の非極性化合物の集合体(油滴)に負のζ電位が強く生じるのか。SFNE の安定性には油分子の集合体の大きさと均一性の影響に加え、その油分子の集合体を包接するように極性化合物である水分子の配位(疎水性水和)が影響していると考えられる。

Fig.3 に n-pentadecane の O/W 型 SFNE (油水比 0.1 vol.%) の 平均油滴径に対する負のζ電位,ならびに水のプロトン核の緩和時間比 T_1/T_2 との関係を示す。相関性は低いものの,油滴径が小さくなると負のζ電位, T_1/T_2 比ともに増加傾向を示した。分子自体の回転相関時間 τ_c は非常に小さく,水のみの分子運動と相違ない無秩序な運動状態を示しているものの,SFNE 化することで 0.1 vol.%と低い油水比にも関わらず徐々に水の分子運動が緩慢になっていることが理解でき,油滴界面を中心とした疎水性水和構造の形成が示唆された。

DSC 法による固-液相転移にともなう潜熱量から SFNE の油/水界面構造を定量的に解析した。SFNE の油分量と油滴径をそれぞれ測定し、さらに SFNE の潜熱量から、SFNE 油滴径に対する油/水界面構造を各状態の水、油の相厚として整理した(Fig.4)。油滴中の非バルク油相の厚みは、油滴径 500 nm までは増加傾向を示すが、それ以上では 200 nm 程度で一定となった。一方、水和水相の厚みは油滴径に対し指数近似($y=58.8e^{0.0026x}$,r=0.88)され、SFNE の安定化には疎水性水和構造に必要とされる水分子の数が強く関係する。この結果から、非バルク油(n-pentadecane)分子 1 個に必要とされる水和数は約 $60\sim600$ であり、SFNE の油滴径が大きくなればなるほど安定化するために多くの水分子が必要となる。逆に SFNE の最大油水比は 20 vol.%まで理論的に生成可能であると示唆され、今後の進展が期待される。

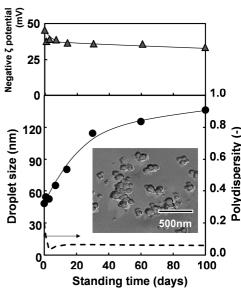


Fig.2 Standing time dependence of average droplet size, polydispersity and negative ζ potential of dispersal PD phase in O/W SFNE.

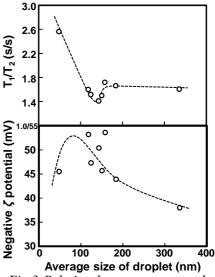


Fig.3 Relation between average droplet size and negative ζ potential of dispersal PD phase or T_1/T_2 ratio of water in O/W SFNE.

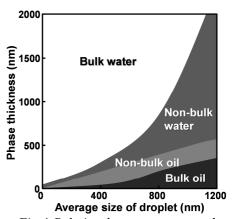


Fig.4 Relation between average droplet size and interfacial structure between oil/water in O/W SFNE.