

◇◇◇ 総 説 ◇◇◇

膜を用いる乳化技術とエマルションの機能化

鈴木寛一, 羽倉義雄

広島大学大学院生物圏科学研究科生物資源開発学専攻

Possibility of the Membrane Emulsification Method to Prepare Food Emulsions with Unique Properties

Kanichi SUZUKI and Yoshio HAGURA

Division of Bioresource Science and Technology, Graduate school of Biosphere Science, Hiroshima University, 1-4-4 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8528, Japan

The membrane emulsification method combined with preliminary emulsification enables us to prepare O/W or W/O type emulsions with narrow particle size distribution at high production rate without high mechanical stress. The method also prepares stable food emulsions with unique properties such as ultra-high concentration, multi-phase, solid fat particle in water without agglomeration and so on. This paper introduced an interesting feature of the membrane emulsification method combined with preliminary emulsification.

Highly concentrated emulsions were prepared from the low concentration pre-emulsified emulsions by the membrane phase inversion method. The maximum concentration obtained was *ca.* 90% for O/W emulsion, and *ca.* 85% for W/O emulsion. The W/O/W emulsions of very small particle (mean diameter, $D_p \approx 2.5 \mu\text{m}$) with narrow particle size distribution (coefficient of variation, $\alpha \approx 0.1$) could be obtained using a PTFE membrane (mean pore size = $1.0 \mu\text{m}$). The permeating flux of pre-emulsified W/O/W emulsion through the membrane was *ca.* $4\text{--}10 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ at 0.3 MPa. The encapsulation efficiency was not affected by the particle size of W/O emulsions. Increasing passage times through membrane decreased effectively the particle diameter of emulsion. Solid fat (melting point: $T_m \approx 313 \text{ K}$) in water (O/W) emulsions prepared by the method were liquid state, and mean particle diameter ($D_p \approx 2.0 \mu\text{m}$) was almost unchanged during standing for several days at room temperature. This indicated that no appreciable aggregation of fat particles in O/W emulsions was observed.

Key words: membrane emulsification, pre-emulsification, phase inversion, W/O/W emulsion, solid fat O/W emulsion

1. はじめに

1980年代の後半に膜を用いる乳化技術, すなわち, 膜乳化法が開発され, 乳化の分野に特筆すべき1ページが加えられた[1]. 膜乳化法は, エマルションの粒径を任意に制御できるだけでなく, 原理的には理想的な単分散粒子系を実現できる乳化法である. エマルションの諸物性は, 成分組成を同一にしても, 乳化条件または調製されたエマルションの平均粒径や粒径分布に大きく影響を受けるため, 任意の粒径の単分散エマルションが調製

できる膜乳化法の特徴は, とくに乳化の基礎研究を行っている研究者に研究の進展に対する大きな期待を抱かせた.

乳化には二つの技術的要素, すなわち, 分散相を微小な液滴として連続相中に分散させる技術と分散させた液滴を安定に保つ技術を含む. エマルションの安定性は, 粒径が小さく単分散的であるほど向上する. したがって, 分散粒子が希望する粒径と性状で, かつ安定な単分散エマルションを調製する乳化法は, 食品分野だけでなく, 乳化に関する多くの工業分野で望まれてきた. しかし, 実用化の面から見ると, 膜乳化法が開発された当初から生産性の低さが大きな壁となり, 大きな期待をもたなかったように思われる. 膜乳化法は, 従来法と比較して乳化エネルギーは低く[2], 調製されるエマルションの安定

性がきわめて高いなどの特性が報告されているが、膜の細孔を通過しない物質や細孔を詰まらせてしまう成分を含む系を乳化することはできない問題がある。食品エマルジョンでは、分散液滴の平均粒径や粒径分布が製品の物性や食感にも影響することから、安定性の面からだけで乳化を行えない難しさが加わる。したがって、膜乳化法が生産の現場で用いられるためには、膜乳化法が従来の乳化製品の品質を大幅に改善できるか、または従来の乳化法では調製できないような製品が調製できるなど、従来法にはない独自の利点を明らかにする必要がある。

現在、多孔質膜または多孔質膜状のマイクロポア(孔)を有する素材を用いる乳化法として、以下の3種類がおもに研究されている。

1) 分散相液体を直接多孔質膜に圧入し連続相中に分散させる膜乳化法 [3-5]

油相と水相を多孔質膜で隔て、一方を加圧して多孔質膜に圧入・透過させて他方に分散させる方法。油相と水相のどちらを分散相として膜を透過させるかで、O/W型とW/O型が調製できる。O/W型を調製する場合には親水性膜、W/O型には疎水性膜を使用する。分散相に負荷する圧力は、膜透過が開始する圧力(ブレイクスルー圧)よりわずかに高い適正範囲に限定されるため、生産性が問題となる。分散相の膜透過が進むにつれてエマルジョンの濃度は徐々に高まるが、この際、連続相を攪拌または循環させることが必要であり、エマルジョン濃度にも制限がある。

2) マイクロチャネル乳化法[6-8]

多孔質膜の代わりにシリコン単結晶基盤上に幅が数ミクロンの流路を作成したマイクロチャネルを用いるが、乳化原理と特性は、1)の方法と同じである。マイクロチャネルを分散相が透過する際のエマルジョン液滴の生成状態が可視化でき、膜乳化法での液滴の生成機構を各種乳化条件との関係で解析できる点が、この方法の最大の特徴である。最近では、シリコン単結晶基盤を用いたマイクロチャネル以外にも、ステンレス薄板に細孔を開けたマイクロチャネルでの乳化も試みられている。マイクロチャネルの細孔径は、きわめて均一に作成されているので、調製されるエマルジョンの粒径も非常に高い単分散性を示しており、膜乳化法は原理的に理想的な単分散エマルジョンを調製できることを証明している。

3) 予備乳化を伴う膜乳化法[9-11]

調製したいエマルジョンを、あらかじめ攪拌法などで予備乳化し、この予備乳化エマルジョン全体を膜透過させて目的のエマルジョンを得る方法。予備乳化エマルジョンの粒径を膜の細孔径より大きくする方が膜乳化エマルジョンの単分散性が高まるので、予備乳化の条件は可能なかぎり弱い条件の方が望ましい。この方法では、予備乳化エマルジョンの膜透過速度に制限はないので、1)または2)の膜乳化法の欠点である生産性に関しては、まったく

問題はない。さらに、この方法では、予備乳化エマルジョンの膜透過速度が高いほど、エマルジョンの平均粒径は減小し、単分散性も向上する特徴がある。また、この方法では、予備乳化エマルジョン全体を膜透過させるために、エマルジョン濃度に制限がないのも大きな利点である。

2. エマルジョンの機能化

膜乳化法の利点には、任意の粒径で単分散性の高いエマルジョンが得られることに加えて、乳化エネルギーが従来の乳化法と比較してきわめて低いことが挙げられる[2]。生産性の問題に関しても、予備乳化を伴う膜乳化によって解決できる。このような特徴をもつ膜乳化法であるが、実用化に関するかぎり食品分野では必ずしも肯定的に受け入れられているとは言い難い。そのおもな理由として、次の二つが挙げられる。1) 食品分野では、膜を透過しづらい固形分や、膜に付着して細孔を塞ぐタンパク質などの成分を含む製品が大部分であり、膜乳化の応用範囲が限定されること。2) 膜乳化が利用できそうな乳化製品であっても、既存の方法での乳化条件や成分組成などの工夫も確立されており、新しく設備導入をしてまで乳化プロセスを変更するだけのメリットを膜乳化に見出せていないこと。

膜乳化の実用化には、以下に再列挙するような膜乳化のどのような利点や特徴に着目するかが問題となる。1) 単分散性、2) 高安定性、3) 粒径制御、4) 低エネルギー性、5) 低気・液接触性、6) 低機械的破壊性、7) その他(膜乳化独自の可能性)。食品分野では、ファットスプレッド(高濃度W/Oエマルジョン)への応用が唯一の実用例であるが[12, 13]、食品分野以外では、化粧品や医薬品、膜乳化の特徴を生かした単分散微粒子の製造などの分野等での応用が期待されている[14-17]。日本発の新しい乳化技術である膜乳化が、実用的にもメリットがあると認識されるためには、1)から6)の特徴に加えて、膜乳化独自の可能性を明らかにすることが必要である。すなわち、既存の乳化法では調製することが不可能かきわめて難しい性状または機能性をもつ乳化物が、膜乳化法でなら調製可能か否かを検討することである。期待される性状または機能としては、安定性が高い高濃度エマルジョン、安定性が高い多相エマルジョン、高融点油脂エマルジョンの結晶化制御、耐低温(凍結)性、耐高温性、耐乾燥性等の付与などが考えられる。以下に、平均細孔径が1.0 μmの親水性および疎水性PTFE膜を使用して行った予備乳化を伴う膜乳化法による著者らの研究結果のいくつかを示す。

3. 転相膜乳化法による超高濃度エマルジョンの調製[18]

予備乳化を伴う膜乳化法では、予備乳化が行える範囲

の濃度なら、O/W型とW/O型のどちらも、そのままの濃度のエマルジョンが調製できる。しかし、攪拌などの機械的乳化法を用いた場合は、分散相濃度が50%を越えるような高濃度になると、乳化中に部分的な転相を起こしてエマルジョンが不安定化することが多い。したがって、従来の乳化法で分散相濃度が50%以上の高濃度エマルジョンを調製する場合は、エマルジョンの不安定化を防ぐ工夫が必要となる。しかし、もし分散相濃度が50%以下のエマルジョンを完全に転相させることができれば、原理的には濃度が50%以上のエマルジョンを調製できることになる。著者らは、予備乳化を伴う膜乳化法でこの考えを現実のものとした。すなわち、予備乳化の容易な分散相濃度が50%以下のエマルジョンを、膜の性質を利用してエマルジョンを完全に転相させることで、濃度が50%以上のエマルジョンを調製できることを明かした。通常の膜乳化法では、膜と連続相との親和性が重要であり、通常は連続相と親和性のある膜を用いる。これに対して、予備乳化を伴う膜乳化法では、予備乳化エマルジョンの分散相と親和性のある膜を用いてエマルジョンを転相させることができる。この転相法を用いれば、例えば、水相濃度20%の予備乳化W/Oエマルジョンを転相させて油相濃度80%のO/Wエマルジョンとするなど、これまでは調製が困難であった組成での超高濃度O/WまたはW/Oエマルジョンの調製も可能である。著者らの実験による転相後の最高濃度の例をTable 1に示すが、O/Wエマルジョンでは90%の濃度まで可能であった(10%のW/Oエマルジョンを転相させた)。

Table 1 Maximum volume fraction of dispersed phase, ϕ_{\max} , of phase-inverted emulsions [18].

Type of emulsion	Emulsifier (2%) in oil phase	Emulsifier (2%) in water phase	ϕ_{\max}	
O/W	CR-500	MO-750	0.909	
		ML-750	0.895	
		ML-310	0.880	
	CR-500	CR-310	MO-750	0.876
		CR-ED		0.872
W/O	CR-500	MO-750	0.846	
		ML-750	0.640	
		ML-310	0.685	
	CR-500	CR-310	MO-750	0.676
		CR-ED		0.823

CR-310: Tetraglycerol polyricinoleate (HLB < 1)

CR-500: Hexaglycerol polyricinoleate (HLB < 1)

CR-ED: Polyglycerol polyricinoleate (HLB < 1)

ML-750: Decaglycerol monolaurate (HLB = 15)

MO-750: Decaglycerol monooleate (HLB = 13)

All emulsifying agents were the products of Sakamoto Yakuhin Kogyo Co., Ltd.

4. エマルジョンの多相化[19]

最近、水溶性または油溶性の機能性成分の分散化やカプセル化、エマルジョンの物性調整、DDSへの利用など、多方面に多相エマルジョンを応用する試みがなされている。通常は攪拌法による2段階乳化で多相エマルジョンを調製するが、この方法では平均粒径の大きい多分散な多相エマルジョンとなる。膜乳化法でも、分散相液体の直接膜乳化法やマイクロチャネル乳化法では、乳化速度の問題を考えなければ比較的大粒径の多相エマルジョンは調製しやすい。しかし、粒径が数 μm 以下の多相エマルジョンを調製する場合には、多相化の際の分散相側の膜透過性の関係から、O/WまたはW/Oエマルジョンのサブミクロンオーダーへの微細化が問題となる。これに対して、予備乳化を伴う膜乳化法では、数 μm 以下の多相エマルジョンの調製が容易であり、生産性も問題とはならない。Fig. 1にW/O/Wエマルジョンを調製する場合の実験手順を示す。まず、予備乳化を伴う膜乳化法でO/Wエマルジョンを調製し、ついでこのO/Wエマルジョンを用いて粒径の粗い予備乳化W/O/Wエマルジョンを調製する。最後に、これを膜透過して目的のW/O/Wエマルジョンとする。Fig. 2に実験結果の一例を示すが、平均細孔径1.0 μm の膜を用いて平均粒径2.5 μm 、粒径分散係数0.1程度の単分散性の高いW/O/Wエマルジョンを調製できた。予備乳化W/O/Wエマルジョンの膜透過流速は、外水相の乳化剤濃度やW/Oエマルジョンの濃度によって影響を受けたが、Table 2に示すように負荷圧が0.3MPaで4~10 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ 程度の高い値であった。興味あることに、多相化エマルジョンの平均粒径や単分散性、内包率(W/Oエマルジョンの水相がW/O/Wエマルジョンの内水層になる割合、W/O/Wエマルジョンの生成率)にW/Oエマルジョンの粒径は影響しない結果となり、予備乳化を伴う膜乳化法を用いれば、多相化の際のW/O

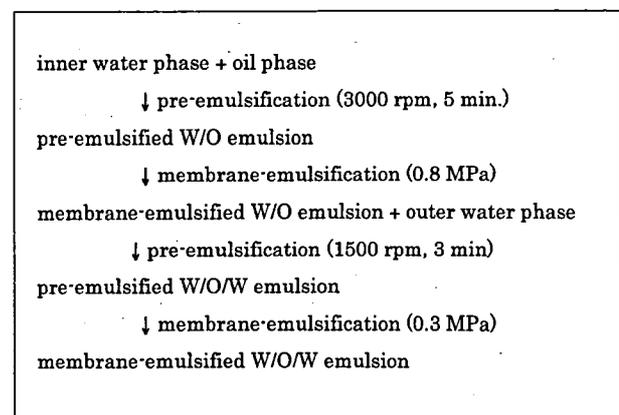


Fig. 1 Preparing procedure of W/O/W emulsion by the membrane emulsification method combined with pre-emulsification

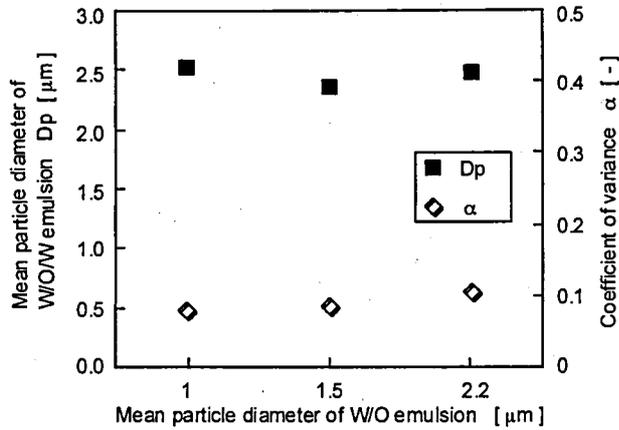


Fig. 2 Influence of particle diameter of W/O emulsion on properties of W/O/W emulsion
Emulsifying agents: ML-750 2.0% in inner and outer water phases, CR-500 2.0% in oil phase
 α = Standard deviation / Mean particle diameter

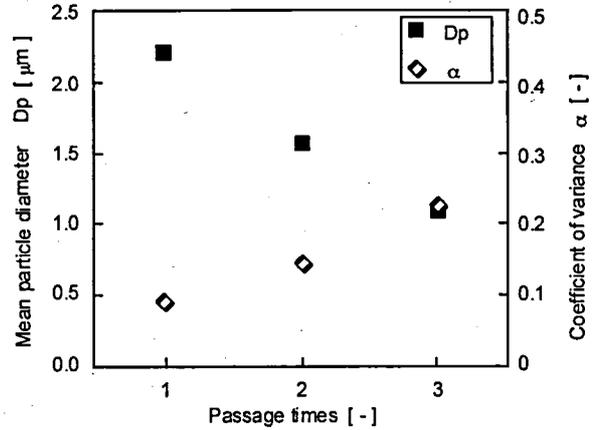


Fig. 3 Effect of passage times through membrane on mean particle diameter and particle diameter distribution of O/W emulsion

Table 2 Permeating flux of W/O/W emulsions through membrane.

Cow [%]	Permeating flux J [$\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$]
2	10.6
5	9.0
8	6.0
10	3.8

エマルションの微細化は必要ないことがわかった。内包率はおもに、水層と油相に使用する乳化剤の濃度に影響を受け、この実験では概ね 60 ~ 90 % の範囲の値が得られた。

5. エマルションの微細化[20]

エマルションの安定性を高める方法として、粒径を微小にすることが行われる。従来法では、高圧ホモジナイザーやマイクロフルイダイザーなど強い機械力または衝撃力を用いて微小化されている。これに対して、著者らは予備乳化を伴う膜乳化法でのエマルションの微小化を検討している。Fig. 3 に実験結果の一例を示す。この実験では、膜透過回数を増やすと粒径分散係数は若干増加するが、エマルションの平均粒径は減少し、3 回の膜透過で平均粒径は平均細孔径 (1.0 μm) とほぼ等しくなった。予備乳化を伴う膜乳化法は、エマルションの膜透過に要する水力学的エネルギーしか必要ないことから、この実験結果は、きわめて低いエネルギーでのエマルションの微細化が可能であることを示している。

6. その他の可能性

高融点食用油脂を用いたエマルションは、マーガリンやファットスプレッドなどおもに W/O 型エマルションとして利用されている。これに対して、高融点食用油脂で O/W エマルションを調製した場合、室温以下の温度では油脂の結晶化に伴う粒子凝集によりエマルションの不安定化が起こる。もし、高融点油脂 O/W エマルションの結晶化が制御でき、粒子凝集のない液状の O/W エマルションが調製できれば、その用途も広がると考える。Fig. 4 に融点 40 $^{\circ}\text{C}$ の食用油脂で調製した O/W エマルション (分散相濃度 30wt%) を室温で保存した場合の粘度の経時変化を示すが、粘度は時間が経過するにつれて若干増加したものの、1 週間後でも粘度は低く十分に流動状態を保っていた[21]。平均粒径と粒子分散係数の変化もきわめて少なく、保存期間中の粒子凝集はほとんどないものと考えられた (Fig. 5) [21]。しかし、同じ組成で攪拌乳化を行った場合には、平均粒径を同一しても室温まで冷却する間に粒子凝集を起こし、乳化直後以降

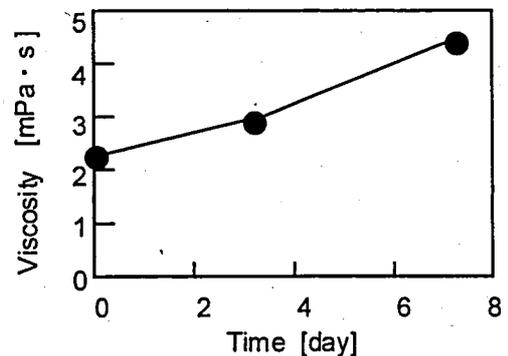


Fig. 4 Change in viscosity of solid fat in water (O/W) emulsion prepared by the membrane emulsification method combined with pre-emulsification (dispersed phase concentration = 30 wt%)

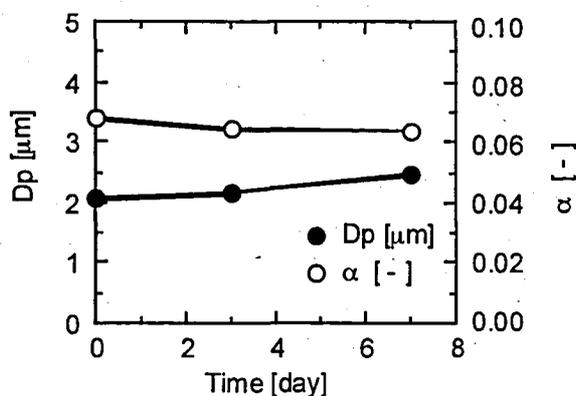


Fig. 5 Changes in mean particle diameter, D_p , and coefficient of variance, α , of solid fat in water (O/W) emulsion prepared by the membrane emulsification method combined with pre-emulsification

の粘度測定は不可能であった。エマルションの耐低温（凍結）性、耐高温性など、エマルションにとっては通常ではない条件での安定性付与に関する研究は、今後の課題である。

謝 辞

膜乳化装置を作製した仲井 敏氏（広島大学生物生産学部、文部科学技官）に感謝の意を表します。また、実験を行ってくれた研究室の学生諸君、とくに、松宮佳代さん（広島大学大学院）、大湾祐香さん（現（株）あじかん）に感謝します。

引用文献

- 1) 中島忠男, 清水正高: 化学工学会第 21 回秋季大会講演要旨集, 86 (1988).
- 2) Schubert, H., Advances in the mechanical production of food emulsions. in "Engineering & Food at ICEF 7. Part 1" ed. by Jowitt, R., Sheffield Academic Press, Sheffield, pp. AA82-AA87 (1997).
- 3) Kandori, K., Kishi, K. and Ishikawa, T., Preparation of monodispersed W/O emulsions by shirasu-porous-glass filter emulsification technique. *Colloids and Surfaces*, 55, 73-78 (1991).
- 4) 中島忠男, 清水正高: 化学工学論文集, 19 (6), 984-990 (1993).
- 5) 中島忠男, 清水正高, 久木崎雅人: 化学工学論文集, 19 (6), 991-997 (1993).
- 6) Kawakatsu, T., Kikuchi, Y. and Nakajima, M., Microchannel visualization of microfiltration phenomena using microscope video system and silicon microchannels. *J. Chem. Eng. Japan*, 399-401 (1996).
- 7) Kawakatsu, T., Kikuchi, Y. and Nakajima, M., Microchannel

regular-sized cell creation in microchannel emulsification by visual microprocessing method. *JAACS*, 74 (3), 317-321 (1997).

- 8) Kobayashi, I., Nakajima, M., Tong, J., Kawakatsu, T., Nabetani, H., Kikuchi, Y., Shohno, A. and Satoh, K., Preparation and characterization of monodispersed oil-in-water microspheres using microchannels. *Food Sci. Technol. Res.*, 5 (4), 350-355 (1999).
- 9) Suzuki, K., Shuto, I. and Hagura, Y., Application of membrane emulsification method for preparing food emulsions and emulsion characteristics. In "Developments in Food Engineering. Part 1" ed. by Yano, T., Matsuno, R. and Nakamura, K., Blackie Academic & Professional, London, pp.167-169 (1994).
- 10) Suzuki, K., Shuto, I. and Hagura, Y., Characteristics of the membrane emulsification method combined with preliminary emulsification for preparing corn oil-in-water emulsions. *Food Sci. Technol. Intl.*, 2 (1), 43-47 (1996).
- 11) Suzuki, K., Fujiki, I. and Hagura, Y., Preparation of corn oil/water and water/corn oil emulsions using PTFE membranes. *Food Sci Technol. Intl., Tokyo*, 4 (2), 164-167 (1998).
- 12) 加藤 良: 食品と開発, 28 (4), 9 (1993).
- 13) 加藤 良: 食品工業における科学・技術の進歩 (日本食品科学工学会編, 光琳), 101-127, 東京, 1995.
- 14) 東 秀史, 清水正高, 瀬戸口敏明: *Drug Delivery System*, 8 (1), 59-61 (1993).
- 15) 吉澤秀和, 上村芳三, 伊地知和也, 幡手泰雄: *ケミカル・エンジニアリング*, 38 (10), 60-66 (1993).
- 16) Omi, S., Preparation of monodisperse microspheres using the shirasu porous glass emulsification technique, *Colloids and Surfaces*, 109, 97-107 (1996).
- 17) Omi, S., Ma, G-H. and Nagai, M., Membrane emulsification - a versatile tool for the synthesis of polymeric microspheres, *Macromol. Symp.*, 151, 319-330 (2000).
- 18) Suzuki, K., Hayakawa, K. and Hagura, Y., Preparation of high concentration O/W and W/O emulsions by the membrane phase inversion emulsification using PTFE membranes. *Food Sci. Technol. Res.*, 5 (2), 234-238 (1999).
- 19) 鈴木寛一, 松宮佳代, 羽倉義雄: 日本食品工学会第 2 回大会講演要旨集, 20-5 (大津 (2001)).
- 20) 鈴木寛一, 松宮佳代, 羽倉義雄: 化学工学会第 34 回秋季大会講演要旨集, L318, 札幌 (2001).
- 21) Suzuki, K., Ohwan, Y. and Hagura, Y., Properties of solid fat O/W emulsions prepared by membrane emulsification method combined with pre-emulsification (will be presented at Third World Congress on Emulsion, September, 2002, Lyon, France).

要 旨

予備乳化を伴う膜乳化法を用いれば、低い乳化エネルギーで単分散性の高いO/W型またはW/O型エマルジョンを生産性よく調製することができる。この方法では、さらに高濃度エマルジョン、多相エマルジョン、粒子凝集のない高融点油脂O/Wエマルジョンなど、特徴的な性状の食品エマルジョンを調製することも可能である。本報告では、このような予備乳化を伴う膜乳化法の興味ある特徴を紹介する。

予備乳化を伴う膜乳化法を用いる転相法で、低濃度の予備乳化エマルジョンを転相させて高濃度のエマルジョンを得る。実験で得られた最大濃度は、O/Wエマルジョンで約90%、W/Oエマルジョンで約85%であった。平

均細孔径1.0 μm のPTFE膜を用いて、平均粒径2.5 μm の単分散性の高いW/O/Wエマルジョンを調製できた(粒子分散係数, $\alpha \approx 0.1$)。この場合の予備乳化W/O/Wエマルジョンの膜透過流束は、負加圧0.3 MPaで4~10 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ 程度の値が得られた。W/O/Wエマルジョンを調製する際の内包率は、W/Oエマルジョンの粒径には影響を受けなかった。膜乳化で得られたエマルジョンを再度膜透過させると、効果的な粒径の微細化が起きた。高融点油脂(融点=313 K)を用いたO/Wエマルジョンを予備乳化を伴う膜乳化法で調製した場合には、室温で数日間放置しても平均粒径に変化はなく、液体状態を保っていた。このことは、室温に放置しても油脂粒子の凝集が起きていないことを示している。