W/O/W 型分散状態にあるバタークリームの調製

高 裕 明, 松 本 幸 雄

(大阪府立大学農学部農芸化学科食品化学研究室)

昭 和 63 年 3 月 28 日 受 理

Preparation of Butter Cream in the State of W/O/W-Type Dispersion

Yumyong KOH and Sachio MATSUMOTO

Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture,

The University of Osaka Prefecture, Mozu-umemachi, Sakai 591

An attempt was made to prepare butter cream in the state of W/O/W-type dispersion by applying the phase inversion technique using a blend of food emulsifiers which consisted of tetraglycerol condensed ricinoleate (TGCR) and glyceryl monostearate (GMS). The procedure employed can be summarized as follows: after preparing the butter mixture with the emulsifier blend, the mixture was stirred with the aqueous phase which was introduced successively into the mixture at 70°C so as to induce a phase inversion from W/O-type dispersion to W/O/W-type dispersion. The necessary amount of the aqueous phase for inducing the phase inversion decreased, with increasing concentration of TGCR in the emulsifier blend. The amount of the aqueous phase entrapped in the oil phase decreased, while the concentration of GMS in the emulsifier blend increased. GMS may also play a role in preventing coagulation in the oil phase component of the sample during cold storage below 15°C.

(Received March 28, 1988)

緒 言

薄い油膜に包まれた水粒子が水中に分散した W/O/W 型エマルションは、マイクロカプセルやリポソームと同等の小胞体構造を有しながら容易にかつ安価に調製することが可能な系である⁽¹⁾。薬学や化学工学の分野ではこの種エマルションを薬剤投与の剤形⁽²⁾として、あるいは液膜分離の基剤⁽³⁾として利用する研究が行われている。

一方、食品分野において、W/O/W 型エマルションは、広範な応用の可能性を秘めていると考えられる。すなわち、食品はほとんどが動植物由来のものであり、水溶性成分と脂溶性成分とが複雑に入り交じった多成分不均一系であるが、その状態に起因する食品の物性を理解するうえでのモデル系として、動植物の細胞組織と同等の小胞体構造を有する W/O/W 型エマルションが有用であり、また、この種エマルションの特異的な分散状態を利用すれば、低脂肪化や特定成分のカプセル化などの機能を有する食品の設計が可能である^(4,5)。

著者らは、食品分野における W/O/W 型エマルションの応用を期して、植物油脂と食品用乳化剤からなる W/O/W 型クリームが生成する条件を明らかにし、この系が低脂肪クリームとして有用であることを報告した^(6,7)。また、最近、W/O/W 型エマルションを乳製品類似物に適用し、その商品化が試みられている⁽⁸⁾。

このような食品分野における W/O/W 型エマルションの応用に関する研究を展開することを目的として、乳製品に特有の風味を与える乳脂肪を原料とした W/O/W 型分散状態にあるバタークリームの調製を試みた。本報告では、W/O/W 型分散状態の生成率および安定性良好なバタークリームが得られるところの条件を明らかにし、またバタークリームの分散状態に対する温度の影響について検討した。

実 験 方 法

1. 試料の組成 試料は、水/バター脂肪/水型の多相エマルションからなる。油相のバター脂肪には、日

本酪農協同から提供された無塩バターを用いた。この無塩バター中のバター脂肪含量は 85% であり、バター脂肪の酸価は 1.3~1.4、けん化価は 215.3~218.5 である。水相には、脱イオン水を用いた。乳化剤には、親油性の食品用乳化剤の一種であるテトラグリセリル縮合リシンノレート（以後、TGCR と略記する）を用い、いくつかの試料については、親油性の食品用乳化剤の一種であるグリセリルモノステアレート（以後、GMS と略記する）を TGCR と混合して用いた。TGCR は坂本薬品工業製のものを、GMS は理研ビタミン製のモノエステル化度 95% 以上の高純度品をそれぞれそのまま用いた。試料は、TGCR 系と TGCR~GMS 系とに大別される。

2. 試料の調製 TGCR を乳化剤として W/O/W 型エマルジョンを調製するには、転相法^(7,9)が有効であるとの知見がすでに得られているので、この方法を改良した以下のような操作で試料を調製した。

200 ml のビーカーに所定量の乳化剤と無塩バターの混合物 25 g を秤取し、湯浴上で完全に融解させた後 70°C に設定した恒温水槽中に浸漬した。このビーカーを低速攪拌機（共栄電子製 PS-2 NT 型）にセットし無塩バターと乳化剤が均一に混合するまで 100 rpm で攪拌した。次に、ビーカー中の油相を一定速度（200~1000 rpm）で攪拌しながら、70°C に加温した水相を少量ずつ添加した（10~32 ml/min）。この操作により、系が W/O 型分散から O/W 型に転相する際に W/O/W 型分散が生成する。生成した W/O/W 型分散を室温まで放冷しクリーム状態の試料を得た。

3. 生成率と安定性の評価 W/O/W 型分散状態にある試料の油相、連続相である外水相、油相に保持された内水相、および外水相と内水相からなる全水相の各重量分率をそれぞれ ϕ_o , $\phi_{o/w}$, $\phi_{w/o/w}$, ϕ_w とする。試料の W/O/W 型分散の生成率とその安定性は、遠心分離より測定された単位重量当りの油相が保持する内水相量, $\phi_{w/o/w}/\phi_o$ とその量の経時変化より評価した。すべての試料について遠心分離は、2200×g で 60 分を行った。

4. クリープ挙動の測定 試料のクリープ挙動は、クリープメーター（山電製 RE 3305 型）を用いて測定した。測定に用いたプランジャーは直径が 0.5~3.0 cm、加えた圧力の範囲は $8 \times 10^2 \sim 2 \times 10^5$ dyne/cm²、測定時間は 5 分間である。測定温度は、試料容器をサーモジャケットにセットして、5~40°C の範囲で一定に保った。

得られた各クリープ曲線は、すべての場合について次式で示す 4 要素力学モデル⁽¹⁰⁾に従って解析した。

$$\gamma(t) = p/E_0 + p/E_R[1 - \exp(-t/\tau_R)] + p/\eta_N t \quad (1)$$

ここに、 $\gamma(t)$ は一定応力 p を加えてから t 時間後の試料の歪み量、 E_0 は瞬間弾性率、 η_N は定常流粘度、 E_R は遅延弾性率、 τ_R は遅延時間である。

5. バターの DSC 測定 油相に用いた無塩バターの熱挙動を DSC（示差走査熱量計：セイコー電子工業製 SSC/560 S 型）により観測した。降温ならびに昇温速度は 1.5°C/min、感度は 1 mcal/sec である。

結果および考察

1. 生成条件

a. TGCR 系 20~50 wt.% の TGCR が混合した油相に、水相を添加しながら攪拌すると、いずれの場合も W/O 型分散が生成するが、所定量の水相を添加すると、系は W/O/W 型に転相した。Fig. 1 に、W/O/W 型への転相に要する水相の重量分率、 ϕ_w および単位重量の油相に保持された内水相量、 $\phi_{w/o/w}/\phi_o$ と油相中の TGCR 濃度との関係を示した。油相中の TGCR 濃度が増加すると W/O/W 型への転相に要する水相量、および油相に保持された水相量はともに減少した。このよう

Fig. 1. Correlation between the Necessary Amount of Aqueous Phase for Inducing Phase Inversion (●) and the Amount of Aqueous Phase Entrapped in the Oil Phase as the Function of the Concentration of TGCR in the Oil Phase (○). Stirring rate, 300 rpm; introducing rate, 32 ml/min.

Fig. 2. Effect of Stirring Rate (●) and Introducing Rate of Aqueous Phase (○) on the Necessary Amount of Aqueous Phase for Inducing Phase Inversion. ○, Stirring rate, 300 rpm; ●, introducing rate of aqueous phase, 32 ml/min; oil phase, 25 g of mixture of TGCR and butter (1:1).

に、油相中の TGCR 濃度が相対的に高くなると、系は W/O 型から W/O/W 型へ速やかに転相するようになるが、生成した W/O/W 型小胞体の内部に保持された水相量は、W/O/W 型への転相に要する水相量に比例して減少すると考えられる。

Fig. 2 には、W/O/W 型への転相に要する水相の重量分率、 ϕ_w に対する攪拌速度と水相の添加速度の影響を示した。油相量と油相中の TGCR 濃度が一定ならば攪拌速度が低く、あるいは水相の添加速度が高くなると W/O/W 型への転相に要する水相量は減少した。この結果から、攪拌速度や水相の添加速度などの操作条件を調整することにより、試料の油相と水相との量比の制御が可能であることが示唆される。

TGCR を用いると転相法によりバター脂肪からなる W/O/W 型エマルジョンの調製が可能であるが、後述するように、バター脂肪の凝固温度以下では、TGCR 系試料の W/O/W 型分散状態は破壊される。その抑制には、TGCR と GMS の併用が効果的であることを見出したので、次に、TGCR~GMS 混合系試料の生成条件を検討した。

b. TGCR~GMS 混合系 油相中の TGCR と GMS との総濃度が 30 wt. % のときの、TGCR に対す

Fig. 3. Correlation between the Necessary Amount of Aqueous Phase for Inducing Phase Inversion (○) and the Amount of Aqueous Phase Entrapped in the Oil Phase as a Function of the Weight Ratio of GMS to TGCR (●). Stirring rate, 300 rpm; introducing rate of aqueous phase, 32 ml/min.

る GMS の量比と W/O/W 型への転相に要する水相の重量分率、 ϕ_w および単位重量当りの油相が保持する内水相量、 $\phi_{w/o/w}/\phi_o$ との関係を Fig. 3 に示した。GMS の量比が高くなると、TGCR 濃度が減少することに起因して W/O/W 型への転相に要する水相量は増加するが、油相に保持された水相量は減少した。また、油相中の GMS 濃度が TGCR 濃度よりも高くなると、W/O/W 型分散粒子が消滅し、O/W 型エマルジョンが生成することが試料の分散状態を顕微鏡で観察することにより確認された。

TGCR~GMS 混合系では、W/O/W 型分散粒子を構築する油膜には TGCR と GMS が混在していると推測されるが、GMS の量比が高くなると、このような油膜の形成が困難となり、W/O/W 型分散粒子に保持される水相量は減少すると考えられる。

2. 安定性

Fig. 4 に、TGCR 系と TGCR~GMS 混合系の数種の試料について、室温における 10 日間の熟成期間の中で単位重量当りの油相に保持された内水相量、 $\phi_{w/o/w}/\phi_o$ の変化を示した。TGCR 系および TGCR~GMS 系のいずれの試料も、10 日間の熟成において油相に保持された水相量はほとんど変化しなかった。これらの結果から、TGCR 系および TGCR~GMS 混合系において、室温中では W/O/W 型分散状態の持続性は良好であり、油膜は安定に保たれていると考えられる。

3. 分散状態の温度依存性

Fig. 5 に、油相に用いた無塩バターの降温および昇温 DSC 曲線を示した。降温 DSC 曲線には、14.5°C 以下にバター脂肪の凝固による発熱ピークが、昇温 DSC 曲線には、0~35.0°C の温度域にバター脂肪の融解による吸熱ピークがそれぞれ検出された。バター脂肪のこのような相転移温度域では、試料の分散状態は変化することが予測される。

そこで、試料の分散状態の温度依存性を検討するために、TGCR 系および TGCR~GMS 混合系各試料の数種

Fig. 4. Durability of W/O/W-Type Dispersion in a Series of Samples. ○, 30 wt. % TGCR in the oil phase, $\psi_w=0.71$; ◐, mixture of 25 wt. % TGCR and 5 wt. % GMS in the oil phase $\psi_w=0.73$; ●, mixture of 17.5 wt. % TGCR and 12.5 wt. % GMS in oil phase $\psi_w=0.75$.

Fig. 5. Phase Transition Patterns of Butter Employed for Preparing the Samples.

を対象に、40°C から 5°C 間隔で 5°C まで降温させながら、同一試料について各温度でのクリープ曲線を測定した。得られた各クリープ曲線から、(1) 式に従って解析したパラメーターのうち瞬間弾性率 E_0 の温度依存性を Fig. 6 に、定常流粘度 η_N の温度依存性を Fig. 7 にそれぞれ示した。TGCR 系では、バター脂肪の凝固温度以下になると、瞬間弾性率 E_0 と定常流粘度 η_N は急激に増大した。また、この状態の試料を再び油相の融解温度以上に加熱すると、W/O 型分散に不可逆的に変化した。一方、TGCR~GMS 混合系ではバター脂肪の凝固温度以下での瞬間弾性率 E_0 と定常流粘度 η_N の増加は、油相中の GMS の量比に比例して抑制された。また、バター脂肪の凝固温度以下まで冷却した試料を再びバター脂肪の融解温度以上に加熱しても W/O/W 型分散を保持した。

このような TGCR 系と TGCR~GMS 混合系におけるクリープ挙動の温度依存性の相違は、それぞれの系の温度変化による分散状態の変化に対応すると推測され

Fig. 6. Temperature Dependence of the Instantaneous Elasticity Calculated from the Creep Behaviours for a Series of the Samples. ○—○, 30 wt. % TGCR in the oil phase, $\psi_w=0.71$; ◐—◐, mixture of 25 wt. % TGCR and 5 wt. % GMS in the oil phase, $\psi_w=0.73$; ●—●, mixture of 17.5 wt. % TGCR and 12.5 wt. % GMS in oil phase, $\psi_w=0.75$.

Fig.7. Temperature Dependence of Steady-Flow Viscosity Calculated from the Creep Behaviours for a Series of the Samples. ○—○, 30 wt.% TGCR in the oil phase, $\phi_w=0.71$; ●---●, mixture of 25 wt.% TGCR and 5 wt.% GMS in the oil phase, $\phi_w=0.73$; ●- - -●, mixture of 17.5 wt.% TGCR and 12.5 wt.% GMS in oil phase, $\phi_w=0.75$.

る。すなわち、TGCR 系では、バター脂肪の凝固温度以下になると、油相の凝固とともに分散粒子間の凝集が進行し、系全体の固化が著しくなる。この状態のものをバター脂肪の融解温度以上に加熱すると、分散粒子が凝集した状態で油相が融解することにより外相は水相から油相へと変換し、系は W/O 型に不可逆的に変化すると考えられる。これに対して、TGCR~GMS 混合系では、GMS の添加により降温下での分散粒子間の凝集の進行が妨げられ、バター脂肪の凝固温度以下での系の粘弾性の増加は抑制される。この状態のものを再びバター脂肪の融解温度以上に加熱しても、W/O/W 型分散状態は変化しないと考えられる。

実用的な見地では、TGCR 系はバター脂肪の凝固温度以下の低温では保蔵できないが、TGCR~GMS 混合系は低温でも保蔵が可能である。

要 約

食品用乳化剤である TGCR と GMS とを用いて、転相法により W/O/W 型分散状態にあるバタークリーム

の調製を試みた。

(1) 70°C で、バターと 20~50 wt.% の TGCR が混合した油相 25 g に水相を添加しながら攪拌すると、まず W/O 型分散が生成するが、水相重量分率が 0.50~0.75 になると、系は W/O/W 型に転相した。また、攪拌速度が低く、あるいは水相添加速度が高くなると、W/O/W 型への転相に要する水相量は減少した。

(2) TGCR 系試料は、W/O/W 型への転相に要する水相量に比例して単位重量当りの油相に保持された内水相量は増加した。また、室温中での 10 日間の熟成に対して、内水相量はほとんど減少しなかった。

(3) TGCR 系試料は、バター脂肪の凝固温度以下になると粘弾性が急激に増大し、再びバターの融解温度以上に加熱すると、系は W/O 型に変化した。

(4) 油相に GMS を添加すると、その添加量に比例して単位重量当りの油相に保持された水相量は減少したがバター脂肪の凝固温度以下での系の粘弾性の増加は抑制され、バター脂肪の融解温度以上に加熱しても系は W/O/W 型分散を保持した。

本研究の一部は、文部省科学研究費 特定研究 (No. 61108002) によった。また、アサヒ生活文化研究振興財団から研究助成金を賜った。ここに深甚なる感謝の意を表する。

- (1) S. Matsumoto, Y. Kita and D. Yonezawa : *J. Colloid Interface Sci.*, **57**, 353 (1976).
- (2) A. T. Florence and D. Whitehill : *Int. J. Pharm.*, **11**, 277 (1982).
- (3) 片岡 健, 西機忠昭 : ケミカルエンジニアリング, **9**, 71 (1981).
- (4) S. Matsumoto : "Formation and Stability of W/O/W Emulsion," *ACS Symp. Ser.*, 1985, p. 415.
- (5) S. Matsumoto : "W/O/W-type Multiple Emulsion" in "Nonionic Surfactants, Physical Chemistry," ed. by M. J. Schick, Marcel Dekker, New York, 1987, p. 549.
- (6) S. Matsumoto, Y. Ueda, Y. Kita and D. Yonezawa : *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 739 (1978).
- (7) S. Matsumoto, Y. Koh and A. Michiura : *J. Dispers. Sci. Technol.*, **6**, 507 (1985).
- (8) 高橋康之 : 油化学, **35**, 880 (1986).
- (9) S. Matsumoto : *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 362 (1983).
- (10) 中川鶴太郎 : 「レオロジー第 2 版」, 岩波書店, 1978, p. 166.