●特集：食品への膜の応用

膜乳化法による食品エマルションの調製とその特性

鈴木 寛 一

広島大学生物生産学部 ☎ 739 広島県東広島市鏡山 1-4-4

Characteristics and Applicability of The Membrane Emulsification Method for Preparation of Food Emulsions

Kanichi Suzuki

Faculty of Applied Biological Science, Hiroshima University,
1-4-4 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739, Japan

The membrane emulsification method, a new application technology of membrane properties, is described in relating with preparation characteristics of monodispersed food emulsions. For preparing o/w emulsions, the microporous membrane has to be hydrophilic to wet well with continuous (water) phase, and be hydrophobic for w/o emulsions. Commonly, dispersing phase (water or oil phase) is dispersed directly into continuous phase through a membrane with pressure. The emulsifying rate of this membrane emulsification system could not be high enough for preparing food emulsions, because the membrane had to be kept without wetting with the dispersing phase during emulsification processes. On the contrary, the emulsification rate was improved considerably by dispersing the preliminarily roughly emulsified emulsion as a dispersing liquid via membrane. The mean diameter and diameter distribution of emulsion particles depended on the mean pore size and pore size distribution of the membrane used, and the emulsifying conditions.

Key words : membrane emulsification/monodispersed emulsion/microporous membrane/emulsification rate

1. はじめに

食品エマルションを調製する乳化操作では、これまで主に攪拌乳化機や高圧ホモジナイザーなど強い機械的ずりをかけて分散相（内相）となる液体を連続相（外相）中に微小粒子として分散させる分散型乳化法¹⁾が用いられてきた。組成が同じ

場合には、エマルションの安定性は平均粒径と粒径分布に大きく依存し、粒径が小さい程、また粒径分布が単分散に近いほど安定性は向上する。従来の分散型乳化法では、高圧ホモジナイザー等材料に特に強いずり力を与える装置を用いれば、数ミクロン以下の微小粒径で比較的粒径分布の狭いエマルションは調製できたが、任意の粒径範囲で、

Fig. 1 Schematic illustration of particle formation in the membrane emulsification process

粒径の揃った単分散的なエマルションを得ることはできなかった。この分散型乳化法による乳化操作の分野に、多孔質膜を利用する新しい乳化技術が提唱された²⁾。この所謂、膜乳化法の原理は、分散相液体を多孔質膜の細孔を通して連続相中に圧入し、微小液滴として分散させることによりエマルションを得る方法である。食品工業における多孔質膜の利用は、分離・精製、除菌、濃縮など多岐にわたっているが、膜乳化法の開発によってもう1つ新しい膜利用技術が食品分野に加わったことになる。もし、良好な状態で膜乳化が行えれば、生成するエマルションの粒径分布は多孔質膜の細孔径分布で任意に制御することができ、原理的には希望する粒径分布のエマルションが調製できる。従って、多孔質膜の細孔径が均一ならば、理想的な単分散エマルションの調製も可能であると考えられる。さらに膜乳化法では、エマルションの調製過程で乳化系に従来の機械的乳化法のような強い攪拌などを加えないため、従来の乳化法では調製できなかった食品エマルションを得る可能性が期待され、高水分 w/o エマルションの製造など既に実用化も始まっている^{3, 4)}。一方で、膜乳化法が提唱された当初は、その乳化原理の明解さから、希望する組成のエマルションを膜乳化法で容易に調製できると期待されたが、その後の研究により膜乳化法の乳化条件や制約などの特性が次第に明らかとなりつつある。ここでは、膜乳化法の原理と乳化方法、および膜乳化法を食品エマルションの調製に利用する場合の利点や問題

点、発展性などを概説する。

2. 膜乳化法の特長

2.1 膜乳化の原理と基本的条件

多孔質膜を介して分散相液体が連続相中に微小粒子として分散し、エマルションが生成する過程は図1に示すような概念図で説明される。図1では、分散相となる液体（油相または水相）を連続相に直接分散させる方法を示している。この膜乳化法では、分散相に油、連続相に水を用いることにより o/w エマルションが調製でき、w/o エマルションを調製する場合はその逆とすればよい。この原理を応用すれば、多層エマルションの調製も可能である。例えば外相を油とする w/o エマルションを調製して、これをさらに多孔質膜を介して水相中に分散させれば w/o/w エマルションとなる。

良好な状態で膜乳化を行うためには、膜乳化の期間中、膜面が分散相液体で濡れ（汚れ）ないように保つことが必須の要件となる。例えば、o/w エマルションを調製する場合は、膜細孔表面は水相で十分に濡れていなければならない。そのためには膜は親水性である必要があり、膜の親水性が低下したり油で濡れたりすると粒径分布の広い多分散エマルションとなったり^{2, 3, 5)}、膜乳化そのものが不可能となったりする。従って、膜乳化の良否はこの条件を如何に満足させることができるかにかかっている。w/o エマルションを調製する場合は、同様に連続相である油で濡れ易い疎水性膜を使用し、膜が水層で濡れないような条件を設定しなければならない。膜が連続相に濡れ易くするために、連続相に乳化剤を適量添加する必要があるが、この場合、乳化剤は膜の親水性または疎水性を低下させないものを用いなければならない⁹⁾。また膜との親和性の高い乳化剤を分散相に用いる場合は、膜が分散相で濡れる危険性が高い。

図1では、分散相液体を直接に膜を介して圧入、分散させているが、後述するように分散相に予備乳化した o/w または w/o エマルションを用いても膜乳化が可能である⁷⁾。例えば、o/w エマル

Fig. 2 Schematic diagram of the membrane emulsification apparatus that disperses a dispersing phase directly into continuous emulsion phase through porous membrane⁸⁾

D : Dispersing phase E : Continuous emulsion phase FM : Flow meter
MM : Membrane module P : Pressure supply PG : Pressure gauge
PU : Pump

ションを調製したい場合は、予備乳化で調製した o/w エマルションを分散相液体とし、これを親水性多孔質膜を介して膜乳化を行えば良い。w/o エマルションの調製には、w/o エマルションを分散相として疎水性膜を介して膜乳化すればよい。しかし、膜乳化の特性は、分散相液体を直接膜乳化する方法と予備乳化エマルションを膜乳化する方法のどちらを採用するかによって異なることが明らかとなってきた。ここでは先ず、図1に示すような分散相液体の直接膜乳化法とその特性を述べ、次いで筆者らが提案する予備乳化エマルションを用いる膜乳化法の特性を説明する。

2.2 分散相液体の直接膜乳化とその特性

図2に円筒状の多孔質膜を介して分散相液体を連続相中に直接圧入・分散させる場合の一般的な膜乳化装置の概略図を示す⁸⁾。多孔質膜は平膜でもよく、処理量や耐圧性等によって用いる膜の形状は決められる。図では1本の円筒状膜の膜モジュールを用いた場合を示しているが、乳化量が多い場合には多管式の膜モジュールも用いられる。円筒状の多孔質膜では、連続相を膜の内管に

循環させながら分散相液体を管の外側から内側に圧入・分散させる方法が一般的である。膜の内管を循環する連続相は、膜乳化が始まると希薄なエマルションとなり、次第に分散相濃度を増加させながら所定の濃度に至る。この場合、分散相濃度が低い場合にはエマルションの単分散性に与える連続相の循環速度（平膜の場合は攪拌速度）の影響は少ないが、分散相濃度が高い場合には膜表面への連続相の適当な供給量を確保するために連続相の循環速度を適度に保つ必要がある^{4, 9)}。また、分散相濃度が高くなると循環速度を高くしても連続相による膜の濡れが低下し、乳化状態が悪くなることがある。さらに分散相液体を圧入・分散させるための圧力は、分散相が膜を透過するための最小圧力よりあまり高くない範囲に抑えなければならない。これは圧力を高くして分散相の膜透過速度（乳化速度）を高めると、膜が分散相で濡れやすくなるためエマルションの単分散性が低下するからである⁵⁾。従って、この分散相液体の直接膜乳化法では、膜乳化を行える条件が限定され生産性を高くできないため、食品エマルションのように多量の製品を安価に調製しなければならない場合には大きな問題となる。また疎水性の若干低い食用油脂類を用いて単分散性の高いエマルションを得るためには、連続相と分散相の両方に乳化剤を適量添加することが望ましいが、使用したい食品用乳化剤の種類と濃度で良好な単分散エマルションが得られるか否かなどについてはまだ不明な点が多い。

現在、この直接膜乳化法で用いられている多孔質膜は、膜乳化法の提唱者である中島らが開発した $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 系ガラスのマイクロ相分離を利用して調製されたガラス多孔質膜¹⁰⁾（通常 SPG 膜と呼ばれている）である。膜乳化用に開発された SPG 膜の細孔径分布は非常に狭く¹¹⁾、円筒状膜と平膜のいずれも平均細孔径はサブミクロンオーダーから10数ミクロンのものまで入手可能である（メーカーによっては MPG 膜と呼んでいる）。この分散相液体の直接膜乳化法で良好な乳化が行えれば、生成するエマルションの平均粒径は乳化条件によらず多孔質膜の平均

Fig. 3 Two types of the membrane emulsification process in which the preliminarily emulsified large particle emulsion permeates and disperses through a porous membrane

細孔径の3.25倍³⁾または5.0倍¹⁰⁾になると報告されている。一方で、使用する乳化剤によっては、この倍率がさらに高くなるとの報告⁹⁾もあるため、生成するエマルジョンの平均粒径と多孔質膜の平均細孔径との関係については、乳化条件や乳化剤組成との関係でさらに検討する必要がある。

2.3 予備乳化エマルジョンを用いる膜乳化法とその特性

膜乳化法の生産性を改善し、食品エマルジョンの分野での膜乳化の利用を促進するためには、分散相の膜透過速度を高めても、多孔質膜が分散相で濡れてしまわないような技術の開発が必要である^{12, 13)}。その1方法として我々は予備乳化を伴う膜乳化法⁷⁾を提唱した。これは、緩やかな条件での予備乳化によって分散相粒子界面を予め連続相で覆っておき、膜乳化を行う際に分散相液体が直接膜面を汚す危険性を減らす方法である。具体的には調製したいエマルジョンと同型で、しかも使用する多孔質膜の平均細孔径より大粒径のエマルジョンを予備乳化で調製し、この予備乳化エマルジョンをさらに多孔質膜を介して膜乳化を行い、目的の粒径の単分散的エマルジョンを得る方法である。予備乳化には攪拌法など都合のよい方法を用いればよい。

図3に予備乳化エマルジョンを膜乳化する場合の概念図を示す。この予備乳化法では、膜乳化の前に分散相粒子界面は既に連続相で覆われているため、分散相が多孔質膜を透過する際に、膜を濡らす危険性は格段に少なくなる。その結果、この

Fig. 4 Influence of the pressure on permeating flux of the preliminary emulsified o/w emulsions through porous glass membrane and the ratio of the mean particle diameter of the membrane emulsified o/w emulsion to the mean pore size of the membranes, $Dp_{50}/Dm^{20)}$

(PGPR=0.5 wt% ; PGFE (Decaglycerol monolaurate)=1.5 wt%)

●—● : $Dm=2.70 \mu m$; ○—○ : $Dm=4.20 \mu m$ Dm : Mean pore size ; Dp_{50} : Mean particle diameter

予備乳化エマルジョンを膜乳化する方法では、これまでの膜乳化法と同様に、生成するエマルジョン側に連続相を循環させる方法(図3(a))に加えて、連続相の循環を行わなくても膜乳化を行うことが可能となり、この点が、本法の大きな特徴である(図3(b))。

この予備乳化エマルジョンを膜乳化する方法では以下のような特性がある^{7, 13~16)}。

1) 食品エマルジョンの膜乳化が極めて容易になり、調製されたエマルジョンの平均粒径は、図4の例^{19, 20)}に示すように乳化圧力、または予備乳化エマルジョンの膜透過速度が高くなるに従って減少し、さらに単分散性も向上する。この特性は、分散相の膜透過速度を高めるとエマルジョンの単分散性が減少し良好な膜乳化が行えなくなる

Fig. 5 Schematic diagram of the membrane emulsification processes combined with the preliminary emulsification

分散相液体の直接膜乳化法と全く逆の特性である。従って、この予備乳化エマルションを用いる膜乳化法を用いれば、膜乳化の生産性は格段に向上する。因みに、予備乳化を行わない場合で良好な膜乳化を行なえる分散相膜透過流束は、乳化剤にドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を用いたケロシン/水系の場合でも $0.02 \sim 0.05 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 程度以下と報告されている⁵⁾。これに対し、予備乳化エマルションを用いる場合では、食用油と食品用乳化剤を用い、分散相濃度が 30% を越える場合でも数 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上の乳化速度が可能である。

2) 予備乳化法で調製されるエマルションの平均粒径は膜平均細孔径の約 2 倍程度となり、分散相液体を直接膜乳化する場合より平均粒径の小さいエマルションとなる。後述するように、予備乳化エマルションを膜乳化する場合は、ガラス多孔質膜以外にも、PTFE 膜などのメンブレンフィルター膜でも膜乳化が可能であり、この場合は o/w および w/o エマルションとも平均粒径は膜平均細孔径の約 2.5~2.8 倍程度となった。単分散性はガラス多孔質膜を使用する場合より若干劣るものの、予備乳化エマルションの膜透過速度が高くなるほど単分散性が向上し、平均粒径も減少した¹⁸⁾。

3) 膜の細孔径より小さな粒径のエマルション粒子は、膜の細孔を素通りすることが考えられる。

従って、平均細孔径の大きな膜を使用して単分散性の高いエマルションを得るためには、予備乳化の条件を緩やかにして、微小エマルションの生成を抑える必要がある。

4) 図 3 (b) に示すように、連続相の循環または攪拌を行わなくても膜乳化が可能であるため、膜乳化装置と操作が単純化できる。さらに、連続相の循環や攪拌に伴うエマルションの不安定化の心配がない。予備乳化を行なう方法では、操作が 2 段階となるため操作が繁雑となり、分散相液体を直接膜乳化する方法より全乳化時間が長くなるように思われるが、図 5 で示す乳化装置の概念図¹²⁾ のように実際の乳化では乳化材料の貯槽で予備乳化を行えば、操作上の繁雑さや乳化時間の問題は無いものと考えられる。

5) 連続相にガム類を用いれば、連続相と分散相に乳化剤を一切用いない場合でも o/w エマルションの膜乳化が可能である²¹⁾。この場合、膜乳化の成否、および生成したエマルションの安定性や粒径分布はガム類の種類と濃度に依存した。組成と乳化条件によっては、安定性の高いエマルションが得られるが、その安定性が、主にガム類による連続相の増粘効果だけに起因しているのか、特殊な膜乳化の効果があるのかは不明である。ガム類を用いる o/w エマルションを、食用油の直接膜乳化法で調製することは不可能であった。

3. 食品用膜乳化多孔質膜

乳化プロセスに限らず食品の製造工程ではサニタリー性が特に強く要求される。そのため、膜乳化を食品分野で実用化するためには、膜乳化の生産性に加えて乳化装置の CIP (cleaning in place) 洗浄が可能か否かも問題となる。現在、膜乳化に使用されている SPG 膜は、耐熱性と機械的強度が高く、表面にシラノール基 ($-\text{SiOH}$) を有し成分的に親水性であり¹⁷⁾、細孔径分布もきわめて狭く、膜乳化用多孔質膜としては多くの利点を有しているが、耐アルカリ性が弱いアルカリ洗浄に不向きである欠点をもつ⁴⁾。そのため、SPG 膜にタンパク質その他の食品成分が付

着した場合には、長時間を要する膜の洗浄から再生に至る一連の処理が操作上の問題となる⁴⁾。また、w/o エマルションを調製するための化学的疎水化処理法は食品エマルションの調製には適さない³⁾。そのため、SPG 膜で w/o 食品エマルションを調製する場合には、疎水化処理の代わりに予め SPG 膜を連続相の油で濡らしておき、分散相の水で SPG 膜が濡れてしまわない間に膜乳化を行なうなどの工夫が必要となる^{3, 4)}。従って、食品エマルションの調製へ膜乳化法を利用するためには、細孔径分布が狭く、無害でしかも耐薬品性が高く、洗浄によって親水性または疎水性が損なわれないような多孔質膜の開発が望まれる。

これらの点から筆者らは、市販されているメンブレンフィルターなど数種類の多孔質膜を用いて膜乳化の可能性と乳化状態を検討している^{14, 16, 18)}。その結果、基本的には膜が親水性であれば o/w エマルション、疎水性であれば w/o エマルションが調製できることが明らかとなった。

検討した有機孔質膜の中では、親水性膜としては親水性 PTFE 膜、疎水性膜としては PTFE 膜が、耐薬品性と耐熱性の面から食品エマルションの膜乳化用として有望と考えられる。特に、PTFE 膜は、膜自体が疎水性であるため、w/o エマルションを調製する場合に疎水化処理の必要がなく便利であった。実験に使用した親水性 PTFE 膜および PTFE 膜は、膜乳化用に開発されたものではないため、膜厚も 100 μm 程度またはそれ以下と薄く強度的に問題があったが、細孔径分布は比較的狭く、調製されたエマルションの単分散性は SPG 膜で得られたものに比べると若干劣るものの、粒径分布の狭い良好なエマルションとなっていた。ただし、これら有機質多孔質膜などで膜乳化を行なうためには、予備乳化エマルションを膜乳化する方法を用いる必要があり、また、膜乳化の良否には膜の親水性または疎水性の程度に加え、使用する乳化剤と膜との親和性も関与すると考えられるため、乳化剤の選定には注意を要する。

PTFE 膜に限らず、細孔径が均一で、耐圧性、耐熱性、耐薬品性に優れ、取扱いが容易な親水性

または疎水性の多孔質膜が開発されれば、食品エマルションの調製に限らず膜乳化法の応用、発展が進むものと考ええる。

4. 膜乳化エマルションの特性と利用

膜乳化法では、単分散性の極めて高いエマルションを調製できるため、組成と平均粒径が同じ場合には、従来法で調製したエマルションより膜乳化エマルションの方が安定性が高くなることが期待される。乳化剤濃度が低すぎれば膜乳化エマルションも不安定になるが⁶⁾、良好な条件で調製された膜乳化エマルションは、平均粒径が大きな場合でも粒子の安定性は高く、粒径分布の経時変化が極めて少ない。粒径が大きく連続相の粘度が低い場合には、クリーミング現象が容易に観察されるが、単分散性が高いため、クリーミングによって生じた濃厚エマルション層とエマルション粒子が分離した連続相からなる希薄層との境界が明確となる。この場合、濃厚エマルション層を形成しても粒子の安定性は高く粒子の凝集や合一が少ないため、このクリーミング現象を利用したエマルションの濃縮も可能であると考えている。このような膜乳化エマルションの高い安定性が、単に粒子が単分散的であることだけに起因しているのか、膜乳化過程がエマルションの特性に従来法とは異なる何等かの影響を与えているのかは現在のところ不明であり、検討すべき興味ある課題である。

一方で、エマルションの安定性やレオロジー特性、界面特性などエマルションの諸特性を成分組成、構造との関係で理論的および現象論的に解析する場合、粒径分布の影響をいかに取り除くかがこれまでの大きな課題であった。それは、特殊な乳化法を用いないで、任意の組成と粒径の単分散エマルションを現実のエマルション系で調製することは不可能であったからである⁴⁾。従って、エマルションの諸特性を研究する学問的な意味でも、単分散性の極めて高いエマルションを容易に調製できる膜乳化法が開発されたことの意義は非常に大きい。

5. おわりに

ここでは、膜乳化法の概説と膜乳化法を食品エマルションの調製に応用する場合の特性や問題点などを述べた。食品の分野での膜乳化法の利用に関しては、多層エマルションの調製や粒子界面特性を利用した新機能の付与、ビーズ状ゲル微粒子の製造など、今後に多くの可能性を秘めている。とはいえ、医薬品など付加価値の高いエマルションを少量生産する場合とは異なり、食品分野で膜乳化法を実用化するためには、膜乳化の機構や膜乳化エマルションの特性、希望する性状や組成のエマルションを調製するための多孔質膜と乳化剤の関係、操作条件などまだ検討すべき課題は多い。膜乳化法で調製される単分散エマルションを用いたエマルションの諸特性に関する基礎的研究の進展も含めて、多方面での研究の発展が期待される。

謝 辞

広島大学生物生産学部技官仲井 敏氏には実験装置の製作で多大の御助力を頂いた。記して謝意を表します。

文 献

- 1) 辻 薦：乳化・可溶化の技術（工学図書，東京，1989）。
- 2) 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）。
- 3) 加藤 良：食品と開発，28（4），9（1993）。
- 4) 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（東京，1995）。
- 5) 中島忠男，清水正高：化学工学論文集，19（6），984-990（1993）。
- 6) 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）。
- 7) 鈴木寛一，首藤郁子，羽倉義雄：化学工学会第25回秋季大会講演要旨集，第1分冊，180（1992）。
- 8) 鈴木寛一：Foods & Food Ingredients Journal of Japan，162，29（1994）。
- 9) 加藤 良，浅野祐三，古谷 篤，富田 守：日本食品科学工学会誌，42（8），548（1995）。
- 10) 中島忠男，黒木裕一：日化，1231（1981）。
- 11) 中島忠男，清水正高：鉱物学雑誌，18（6），393（1988）。
- 12) 鈴木寛一：ケミカルエンジニアリング，39（7），37（1994）。
- 13) 鈴木寛一，伊藤 洋，羽倉義雄：日本食品工業学会第40回大会講演集，78（1993）。
- 14) 鈴木寛一，藤木郁久，羽倉義雄：日本食品工業学会第40回大会講演集，78（1993）。
- 15) 鈴木寛一，伊藤 洋，羽倉義雄：化学工学会第26回秋季大会講演要旨集，第3分冊，244（1993）。
- 16) 鈴木寛一，藤木郁久，羽倉義雄：化学工学会第26回秋季大会講演要旨集，第3分冊，243（1993）。
- 17) 中島忠男，清水正高，久木崎雅人：J. Ceram. Soc. Japan，100，1411（1992）。
- 18) 藤木郁久，羽倉義雄，鈴木寛一：化学工学シンポジウムシリーズ47「食品工学4」，7（1995）。
- 19) K. Suzuki, I. Shuto and Y. Hagura, In "Developments in Food Engineering. Part 1." (ed. by Yano, T., Matsuno, R. and Nakamura, K., Blackie Academic & Professional, London), 167（1994）。
- 20) K. Suzuki, I. Shuto and Y. Hagura : Food Science and Technology, International. (in press).
- 21) 鈴木寛一，江島優子，羽倉義雄：日本食品科学工学会第42回大会講演集，2Ea9（名古屋，1995）。

（受付1996年1月22日）