

膜乳化法による単分散エマルションの調製条件

岡田 直子*・長沼 貴子*・小竹 佐知子

*生活科学科 平成5年度卒業生

Conditions for the Preparation of Mono-dispersed Emulsion by Membrane Emulsification Method

Naoko OKADA, Takako NAGANUMA and Sachiko ODAKE

Yamanashi Women's Junior College

Abstract

Conditions for the preparation of mono-dispersed emulsion by the membrane emulsification method was investigated. Droplet size in the emulsion prepared by the membrane emulsification method was more uniform than that obtained by the homogenizing method, and the distribution of the former emulsion was smaller than that of the latter. It was revealed by SEM observation that the porous glass membrane which was used for the membrane emulsification method must be washed before use because of the fine powder attached to the surface of the glass. It became completely clean by washing using petroleum ether and 3.6N sulfuric acid, and subsequent ultrasonic treatment after use. The increasing ratio of oil fraction volume became smaller when a porous glass membrane with a smaller mean pore size (D_m) was used. It took approximately 3-5 hours to prepare the emulsion in the case of $D_m=0.73\mu\text{m}$, 2-3 hours in the case of $D_m=1.47\mu\text{m}$, and 1-2hours in the case of $D_m=2.80\mu\text{m}$.

Key words emulsion (エマルション), membrane emulsification method (膜乳化法),
mono-dispersed emulsion (単分散エマルション), multiple-dispersed emulsion (多分散エマルション)

1. はじめに

水相に油相が分散した水中油滴型エマルションは、牛乳¹⁾やドレッシング、マヨネーズ²⁾の食品形態であり、また、水と油という2成分を有する単純食品モデル³⁻⁵⁾として多くの研究に使われてきた。近年、比較的均一な細孔を有する多孔質ガラス膜が開発され⁶⁾、この多孔質ガラス膜を用いた膜乳化法によりエマルションを調製することが可能となった⁷⁾。そこで本研究では、多孔質ガラス膜を用いた膜乳化法によりエマルションを調製する際の条件を検討することを目的として、膜乳化法によって得られたエマルションの油滴径分布、油相体積分率の運転時間依存性を測定し、多孔質ガラス膜の状態を走査型電子顕微鏡により観察した。

2. 実験方法

(1) 試料

エマルション調製用の試料は、連続相に脱イオン水、分散相にコーン油(味の素(株))、界面活性剤にグリセリン脂肪酸エステル(ポエムJ-0381、理研ビタミン(株))を用いた。

(2) 試料調製方法

① 膜乳化法による単分散エマルション

膜乳化法による単分散エマルションは、 $0.73\mu\text{m}$ 、 $1.47\mu\text{m}$ および $2.80\mu\text{m}$ の平均細孔径(D_m)を有する多孔質ガラス膜(porous glass membrane、以下PGM膜と略す。細孔容積 $0.44\text{cm}^3/\text{g}$ 、直径10mm、長さ250mm)を用い、Fig.1に示すような膜乳化システムにより、Table 1に示した運転手順に従って調製した(以下、膜乳化エマルションM

Eとする)。界面活性剤を連続相に対して1% (w/v) に溶解させた溶液600mlに、分散相150mlをN₂ガスにより圧入して分散させ、油相体積分率 $\phi = 0.2$ の水中油滴 (oil in water, o/w) 型エマルションを得た。分散相を圧入させるためのN₂ガス圧力は、多孔質ガラス膜の平均細孔径が0.73 μm 、1.47 μm および2.80 μm と増加するに伴い(以下、それぞれME-073、ME-147およびME-280とする)、1.20 kg/cm²、0.65 kg/cm²および0.35 kg/cm²とした。

② ホモジナイズによる多分散エマルション

単分散エマルションの対照試料として、多分散エマルションを調製した。界面活性剤を連続相に対して1% (w/v) に溶解させた溶液600mlに、分散相150mlを滴下させながら、ホモジナイザー(日本精機製作所、AM-2型)で攪拌しながら分散させ、油相体積分率 $\phi = 0.2$ のo/w型エマルションを得た(以下、ホモジナイズエマルションHEとする)。分散相の滴下速度は1.5 ml/秒、ホモジナイザーの回転数は6,000rpmおよび12,000rpmとし(以下、それぞれHE-6000およびHE-12000とする)、全部で約4分間攪拌して調製した。

Table1 膜乳化システムの操作手順

段階	操作内容								
膜準備	1 PGM膜を脱イオン水に浸し、超音波に約20分かける(途中でひっくり返す)								
	2 PGM膜をモジュール[A]に取り付ける								
装置準備	3 (連続層+界面活性剤)液600mlをステンレジャーに入れて設置し、PGM膜を液内につける								
	4 オイル槽[C]を取り外して、オイル槽に油150mlを入れる→すぐには取り付けない								
	5 窒素ポンプのバルブ[J]が閉まっているか確認する								
	6 窒素ポンプのバルブ[K]を左(OFF側)に廻し、完全に緩める(ゆるゆるにする)								
	7 バルブ[F]をOPENする								
	8 ニードルバルブ[D]をゆっくりOPENし、残N ₂ を排出して(シューと音がする)、2次圧を0kg/cm ² とする								
	9 ニードルバルブ[D]をCLOSEする								
	10 オイル槽[C]を取り付ける(取り付けの管の水気をよく取り、ゴムのパッキングをよく閉める)								
	エマルション調製	11 圧力計[G]の前面扉を開き、スイッチON							
		12 窒素ポンプの元栓[J]を1回転OPENし、バルブ[K]を廻して(ON側)、2次圧を約2kg/cm ² にセットする							
13 モジュールのバルブ[H]をOPEN									
14 オイル槽のバルブ[F]をCLOSE									
15 圧力計[G]の目盛りを0.00に調整									
16 ニードルバルブ[D]を少しずつOPENにし、油をモジュール内に充満させ、エア抜きをする									
17 ニードルバルブ[D]を注意深くOPENし、圧力計の目盛りが約0.05kg/cm ² になったらCLOSE									
↓									
18 圧力計の目盛りが徐々に下がる									
↓									
19 再度、ニードルバルブ[D]を注意深くOPENし、圧力計の目盛りが約0.05kg/cm ² になったらCLOSE									
20 ↓(18)→(19)を繰り返し、圧力計の目盛りが下がらなくなれば、配管漏れ無しでOK									
21 モジュールバルブ[H]に油が見えてくる									
22 ポンプON									
23 ニードルバルブ[D]を少し開け、圧力を徐々に上げ、一定圧を保持する									
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>PGM膜細孔径</th> <th>保持圧力</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.73 μm</td> <td>1.20 kg/cm²</td> </tr> <tr> <td>1.47 μm</td> <td>0.65 kg/cm²</td> </tr> <tr> <td>2.80 μm</td> <td>0.32 kg/cm²</td> </tr> </tbody> </table>		PGM膜細孔径	保持圧力	0.73 μm	1.20 kg/cm ²	1.47 μm	0.65 kg/cm ²	2.80 μm	0.32 kg/cm ²
PGM膜細孔径	保持圧力								
0.73 μm	1.20 kg/cm ²								
1.47 μm	0.65 kg/cm ²								
2.80 μm	0.32 kg/cm ²								
24 調製開始、15分、30分、1、1.5、2、2.5、3時間後の試料を観察する									
終了	25 ニードルバルブ[D]をCLOSEし、バルブ[H]を調節しながら、圧力を下げ、ポンプOFF								
	26 バルブ[K]を緩めて、ポンプ[J]をCLOSE								
	27 圧力計[G]の前面扉を開き、スイッチOFF								
	28 エマルションの入ったビーカー[L]を取る								
	29 バルブ[F]をOPENにし、ニードルバルブ[D]をOPENにして残窒素を抜く								
	30 ニードルバルブ[D]CLOSE、バルブ[F]CLOSE、モジュールバルブ[H]をCLOSE								
多孔質ガラス膜洗浄	31 PGM膜を取り出し、キムワイプでそっと拭く								
	32 石油エーテルに漬浸(1~3日間、途中で石油エーテル交換)								
	33 風乾して石油エーテルを飛ばす								
	34 130°Cで乾燥								
	35 500°Cで2時間焼く								
	36 人肌温度の暖かいうちに、3.6NのH ₂ SO ₄ に漬浸して、3~5分間超音波にかける								
	37 H ₂ SO ₄ に漬浸したままで、70°C、2時間加熱								
	38 脱イオン水で洗ってから、脱イオン水につけて保存								

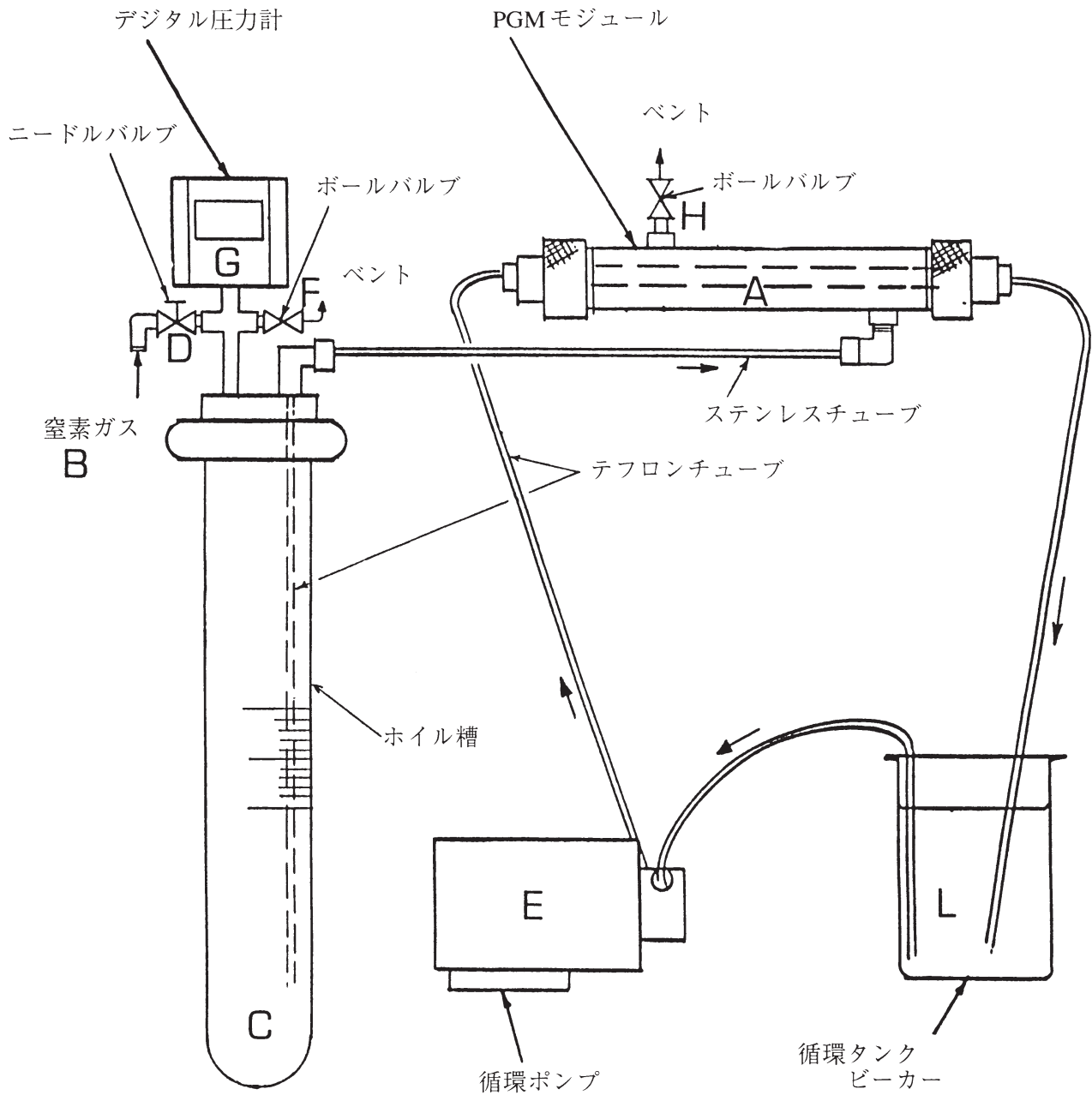


Fig. 1 膜乳化システム概略図

(3) 油相体積分率の測定

膜乳化法により得られる単分散エマルションの油相体積分率は、調製時間に伴い変化する。そこで、得られた単分散エマルションの油相体積分率を調製時間を変えてピクノメーターを用いて測定した。すなわち、ビーカー (Fig.1 [L]) に溜まったエマルション試料を 25ml 容 [V_p] のピクノメーターに取り、25℃の恒温槽に10分間放置後、ピクノメーターとエマルション試料の合計重量 [W_t] を測定した。この値より、ピクノメーターのみの重量値 [W_p] を差し引いたものを、25ml

のエマルション試料重量 [W_t - W_p] とした。エマルション試料中の油相体積分率 [φ] は、以下の式により算出した。

$$\phi = V_o / V_p = (W_t - W_p - D_w^{25} V_p) / (D_o^{25} - D_w^{25})$$

ここで、D_o²⁵ は分散相 (油) の 25℃における密度 (0.92)、D_w²⁵ は連続相 (水) の 25℃における密度、V_o は油相体積、V_p はピクノメーター容積、W_p はピクノメーターの重量、W_t はピクノメーターとエマルション試料の合計重量である。

(4) 油滴径の測定

調製後のエマルションを適量パスツールピペットにより試験管に取り、脱イオン水を加えて適宜希釈し、その希釈液をホールスライドグラスにとって、カバーグラスをしたものを検鏡標本とした。顕微鏡により観察 (OLYMPUS BH) した後、顕微鏡に取り付けたカメラにより写真撮影を行った (OLYMPUS C-35)。写真撮影した油滴およそ1500個を画像解析し (ピラス (株)、5550-LA型画像解析装置)、油滴の平均径を求めた。

(5) 多孔質ガラス膜の観察

多孔質ガラス膜の未使用のもの、1回使用後に洗浄処理したものを走査型電子顕微鏡 (株) 日立 S-430) により観察した。観察標本は、多孔質ガラス膜を3mm×3mmの片に切断し、金蒸着処理 (株) 日本電子 JEE-3X) したものをを用いた。観察時の加速電圧は15kvとした。

3. 結果および考察

(1) 多孔質ガラス膜の走査型電子顕微鏡観察

多孔質ガラス膜の未使用および使用後に洗浄処理したものの走査型電子顕微鏡写真を Fig.2 に示した。いずれの状態においても、多孔質ガラス膜の平均細孔径が大きくなるにしたがって、空隙の直径は大きくなっており、細孔の形状はまったく均一な円というわけではなかった。未使用多孔質ガラス膜には (Fig.2-a、-bおよび-c)、所々に粉状のものが付着しており (矢印)、使用前に必ず水洗いおよび超音波洗浄を施した方が望ましいと考えられた。一方、使用後に洗浄処理した場合には (Fig.2-d、-eおよび-f)、エマルション試料などの付着物も見られないことから、洗浄処理が充分であったことが認められた。また、細孔の状態には変化が認められなかった。

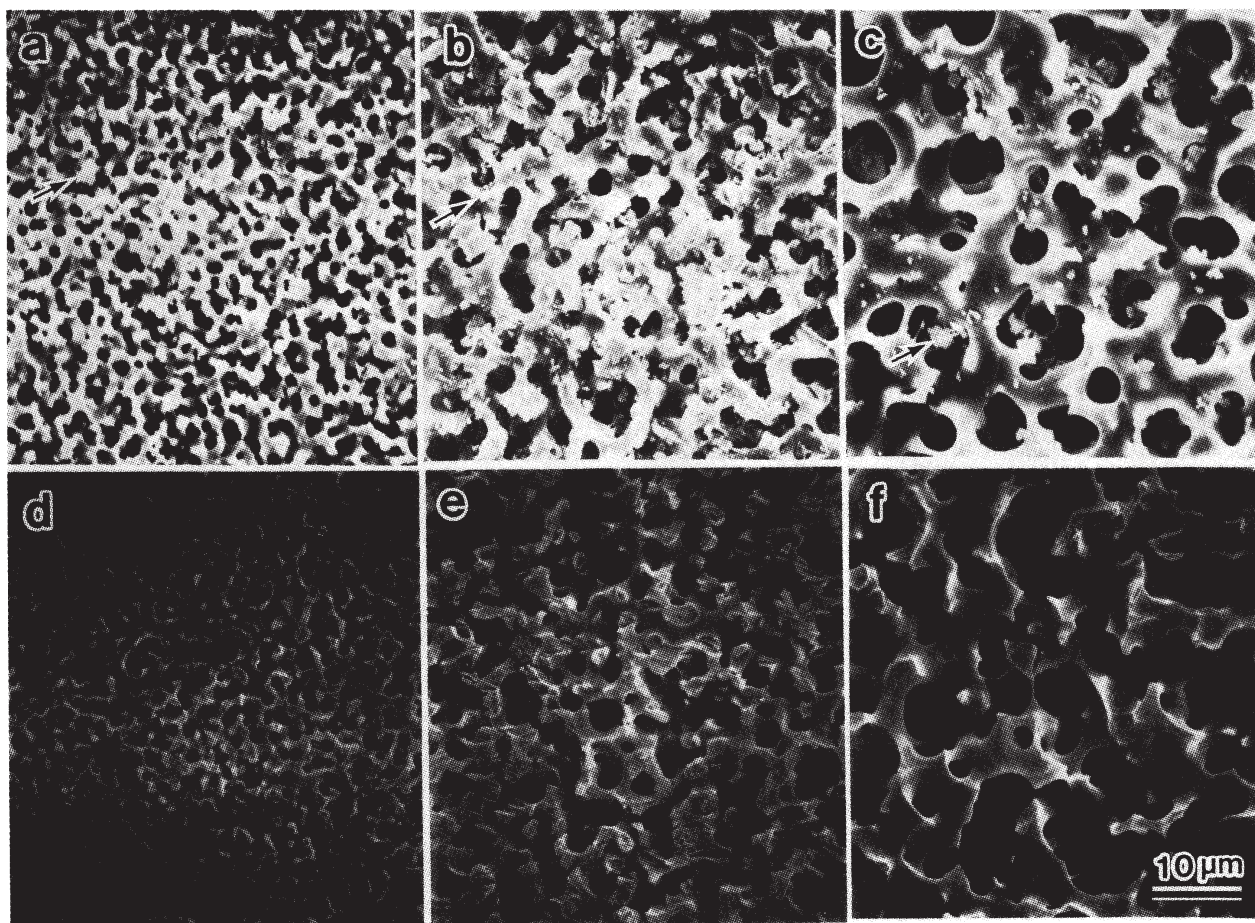


Fig.2 多孔質ガラス膜の走査型電子顕微鏡写真 (×100 観察)

- a $D_m = 0.73 \mu\text{m}$ 未使用、b $D_m = 1.47 \mu\text{m}$ 未使用、c $D_m = 2.80 \mu\text{m}$ 未使用、
 d $D_m = 0.73 \mu\text{m}$ 洗浄後、e $D_m = 1.47 \mu\text{m}$ 洗浄後、f $D_m = 2.80 \mu\text{m}$ 洗浄後

(2) 膜乳化単分散エマルションおよびホモジナイズ多分散エマルションの油滴の状態

本研究で調製したエマルションは水中油滴型エマルションであり、顕微鏡によりエマルションをみると、油滴の分布していることが観察できる。調製した膜乳化エマルションとホモジナイズエマルションの油滴の状態をFig.3に示した。膜乳化エマルション中の油滴 (Fig.3-a)の方がホモジナイズエマルション (Fig.3-b)に比べて、油滴の大きさの揃っていることが明らかに認められた。以上のことから、膜乳化エマルションの油滴径は

分布の小さな単分散エマルション、一方、ホモジナイズエマルションの油滴径は分布の大きな多分散エマルションとすることができる。

(3) 膜乳化単分散エマルションおよびホモジナイズ多分散エマルションの油滴平均径および変動係数

画像解析によって油滴平均径を測定した結果、膜乳化エマルションME-073、ME-147およびME-280の油滴平均径は、それぞれ $3.16\ \mu\text{m}$ 、 $6.03\ \mu\text{m}$ および $8.10\ \mu\text{m}$ であり、ホモジナイズエマルシ

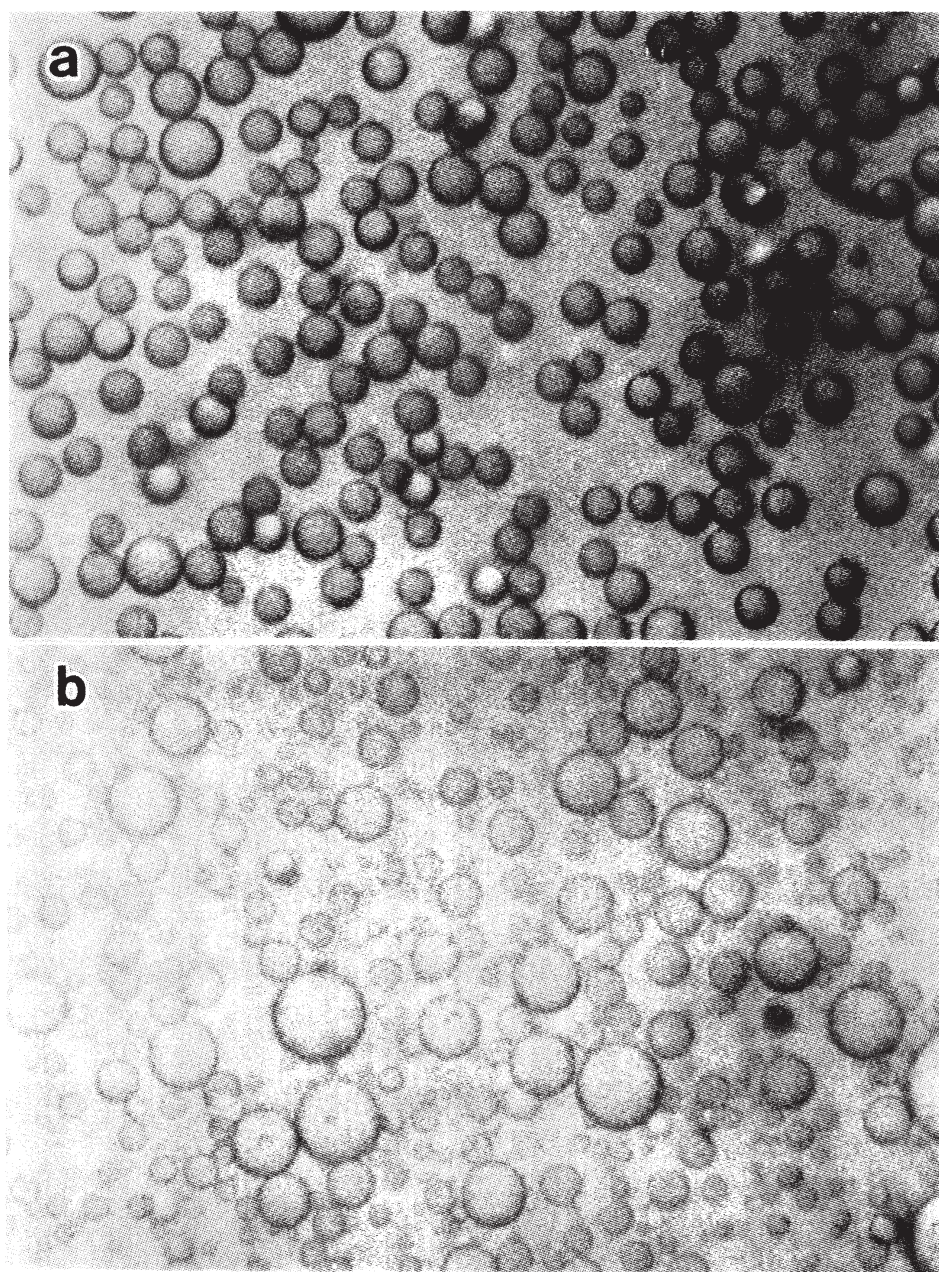


Fig.3 エマルション中の油滴 (×400 観察)

a 膜乳化単分散エマルション、b ホモジナイズ多分散エマルション

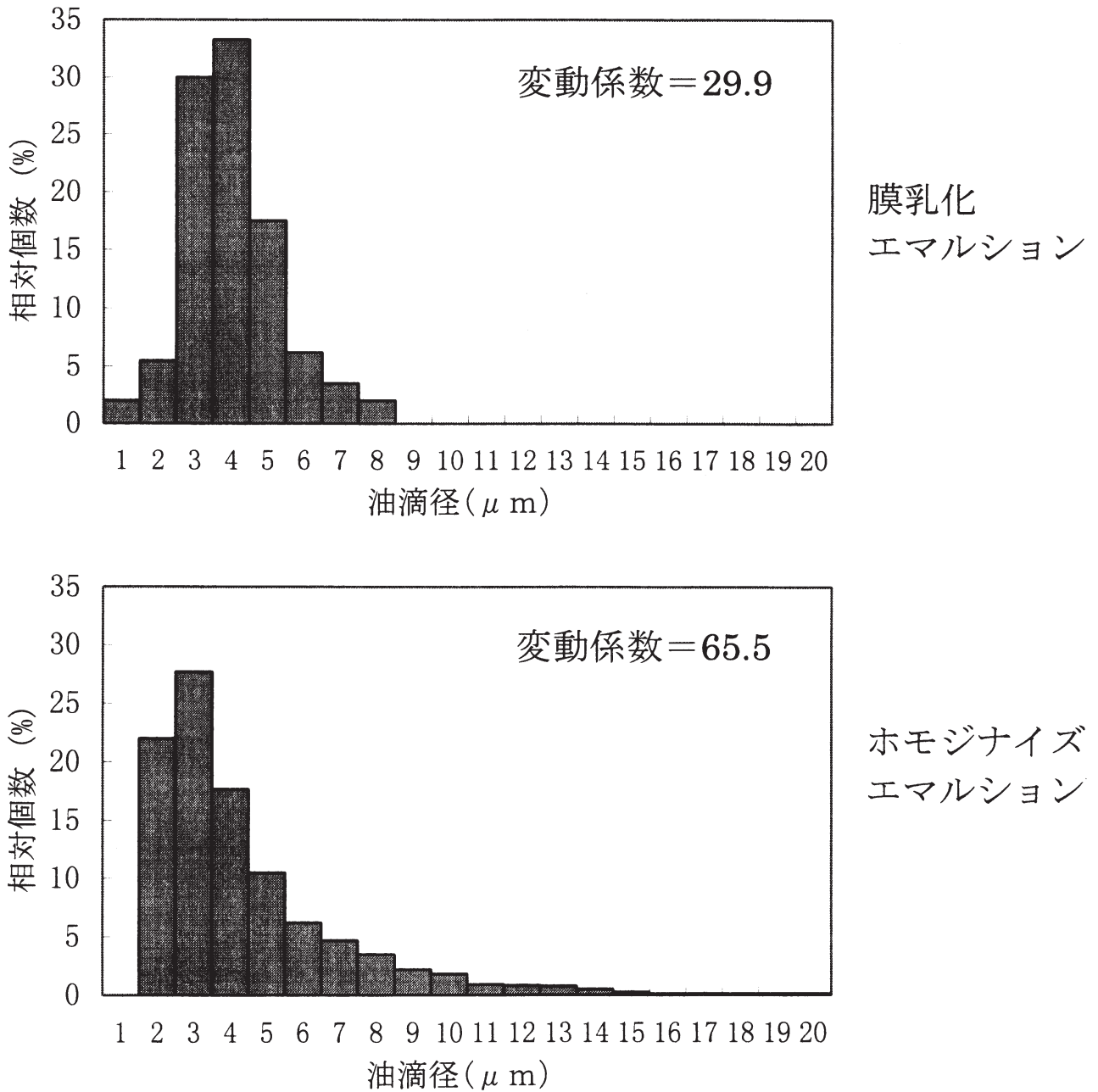


Fig.4 膜乳化エマルジョンおよびホモジナイズエマルジョンの油滴径分布

ン HE-6000 および HE-12000 の油滴平均径はそれぞれ 3.25 μm および 3.05 μm であった。膜乳化エマルジョンでは、使用した多孔質ガラス膜の平均細孔径の大きさにより、調製したエマルジョンの油滴の平均径が異なり、多孔質ガラス膜の平均細孔径が大きくなるにしたがって、調製エマルジョンの油滴平均径が大きくなった。連続相に純水、分散相にコーン油およびケロシン、界面活性剤に蔗糖脂肪酸エステルおよびポリグリセリン脂肪酸エステル、カゼインナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウムを用いて、同じ多孔質ガラス膜により膜乳化エマルジョンを得た報告によると⁸⁾、分散相

や界面活性剤の種類によらず、多孔質ガラス膜の平均細孔径 (D_m) とエマルジョン調製後の油滴平均径 (D_o) との間には、

$$D_o = 5.00 \times D_m$$

の関係がある。本研究で得られたエマルジョンの油滴平均径は、ME-073では多孔質ガラス膜の平均細孔径の4.33倍、ME-147では4.10倍、ME-280ではやや低い2.89倍という結果であった。ホモジナイズエマルジョンでは、回転数の違いによる油滴平均径の測定値の差は小さかった。

油滴平均径のほぼ等しかった、ME-073および HE-6000 の油滴径の分布を比較すると (Fig.4)、

膜乳化エマルションの油滴径の分布は、ホモジナイズエマルションに比べて小さく、それに伴って変動係数も小さくなっていた。

(4) 膜乳化単分散エマルションの油相体積分率に及ぼす調製時間の影響
膜乳化法により得られる単分散エマルション

は、連続相に対して分散相を順次圧入して分散させて調製するため、油相体積分率は調製時間に伴い変化する。調製時間とそれに伴う油相体積分率の関係を調べた結果 (Fig.5)、油相体積分率は調製時間に伴い増加していったが、その程度は多孔質ガラス膜の平均細孔径の大きさによって異なっており、平均細孔径が大きいほど、時間当たりの

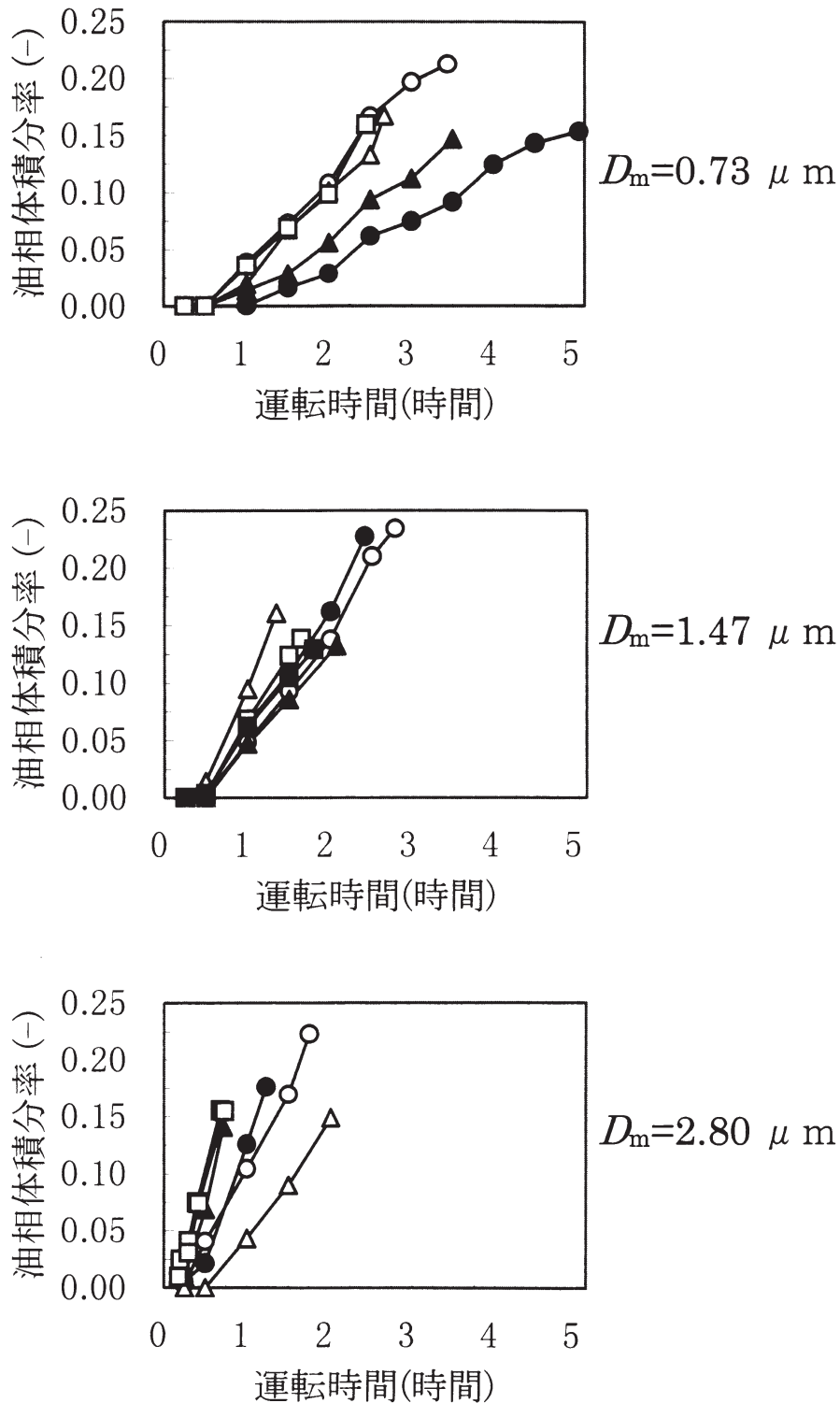


Fig.5 膜乳化法によるエマルション調製時の運転時間と油相体積分率の関係

油相体積分率の増加量が大きかった。多孔質ガラス膜の平均細孔径が小さいほど、圧入時の N_2 ガス圧力は大きくなっているにもかかわらず、分散相が多孔質ガラス膜の細孔をとおりにくいことが原因と考えられる。実験の結果、平均細孔径 $D_m = 0.73 \mu\text{m}$ では3~5時間の運転、 $D_m = 1.47 \mu\text{m}$ では2~3時間の運転、 $D_m = 2.80 \mu\text{m}$ では1~2時間の運転の必要であることが明らかとなった。

4. 結 論

膜乳化法によって単分散エマルションを調製する際の調製条件を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- ① 同種の連続相、分散相および界面活性剤を用いて、膜乳化法およびホモジナイズ法によりo/w型エマルションを調製した結果、油滴の平均径は等しくても、明らかに膜乳化法により得られたエマルションの方がホモジナイズによって得られたエマルションに比べて、油滴の大きさが均一で、油滴径の分散の変動係数は小さかった。
- ② 膜乳化法で用いる多孔質ガラス膜は、未使用では粉状物質が付着しているため、使用前に充分洗浄することが望ましいということが明らかとなった。一方、使用後の洗浄は、石油エーテルおよび3.6N硫酸に漬浸し、さらに超音波洗浄をすれば充分であることが認められた。
- ③ 平均細孔径が小さいほど、時間当たりの油相体積分率の増加量が小さく、平均細孔径 $D_m = 0.73 \mu\text{m}$ では3~5時間の運転、 $D_m = 1.47 \mu\text{m}$

では2~3時間の運転、 $D_m = 2.80 \mu\text{m}$ では1~2時間の運転の必要であることが明らかとなった。

謝 辞

走査型電子顕微鏡関連機器のご使用に便宜を図って下さった山梨県工業技術センターに深謝いたします。また、画像解析装置をお貸し下さった東京大学農学部鳥居 徹博士に御礼申し上げます。

引用文献

- 1) 山内文男、食品タンパク質の科学—化学性質と食品特性—、pp.138 (1984)
- 2) 押田一夫、マヨネーズの製造に関する研究、日食工誌、25、526-535 (1978)
- 3) Matsumoto, S. and Sherman, P., A preliminary study of w / o / w emulsion with a view to possible food applications, *J. Texture Studies*, 12, 243-257 (1981)
- 4) 松本幸雄、モデル系による食品の分散状態と物性の理解、農化、57、333-343 (1983)
- 5) 田村幸一、食品エマルションの評価技術、食品の物性、16、177-190 (1991)
- 6) Nakashima, T., SPG (shirasu porous glass) and its application, SPG研究論文集, pp.10-22 (1989)
- 7) 中島忠夫・清水正高、ミクロ多孔体の調製と粒子設計、SPG研究論文集, pp.48-54 (1989)
- 8) 加藤良・浅野祐三・古谷篤・外山一吉・富田守・小此木成夫、膜乳化法によるO/W食品エマルションの調製条件、日食工誌、44、44-49