均質後の分離クリームの粒子径分布と粘度

設楽英夫*・遠藤雅人*・千田稔洋*

渡辺良三*・上野満雄**

Particle Size Distribution after Homogenization and Viscosity of Fresh Cream

Hideo SHIDARA*, Masato ENDO*, Toshihiro CHIDA*,
Ryozo WATANABE* and Mitsuo KAMIWANO**

* *Engineering Research Center, Morinaga Milk Industry Co., Ltd.
4-515 Tateno, Higashiyamato-shi, Tokyo, 207*

** *Department of Materials Science and Chemical Engineering,
Yokohama National University, 156 Tokiwadai, Hodogaya-ku,
Yokohama-shi, Kanagawa, 240*

Homogenization process is crucial for the manufacture of liquid dairy foods. For fresh cream, even at the same fat concentration, homogenizing pressure generates great difference in not only its viscosity but other significant physical properties; which subsequently exerts vital influence on final product quality. Cream could be better expressed as mixed phase fluid. Hence, in this study, the particle size of fat globules in it was especially investigated as the factor which determines the viscosity of homogenized fresh cream, along with fat concentration and homogenizing pressure. The particle size distribution was measured in detail before and after being homogenized at various pressure points, and the changes in both particle size distribution and viscosity were examined. As a result, volumetric specific surface area, which can be readily calculated from the particle size distribution, was found to be a suitable factor to express these changes. An empirical formula was proposed for their relations.

(Received Feb. 25, 1994)

乳業における液状食品の製造において、均質工程は脂肪球の細分化・均一分散等を始めとして多くの機能を有し、その品質を決定づける重要な工程である。さらに同工程は殺菌機内においても、激しい加熱によってその乳化が破壊された後の状態回復あるいは熱変性によって凝集した蛋白質や灰分の再粉碎など、品質的に重要な役割を果たす。この均質操作の原理は、液状食品に高圧力をかけて微細空間内を高速度で流す際の高剪断速度、高剪断応力、衝撃などにより行われる。

この均質操作において、牛乳・クリーム中の脂肪球が細分化される機構および均質圧（ホモ圧）との関係等に関する報告は数多く見られるが、これらの研究を進める

上で必須となるこれら微細空間の流れの特徴については十分な検討が行われていないまま進められている。そこで著者らはこの問題を研究するため、流路間隔が最小34 μm までの微細な平行平板流路内における流動特性を測定できるスリットダイ式レオメータを開発¹⁾し、クリームと練乳について測定しこれらが上記の微細空間では混相流挙動を示すことを初めて明らかにした²⁾。この知見より、均質操作の結果、クリームでは脂肪球の細分化につれて粘度が増加するが、この現象の研究にも前述の混相系の考え方が有効な方法と思われる。しかし、このような乳濁液および懸濁液の粘度に関しては、分散質の濃度と粘度の関係については相当な数の報告が見られ成

* 森永乳業(株)装置開発研究所 (〒207 東京都東大和市立野 4-515)

** 横浜国立大学工学部物質工学科 (〒240 横浜市保土ヶ谷区常磐台 156)

書^{3)~5)}等でまとめられているが、同一濃度で粒子径分布が異なる場合の系統的な報告は比較的少ない^{3,6~9)}。分離クリームについても同様で脂肪濃度と粘度の関係はPHIPPS¹⁰⁾を始め数多く報告されて、蛋白質や乳糖など他の分散質の影響も検討されている¹¹⁾が、クリーム中の脂肪の粒子径分布と粘度の関係に関するものはLANGLEY¹²⁾が報告の一部として簡単に述べている以外は、GOULDENら¹³⁾が均質圧と脂肪球の体面積平均径の関係を報告したものしか見当たらない。そこでこの代表的な液状乳食品である分離クリームについて均質圧を変更して脂肪球の粒子径分布を変え、粘度との関係を調べたので報告する。

実 験 方 法

1. 粒子径分布の測定

粒子径分布の測定に関しては、その原理の違いによって異なる結果が得られやすい一方、同じ原理でも測定時の試料の前処理方法や計測パラメーターの設定等が重要であり、(財)ファインセラミックスセンター(JFCC)では各メーカーの報告から測定技術の標準化に向けての試みが行われており¹⁴⁾、また他の原理との併用で結果を確認することが望まれている。そこで、本実験を進める前に予備実験として粒子径分布の測定方法に関して本研究に適した方法の検討を行った。最近ではこれらの測定にレーザー回折・散乱式が広く用いられており、この原理については、林の解説¹⁵⁾を始め多く見られ、本誌でも紹介されている¹⁶⁾。この方式で脂肪球の粒子径分布を測定する場合には、試料を水で希釈し、攪拌などで強制的に分散させるため、粒子の状態に変化があることも考えられる。そこで本研究では、始めに(株)島津製作所のレーザー回折式SALD-2000型を用いてより精度の高い測定方法を検討した。同装置は0.030 μm ~280 μm の間を100分割してその粒子径とその相対粒子量を得るものである。

始めに標準サンプルとして最もよく用いられる198 nmのポリスチレンラテックスを測定し、2%以内の誤差でメディアン径が得られることを確認した。

つぎに比較・検討用の測定装置として、さらに他3メーカーのレーザー回折式、および遠心沈降式、走査型電子顕微鏡(SEM)写真の画像処理計測法、すなわち合計3種類の原理、6種類の装置を採用し、その試料として原料クリームおよび 6.9×10^7 と 3.9×10^7 Paの2度均質を受けたクリーム製品(フレッシュ100 WHIP、森永乳業(株))を用い、得られた粒子径分布のメディアン径を求めて比較した。ここで用いた画像処理に関してもその手法が現在確立されつつある途上であると考えられる^{17,18)}。すなわち上記の2種類の試料クリームは前報²⁾でSEM写真を掲載し、これを本研究では画像処理して計測したが、粒子が重なり合っている部分があるためここでは円相当径ではなく最大径を採用した。しかし2値化にあたって輪郭をどこまで採用するか決定によって得られる値が若干異なるものとなるので、今回はあくまでもレーザー回折式との比較にとどめることにした。SALD-2000型に関しては、A)分布関数を、予め対数正規と仮定した場合と全く仮定しない場合、B)絶対屈折率を1.40~2.10で8通り変更、の各測定条件で得られた値が異なるため各計器の分解能と値の頻度を参照して最も確かと考えられる値に近づくように検討し、結果として分布関数を仮定せず、絶対屈折率を1.60とする測定条件を選定した。これらの結果をTable 1に示すが、このように測定原理の異なる方法で、後に図で示すような広い粒子径分布を有する多分散系にもかかわらず、脂肪の形状がほぼ球であることなどから、それらの結果は比較的一致したものとなった。この結果、得られる値がほぼ妥当であることが確認できたため、引き続き本実験に用いた。また粒度分布計の違いによる結果の再現性を調べるため、追加実験を行ったが、ここでは(株)日機装のMICROTRAC-FRA型レーザー回折式と同じ測定条件

Table 1 Comparison of each particle analyzer in median value (μm)

	Raw cream	Fresh 100 whip
Laser diffraction I (Shimadzu)	3.1	1.7
Laser diffraction II (Nikkiso)	3.1	1.5
Laser diffraction III	4.1	2.2
Laser diffraction IV	3.3	1.7
Centrifugal acceleration	3.3	1.9
Image analysis	3.3	1.8

で用いた。

2. 実験方法

原乳をセパレーターにより 53°C で脱脂乳と脂肪 48 wt% クリームに分離し、10°C 以下に冷却し一日保存した (10°C の脂肪の密度¹⁹⁾ は 922 kg/m³)。この 48% 分離クリームの一部を脱脂乳を用いて 42% と 35% に再度薄め 3 種類の脂肪濃度として試料とした。また、均質後の脂肪球のいわゆるクラumping現象 (高圧力によって発生する小脂肪球群の乳化膜の損失・破壊による凝集) を遅らせるため、これらに乳化剤としてショ糖脂肪酸エステル (製品名: DK エステル F160, 三栄源エフエフアイ (株)) を 0.15% 加えたものも試料とした。また乳化剤なしの場合の再現性を調べるための追加実験では脂肪濃度を全く同一に作り、さらに低脂肪濃度の 25%, 15%, 5% も加えた 6 種類の試料を用いた。詳細な脂肪濃度の測定は標準法として採用されている Röse-Gottlieb 法によった。

つぎに実験装置を Fig. 1 に示す。同図で連続的にプレート式熱交換器 ④ を用いて 85°C、15 秒で加熱殺菌し、均質機 (ホモゲナイザー) ③ の圧力調整弁により均質圧力 P₁₀ を、解除した場合から最大 2.5×10⁷ Pa まで変えて均質処理を行い、10°C に冷却した。その後、速やかに粒子径分布および粘度 (B 型粘度計, トキメック (株)) を測定した。

① BALANCE TANK	⑥ COOLING SECTION
② CENTRIFUGAL PUMP	⑦ HOT WATER
③ HOMOGENIZER	⑧ WATER
④ HEATING SECTION	⑨ COLD WATER
⑤ COOLING SECTION	⑩ HOMOGENIZING PRESSURE

Fig. 1 Flow diagram of experimental apparatus

また、均質機内では均質バルブ部の細孔の大きさは牛乳を処理するときで均質圧によって 15~150 μm、剪断速度 $\dot{\gamma}$ は $5 \times 10^6 \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ が代表的な値である。今回のクリーム実験時の値はこれらよりやや大きい細孔または低い剪断速度であったと思われる。

今回用いた粘度計は Couette 型で回転数 0.6~60 rpm で測定するものでありローター No. 1 および 2 を用いたので剪断速度 $\dot{\gamma}$ は約 $0.16 \sim 16 \text{ s}^{-1}$ であった。この範囲で回転数 N を変えた測定結果を Fig. 2 に示すが、本試料はニュートン性が強いが若干の擬塑性を示し、流動指数 $n=0.94$ (脂肪濃度 48% のとき) であった。

実験結果および考察

1. 測定結果の整理方法

クリームは 10°C 前後でホイップされ、また熱交換、輸送、保存などのプロセスの操作温度を考慮し、ここでは代表として 10°C、60 rpm における粘度 μ を、均質圧 P との関係として、乳化剤なしと添加した場合および追加実験の結果について、それぞれ Fig. 3 に示した。同図に示すように同一脂肪濃度でも均質圧 P の上昇に伴い粘度 μ は上昇するが、濃度の高い方が粘度の増加する比率が高い。これは高濃度ゆえに細分化されたことにより脂肪球相互の干渉がより起きやすくなって粘度 μ が上昇し、やがてクラumping現象が生じるため粘度 μ は急激に上昇する傾向となる。また脂肪濃度 5~25% では増粘が見られなかった。これは脂肪球間の距離が大きいため、脂肪球同士の相互作用に変化がないためと考えられる。例として乳化剤なしのデータについて均質後の脂肪球群のメディアン径 d_m と粘度 μ の関係を Fig. 4 に示

Fig. 2 Relations between rotation-speed and viscosity of cream through homogenizer at released pressure

(fat weight concentration)

○, 47.6%; □, 41.6%; △, 34.7%

Fig. 3 Relations between homogenization pressure and viscosity at each fat %

Without emulsifier

○, 47.6%; □, 41.6%; △, 34.7%; ◇, 24.7%; ×, 14.9%; ▽, 5.0%.

With 0.15% emulsifier

●, 48.1%; ■, 42.2%; ▲, 35.4%

Fig. 4 Relations between median value and viscosity at each fat %

Without emulsifier

○, 47.6%; □, 41.6%; △, 34.7%

す。同図においても、ある均質圧以上ではクラumping現象により脂肪球が凝集し見かけの粒子径は逆に大きくなって著しい増粘の原因となっていることを示している。これらクラumpingの発生の有無を知るために電気泳動法による電位の測定を試みたが測定結果からこれを判断できなかったため、本研究では10 000 倍のSEM写真、および各試料を水で薄めて光学顕微鏡を用いた

1 000 倍の拡大写真で確認することにした。SEM写真では細部は観察できたがクラumpingの発生の有無は光学顕微鏡写真の方が判りやすかったため、この一例をFig. 5に示す。同図は41.6%クリームで、a) が均質圧 5.89×10^6 Pa でクラumpingが見られないとき、b) が均質圧 9.81×10^6 Pa でクラumpingが見られるときを示す。クラumpingが発生すると脂肪球は粒子集団を結成し粘度を急激に高め、最終的には流動性を失う。このような場合には有効体積分率という概念を導入した研究例²⁰⁾も見られるが、この範囲はクリーム類製造時の操作条件の

Fig. 5 Microscope photos of creams

- a) Fat globules without cramping
- b) Fat globules with cramping

検討外であり実用性がないので本研究から除外することにした。そこでこれらの写真と、Fig. 4より求めたメディアン径の変曲点を参照して、濃度35~48%ではクラumpingが発生する直前までを検討データとして選定した。これはFig. 3に示したこの濃度のデータの約2/3である。また濃度5~25%では増粘が見られなかったため以後の検討から削除した。

また、Fig. 5-a)の場合を粒子径分布の測定結果の一例としてFig. 6に示す。なお他の測定においても粒子径分布は同様の傾向であった。

2. 粒子径分布と粘度の相関

整理方法であるが、脂肪球が細分化され粘度が増加する理由として考えられるのは、一般的な分散系の粘度に関して述べられているように分散粒子（ここでは脂肪球）の容積比表面積が大きくなり、分散粒子同士の接触・摩擦による抵抗が大きくなること⁶⁻⁹⁾、およびクリームの場合では脂肪球の比表面積の増加とともに表面の乳化物質が相対的に減少し乳化状態、界面状態が変化すること^{21,22)}が挙げられる。しかしこれらのそれぞれ単独では本実験結果を良好に説明できないため、この両者が複雑に相乗作用しているものと考えられる。そこで本研究ではこれらを均質操作の結果として細分化された粒子径分布に従って、脂肪を球と見なして得られる体面積平均径より求めた容積比表面積 S を代表パラメーターとして選定することにし、乳化剤なしのクリームについて、その粘度 μ との関係をFig. 7に示した。

次に、脂肪体積分率 ϕ （ここで $0 < \phi < 1$ ）をパラメーターとして、均質圧を解除したクリームの値 S_0 および μ_0 を用い容積比表面積の比 $(S/S_0) - 1$ （ここで $0 \leq (S/S_0) - 1$ ）と粘度比 $(\mu/\mu_0) - 1$ の相関を求めるため、結果をFig. 8に示した。これより比表面積はある濃度でクラumpingが起こる前

にある値に漸近する傾向を示したため、このような漸近回帰の実験式²³⁾として、次式を得、Fig. 8に実線で示した。

$$(\mu/\mu_0) - 1 = \alpha \ln [1 + \beta \{(S/S_0) - 1\}]$$

$$(\alpha = 0.47 - 1.4\phi, \beta = 2.5 - 12\phi) \quad (1)$$

これは10°Cにおける分離クリームの粘度に関して均質操作による粒子径分布の変化を考察した式である。これより粘度 μ の増加と脂肪球の比表面積 S の増加は直

Fig. 7 Relation between specific surface area and viscosity at each fat %

Without emulsifier

○, 47.6%; □, 41.6%; △, 34.7%

Fig. 8 Correlation with empirical formula at each fat %

Without emulsifier

○, 47.6%; □, 41.6%; △, 34.7%

With 0.15% emulsifier

●, 48.1%; ■, 42.2%; ▲, 35.4%

Fig. 6 One example of particle size distribution in 41.6% fat cream homogenized at 5.89×10^5 Pa

Table 2 Comparison of viscosity (mPa·s) and median value (μm) in parenthesis with different fat contents

	Fat content (%)		
	47.6	41.6	34.7
Raw cream	99.3 (3.1)	46.6 (3.1)	19.2 (3.1)
Cream through homo	37.8 (3.3)	20.9 (3.2)	13.8 (3.1)
" (24h later)	46.2 (3.3)	23.3 (3.1)	15.6 (3.2)
" (48h later)	45.6 (3.3)	23.8 (3.2)	15.3 (3.2)

線関係ではないが、これは比表面積 S の増加は分散質の接触・摩擦の機会を増加させるだけでなく、脂肪球が分散質の場合には比表面積の増加は界面状態も不安定側に変化させるため、両者が相乗的に影響しあった結果、ある点から粘度の上昇が大きくなる傾向になると考えられる。どちらがより影響しているかは、本実験結果からは結論づけられないが、この結果は、この比表面積の増加による両者の合計の影響を表わしている。また、Fig. 8 上には参考のため乳化剤を 0.15% 添加した結果も示した。さらに Table 2 に示したように実験直前の原料クリームも同様に粘度と粒子径分布を測定したが、本実験の均質圧解除で均質機を通過しただけの試料に比べてメディアン径 d_m は僅かに小さいにもかかわらず粘度は大きく式 (1) は当てはまらない。従って、この式の適用すべき範囲は加熱・均質・冷却のプロセスを経た直後の分離クリームに関して成立する。さらに Table 2 より 24 時間保存後は粘度の小さい増加が見られ、48 時間後は 24 時間後の値とほぼ同じである。

均質工程における均質圧力の状況により、分離クリームの粘度は著しく変化するが、本研究では、脂肪球の微粒化およびその分散状態が大きな影響を与えていることが確認された。これらの現象は、脂肪球の細分化による混相流体としての溶液構造の変化によって、流体の増粘が生じることを示しており、溶液構造の詳細を把握することが重要である。ここでは分離クリームの均質後の粘度変化に関して、乳濁液および懸濁液の粘度に関する手法を用いて混相系として脂肪の粒子径分布の要素を導入して検討し、その分布より容積比表面積を計算して粘度との関係をまとめた。

レーザー式による粒子径分布の測定は簡易にできるものであり、その結果より容積比表面積を算出するのも簡単なプログラムの追加でできる。従って今回用いた脂肪の粒子径分布をパラメーターとして採用することは、粘度だけでなく殺菌後のクリーム製品の基本的諸物性、例

えば脂肪浮上、ホイップ時間、オーバーラン、消化・吸収などの諸研究にも役立つものと考えられる。

要 約

均質工程の研究の一環として、代表的な液状乳食品である分離クリームの脂肪濃度をえて均質処理を行い、その圧力の違いによる粘度の変化に関する整理方法を検討した。

1) 分離クリームでは同一濃度であっても均質操作後に粘度は大きく変化するが、この均質後の粘度変化に関して、乳濁液および懸濁液の粘度に関する手法を参照して、混相系として脂肪球の粒子径の要素を導入して検討することにし、その測定方法について詳細に検討した。

2) 実験結果より、均質圧力と粘度、脂肪球の粒子径と粘度、容積比表面積と粘度の関係を検討し、その結果脂肪球の粒子径分布より求めた容積比表面積を計算して粘度との関係を取り扱えば把握しやすいものであった。

3) 分離された後、加熱・均質・冷却工程を経たクリームについてその直後の粘度変化の相関を式 (1) として提出した。

使用記号

d : 粒子径 [μm], d_m : メディアン径 [μm], n : 流動指数 [—], N : 粘度計の回転数 [min^{-1}], P : 均質圧力 [Pa], q : 相対粒子量の差分値 [%], Q : 相対粒子量の積算値 [%], S : 容積比表面積 [m^2/m^3], S_0 : 均質圧解除の試料の容積比表面積 [m^2/m^3], α, β, ϕ によって定まる式 (1) の定数, $\dot{\gamma}$: 剪断速度 [s^{-1}], μ : 粘度 [$\text{mPa} \cdot \text{s}$], μ_0 : 均質圧解除の試料の粘度 [$\text{mPa} \cdot \text{s}$], ϕ : 脂肪体積分率 [—]

引 用 文 献

- 1) SHIDARA, H. and DENN, M.M.: *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 48, 101 (1993).
- 2) SHIDARA, H. and DENN, M.M.: *J. Society Rheology, Japan*, 22, 86 (1994).

- 3) SHERMAN, P.: "エマルジョンの科学" p. 296, p. 301, 朝倉書店 (1971).
- 4) テクノシステム社: "分散・凝集の解明と応用技術" p. 161 (1992).
- 5) 信山社サイテック: "分散系レオロジーと分散化技術" p. 19 (1991).
- 6) 森 芳郎・乙竹 直: 化学工学, **20**, 488 (1956).
- 7) SAUNDERS, F.L.: *J. Colloid Sci.*, **16**, 13 (1961).
- 8) MATSUMOTO, S. and SHERMAN, P.: *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 525 (1969).
- 9) PARKINSON, C., MATSUMOTO, S. and SHERMAN, P.: *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 150 (1970).
- 10) PHIPPS, L.W.: *J. Dairy Res.*, **36**, 417 (1969).
- 11) VAN VLIET, T. and WALSTRA, P.: *J. Texture Stud.*, **11**, 65 (1980).
- 12) LANGLEY, K.R.: *J. Dairy Res.*, **51**, 299 (1984).
- 13) GOULDEN, J.D.S. and PHIPPS, L.W.: *J. Dairy Res.*, **31**, 195 (1964).
- 14) 早川 修・中平兼司・椿淳一郎: JFCC Review, No. 5, 116 (1993).
- 15) 林 茂: 粉体工学会誌, **27**, 49 (1990).
- 16) 小原忠彦・唐沢秀行・大日方洋: 日食工誌, **40**, 414 (1993).
- 17) 小泉文弘・西谷紘一・樺田栄一・小松規秀: 化学工学論文集, **19**, 1120 (1993).
- 18) LANGTON, M. and HERMANSSON, A-M.: *Food Hydrocolloids*, **7**, 11 (1993).
- 19) MULDER, H. and WALSTRA, P.: "The milk fat globule", p. 30, Commonwealth Agricultural Bureaux Farnham Royal, Bucks., England (1974).
- 20) 永沢 信: 食品コロイド学, p. 80, 光琳 (1985).
- 21) 野田正幸: 雪印乳業技術研究所報告, **85**, 57 (1987).
- 22) 山内邦男・横山健吉: "ミルク総合事典", p. 182, 朝倉書店 (1992).
- 23) SNEDECOR, G.W. and COCHRAN, W.G. (畑村又好・奥野忠一・津村善郎共訳): "統計的方法", p. 417, 岩波書店 (1972).

(平成6年2月25日受理)