

平成 26 年度研究助成報告（兼、終了報告）

研究題名	食用可能な微粒子によるドライウォーターの安定化
研究期間	平成26年4月1日～平成28年3月31日
研究機関・所属 研究者名	甲南大学・理工学部機能分子化学科 村上 良

1. 平成 26 年度研究成果の概要

1. はじめに

ナノ・マイクロサイズの微粒子は、界面活性剤と同様に油/水界面や空気/水表面などの流体界面に吸着し、エマルションや泡などの分散系の安定化剤として働く¹。微粒子で安定化された分散系において最も重要な因子は、微粒子の流体界面に対する濡れ性である。例えば、微粒子の存在下で水を空気と攪拌混合する際、比較的親水的な微粒子は air-in-water (a/w) 型の分散系（すなわち泡）を、比較的疎水的な微粒子は water-in-air (w/a) 型の分散系を形成する^{2,5}。w/a 分散系はドライウォーターと呼ばれ、多量の水を含むが流動性の高い粉体として振る舞う（Fig.1左）。水はマイクロメートルサイズの水滴としてカプセル化され、水滴表面に微粒子の吸着膜が形成される（Fig.1中央）。ドライウォーターにせん断や圧縮が加えられると水滴が破壊され、水分（およびその中に溶解させた栄養成分）が放出されることから、エマルションや泡以外の新しい食品形態としてドライウォーターを用いることができると考えられる。

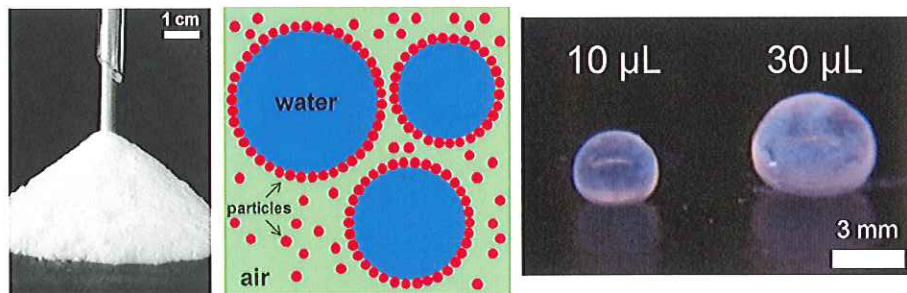


Fig.1.(左)疎水化フェームドシリカ粒子を用いて作製されたドライウォーター、(中央)ドライウォーターの構造の模式図、(右)疎水化フェームドシリカ粒子を用いて作製されたリキッドマーブル。

これまでのところドライウォーターを安定化するために、シラン化合物により表面処理されたフェームドシリカ微粒子や PTFE 微粒子が用いられてきたが、これらの微粒子は食用として適さない。一方、適切に化学的に処理されたデンプン微粒子や脂肪酸の結晶粉末は食用可能であり、ドライウォーターを形成するための疎水性を有することが予想される。疎水化されたデンプン微粒子を用いたエマルションの安定化についての研究例が幾つか報告されているが⁶、食用可能な微粒子を用いたドライウォーターの安定化の例はない。

w/a 分散系の他の形態として、リキッドマーブルと呼ばれるミリメートルサイズの水滴の表面に微粒子が吸着した物質がある (Fig. 1 右) ⁷。リキッドマーブルは形状の制御された単一の液滴であるので、液滴間の合一や液滴と基板との合一に対する安定性を比較的容易に評価できることが期待される。

本研究では、疎水化されたデンプン微粒子などの食用可能な微粒子を用いてドライウォーターの安定化について検討を行った。また、リキッドマーブルを用いた合一に対する安定性の評価を行い、w/a 分散系の物性を制御する因子の解明について研究を行った。さらに、これらの研究で得られた知見に基づき新規な w/a 分散系の創製を行った。

2. 実験

2.1 試薬

食用可能な微粒子のモデル微粒子として、疎水化でんぷん粒子（オクテニルコハク酸デンプンアルミニウム，日澱化学）を使用した。また、ドライウォーターやリキッドマーブルの作製に汎用的に用いられている疎水化フュームドシリカ粒子（HDK H18, Wacker）を使用し、疎水化でんぷん粒子を用いて得られる結果と比較を行った。液体として、純水と増粘剤としてカルボキシルビニルポリマー（CVP）を含む水溶液を用いた。

2.2 調製方法

ドライウォーターは、微粒子と液体をブレンダーで攪拌することにより調製した。リキッドマーブルは、敷き詰められた微粒子の上で 10 μ L の液滴を転がすことにより作製された。

2.2 合一に対する安定性の評価

リキッドマーブルを様々な高さから落下させ、プラスチック基板との合一が生じる確率を求め、50%の確率で合一が生じる高さを合一に対する安定性の尺度とした。

3. 結果と考察

3.1 ドライウォーターの作製

疎水化フュームドシリカ粒子と純水の攪拌をブレンダーで行った場合、ドライウォーターが形成された。同様の条件で疎水化でんぷんと純水の攪拌を行った場合、ペースト状の物質が得られ、ドライウォーターは形成されなかった。疎水化フュームドシリカ粒子に比べ疎水化でんぷん粒子の疎水性が比較的低いことがこの原因と考えられる。

3.2 リキッドマーブルの合一に対する安定性

疎水化フュームドシリカ粒子および疎水化でんぷん粒子を用いて、リキッドマーブルを作製することが可能であった。リキッドマーブルの合一に対する安定性の微粒子および CVP 水溶液濃度依存性を Fig. 2 に示す。CVP 濃度の増加に伴い、合一に対する安定性は増加する。CVP 濃度の増加に伴う水溶液の粘度の増加は、リキッドマーブルが基板に衝突する際に生じるリキッドマーブル表面上の微粒子の膜の拡張を低減することが予想される。この低減により、リキッドマーブル内部の液体と基板間の合一が抑制されることが考えられる。

疎水化でんぷん粒子と疎水化フュームドシリカ粒子を比較した場合、前者の方がより高い合一に対する安定性を示した。疎水化でんぷんの粒子のサイズは 10 μ m 程度であり、疎水化フュームドシリカ粒子はナノサイズであることを勘案すると、粒子サイズの増加に伴い、リキッドマーブル内の液体と基板との接触が抑制されることが示唆された。

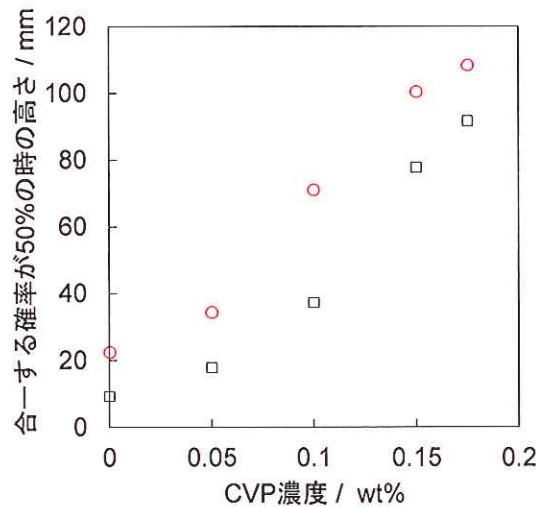


Fig.2. CVP 水溶液を用いて作製されたリキッドビーズの合一に対する安定性。
○:疎水化でんぷん粒子, □:疎水化フュームドシリカ粒子.

3.2 新規な w/a 分散系の創製

疎水化フュームドシリカ粒子と CVP 水溶液を密閉容器中で手により攪拌を行った場合、ミリメートルサイズの液滴が多量に形成された。液滴は容易には合一せず、ドライウォーターやリキッドマーブルと同様に液滴表面が微粒子で覆われていると考えられる。この物質中の液滴サイズは、ドライウォーターとリキッドマーブルの中間程度であり、その作製方法はこれまでにない方法であることから、この物質をリキッドビーズと名づけた。リキッドビーズは、CVP 濃度が 0.10wt% 以上でのみ形成された。リキッドビーズの形成メカニズムとして、以下のことを考えている。(i)シェアシンニング液体である CVP 水溶液の粘度は攪拌に伴い減少し、液滴が形成される。(ii)液滴表面上に微粒子が吸着する。(iii)攪拌後の静置状態で CVP 水溶液の粘度は増加するので、液滴は合一に対して安定となる。

疎水化でんぷん粒子を用いてリキッドビーズの安定化を諸条件に対して試みたが、これまでのところ安定化は実現できていない。ドライウォーターの場合と同様に、疎水化でんぷん粒子の疎水性が比較的低いことが原因と考えられる。



Fig.3. CVP 水溶液 (0.175 wt%) を用いて作製されたリキッドビーズのデジタルカメラ写真

4. まとめと今後の展望

疎水化でんぷん粒子を用いたドライウォーターを安定化は、これまでのところ実現できていない。今後より疎水性の高い食用可能な微粒子を使用することや、ドライウォーターの作製方法について、ブレンダーのような激しい条件化での攪拌ではなく穏やかな方法（例えば霧状の液体と微粒子を混合する）について検討を行う予定である。

最後に、2年間にわたる研究助成に対しまして、粉体工学情報センターの関係各位に心より感謝申し上げます。

2. 研究発表

【論文発表】

村上良, “液体を粉にする~ドライリキッドの安定化~”, *MATERIAL STAGE*, 14, 66-68 (2014). 【総説論文】

【学会発表】

R. Murakami, H. Moriyama, T. Noguchi, M. Yamamoto, B. P. Binks, “Powdered emulsions: particle stabilization of oil-in-water-in-air materials”, 15th IUMRS-International Conference in Asia, 2014/8/26, Fukuoka.

出口真穂, 山本雅博, 村上良, “リキッドマーブルの合一に対する安定性の研究”, 第65回コロイドおよび界面化学討論会, 2014/9/5, 東京. 【ポスター賞受賞】

出口真穂, 山本雅博, 村上良, “多量のリキッドマーブルのワンポット調製”, 第66回コロイドおよび界面化学討論会, 2015/9/12, 鹿児島. 【ポスター賞受賞】

三河彦太郎, 盛山寛史, 山本雅博, 村上良, “パウダー状フォームの安定化”, 第66回コロイドおよび界面化学討論会, 2015/9/12, 鹿児島.