動的表面張力によるカゼイン溶液中での食品用乳化剤の 起泡阻止効果の評価

宮本忠博*・深山 晋*・西山貞雄*・江角邦男**

Evaluation of Antifoaming Action of Food Emulsifier in Casein Solutions by Dynamic Surface Tension Measurement

Tadahiro MIYAMOTO*, Susumu MIYAMA*, Sadao NISHIYAMA*
and Kunio ESUMI**

* *Aluminum Can Development Center, Mitsubishi Materials Corporation,
1500 Suganuma, Oyama-cho, Sunto-gun, Shizuoka 410-13*

** *Department of Applied Chemistry and Institute of Colloid and Interface Science,
Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162*

The foaming behavior of model solutions for coffee drinks with milk, in the presence of emulsifiers, was investigated by static surface tension, dynamic surface tension and bubble volume measurements. The chosen model solutions consisted of casein solution (0.87 wt%) containing a defoaming agent (Sucrose laurate L195 : L, 200 ppm) and/or a dispersion agent (Sucrose palmitate P 1670 : P, 0~25 ppm). The dynamic surface tension of model solutions decreased gradually with bubble formation time. Especially when a particle size of L was conditioned to 5 to 7 μm and P was present in the solutions, the dynamic surface tension reduced remarkably down to 44 mN/m within one second of bubble formation time. This behavior was an appropriate indication of the antifoaming action. Evaluation of antifoaming action by bubble volume measurement was closely correlated with that by the reduction in the dynamic surface tension of model solutions. In addition, applying static surface tension measurement to predict antifoaming action of food emulsifiers was also found to be unsuitable.

(Received Sep. 20, 1995)

缶胴の壁厚の薄い飲料用オールアルミニウム缶に非炭酸系飲料を充填する場合、飲料を充填後、巻締めする直前に液体窒素を滴下し、気化させ、缶の形状を保持させる技術が開発されている¹⁾。ところで缶飲料の種類によっては開缶前によく振って内容物を均一分散させるものがある。その際、泡立ちが原因で開缶時に内容物が噴き出すという問題がある。その代表的な飲料にはミルク入りコーヒーがある。この噴き出し問題を解決する一つの方法として、あらかじめ食品添加物として認可されている乳化剤²⁾で起泡阻止効果を示すものを飲料に添加しておく方法がある。

この場合起泡を阻止できる乳化剤の選定には、HLB値が参考にされ、振とう泡立ち量の測定³⁾からその種類と添加量が決められてきた経緯がある。しかしながら、この方法では試行錯誤の繰り返し避けられず、多大の時間と人手を必要とする。その選定を効率的に行うためには、乳化剤の起泡阻止効果を界面化学的に研究することで、消泡メカニズムを解明し、消泡パラメータを見出すことが求められる。

ところでRoss⁴⁾によれば消泡メカニズムは、消泡剤の泡膜への吸着、侵入、拡張、破泡の4つの過程に分けられる。そこで本研究ではその吸着過程に着目し、ミル

* 三菱マテリアル(株)アルミ缶開発センター (〒410-13 静岡県駿東郡小山町菅沼 1500)

** 東京理科大学理学部応用化学科・界面科学研究所 (〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3)

ク入り飲料のモデル溶液としてカゼイン溶液を選び、起泡阻止効果を有する食品用乳化剤の泡膜への吸着挙動を動的表面張力の測定⁹⁾から研究し、消泡メカニズムの解明の一助とすることを目的とした。

実験方法

1. 起泡剤、消泡剤、分散剤の選定

起泡剤には牛乳蛋白質の主成分を成すカゼイン⁶⁾を選んだ。消泡剤には食品添加物の範ちゅうで、表面張力が低く、HLB 値が 0 に近い親油性の乳化剤であるショ糖ラウリン酸エステル⁷⁾ (三菱化学製, L 195, 以下 L と略記する) を、また、分散剤には変敗防止⁸⁾ を主目的にミルク入りコーヒーに添加されている HLB 値が約 16 の乳化剤であるショ糖パルミチン酸エステル (三菱化学製, P 1670, 以下 P と略記する) を選んだ。

2. 試料溶液の調整

カゼイン 8.7 g を 0.1 N-NaOH 387 ml に溶かし、イオン交換水で全体を 1 000 g とする。スターラーで全体が透明になるまで攪拌した後、1 N-HCl を用いて pH 6.6 になるように調整した。以下単にカゼイン溶液と略記する。

L が 200 ppm, P が 0~25 ppm 添加された測定溶液は以下のように調整した。

P を 0~1.5 g の範囲で所定量量り取り、イオン交換水を 48 g 加えてスターラーで均一に分散させた後、70℃ の湯中で全体が透明になるまで攪拌した。次に、L を 12 g 量り取り、前述の P の水溶液に加えて、ハンドミキサーまたはスターラーを用いて 70℃ の湯中で 10 分間攪拌した。ここでできた 20% エマルジョン溶液をカゼイン溶液あるいは水に対して L として 200 ppm となるように加え、スターラーにて約 30 分間攪拌したものを測定溶液とした。

なお、L の添加量は本実験を通して 200 ppm に固定した。

3. ショ糖ラウリン酸エステルの粒度分布測定

20% エマルジョン溶液の少量をガラスプレートに滴下し、イオン交換水で 2~3 倍に薄め、東京ユニオン社製光学顕微鏡を用いて 200 倍で写真撮影をした。そして 500 個以上⁹⁾ のデーターが得られるように写真上に写された全ての粒子からまず個数基準粒度分布⁹⁾ を求め、次にこれを粒子の重量に換算して重量基準粒度分布⁹⁾ にした。粒径の区分は 2.5 μm である。なお、重量基準粒度分布を採用したのは、工業的に消泡剤を管理するには通常重量が使われることによる。

4. 静的及び動的表面張力の測定

溶液の静的表面張力の測定には KRÜSS 社製、自動表面張力計 K 12 を、また、動的表面張力の測定には KRÜSS 社製、動的表面張力計 BP 2 を使用した。

静的表面張力は Wilhelmy 法によって行った。

動的表面張力は最大泡圧法によって行った。コンプレッサで空気を送り、泡の発生する速度を変化させ、その時の泡の内部の圧力を読み取り、Laplace の式から表面張力を求める (算出方法は藤原¹⁰⁾ が詳しく記述しているのでここでは省略する) ものである。本装置での泡の発生速度の下限は 1 秒間に 0.6 個であり、最大泡圧に達する時間は泡生成時間の半分であると近似し、これを気泡生成時間と定義すると、この場合は 0.83 秒に相当する。同じく上限は 1 秒間に 10 個であり、気泡生成時間で 0.05 秒に相当する。

なお、溶液中への送気には直径 1.4 mm のテフロン製のキャピラリーを用い、深さは界面から 10 mm とした。溶液の温度は ±0.3℃ の精度で制御した。

5. 泡立ち量の測定

測定溶液を約 100 ml 計り取り、底にボールフィルタの付いたメスシリンダに入れ、N₂ ガスを 300 ml/min の流量で送気し、20 秒後の泡体積を読み取った。

なお、測定回数は 2 回とし、グラフにはその平均値をプロットした。

実験結果及び考察

1. 各温度でのショ糖ラウリン酸エステルの起泡阻止効果

カゼイン溶液単独とカゼイン溶液に L が 200 ppm と P が 25 ppm 添加された溶液 (これをカゼイン (200 L + 25 P) 溶液と略記し、以後添加濃度については同様の表記法とする) での泡立ち量の結果を Fig. 1 に示した。

この結果から、L の起泡阻止効果は 25℃ 近辺において最も発揮されることが認められた。したがって以下の実験は全て 25℃ で行った。

2. 静的表面張力と泡立ち量との関係

水および水 (200 L) とカゼイン溶液及びカゼイン (200 L) 溶液での P の添加濃度と静的表面張力との関係を Fig. 2 に示した。これより P 単独の場合、水では P の添加量が 3 ppm まで静的表面張力は急激に減少しそれ以上では約 35 mN/m 前後で一定となった。一方、カゼイン溶液では P の添加量の増加と共に静的表面張力ははじめの数 ppm までは急激に、それ以後は緩やかに下がり、20 ppm で水の場合と一致した。このことは、P は

Fig. 1 Relationship between bubble volume and temperature for casein solutions with or without 200 ppm L195 and 25 ppm P 1670

Fig. 2 Influence of P 1670 concentration on static surface tension of several solutions at 25°C

水だけでなくカゼイン溶液でも気-液界面に吸着していると考えられる。このように2種以上の表面活性物質の存在する系での静的表面張力は、Pのようにより表面活性の強い物質に支配されることが確認された。

一方、水 (200 L) およびカゼイン (200 L) 溶液では P の濃度を変化させても静的表面張力の値はそれぞれ約

23 mN/m, 約 27 mN/m で一定となった。後者の方が前者よりも静的表面張力が高くなっていることはカゼイン、L および P という3種類の表面活性物質が共存した系では、L、P の共存した系よりも表面活性を弱めていることから表面に吸着した際にそれら3種が何らかの複合体を形成していることが示唆される。

次にカゼイン (200 L) 溶液での P の添加濃度と泡立ち量との関係を Fig. 3 に示した。これは P の添加量を 0 ~ 25 ppm まで変動させ、ハンドミキサーで攪拌した試料溶液を用いた場合の泡立ち量を示す。静的表面張力からはカゼイン (200 L) 溶液に対する P の添加量の効果は明瞭ではなかったのに対して、泡立ち量では P が増えるに従って増加していく挙動が観察された。このことは、泡立ちという時間に依存する現象は、平衡値である静的表面張力の値からでは予測が困難である¹¹⁾ことを意味していると思われる。そこで次に時間に依存した現象を理解するために、最大泡圧法を原理とした動的表面張力を測定し、各種溶液での表面活性物質の泡膜への吸着速度を調べることにした。

3. 動的表面張力と泡立ち量との関係

(1) カゼイン、ショ糖ラウリン酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステルの泡膜への吸着速度

カゼイン溶液、カゼイン (200 L) 溶液、カゼイン (25 P) 溶液、カゼイン (200 L + 25 P) 溶液と水、水 (200 L)、水 (25 P) の動的表面張力の測定結果と平衡値に相当す

Fig. 3 Relationship between bubble volume and P 1670 concentration for the casein solution containing 200 ppm L195 at 25°C

る静的表面張力の測定結果を Fig. 4 に示した。カゼイン溶液、水 (25 P)、水 (200 L) の動的表面張力の測定結果では、カゼイン溶液のみが水に比べて顕著に表面張力を下げた。水 (25 P)、水 (200 L) の場合は水に比べて僅かに表面張力を下げたにすぎなかった。一方、水 (25 P)、水 (200 L) の静的表面張力はそれぞれ 35、25 mN/m であり、平衡時に L と P は界面に吸着していると考えられる。このことから、カゼインは測定した気泡生成時間内で界面に多く吸着するが、P 及び L は吸着しづらいことが予想された。

次にカゼイン溶液、カゼイン (200 L) 溶液、カゼイン (25 P) 溶液での動的表面張力の挙動を比較すると、カゼイン (200 L) 溶液はカゼイン溶液とほぼ同じ挙動であったことから、L はほとんど界面には吸着できず、カゼインのみが吸着されていることが推察された。そしてカゼイン (200 L) の静的表面張力は 29 mN/m と動的表面張力に比べてかなり低いことから、平衡において L はカゼインと何らかの複合体を形成し界面に吸着していることが示唆される。一方、カゼイン (25 P) 溶液ではカゼイン溶液に比べ気泡生成時間が 0.5 秒以上の領域で大きく表面張力を下げた。つまり P はカゼインと共存することにより、界面への吸着速度を速める効果を発揮していると考えられる。また、カゼイン (25 P) の静的表面張力は 35 mN/m であり、この値は Fig. 2 の結果から得られた

水 (25 P) の平衡値と一致した。

カゼイン (200 L+25 P) 溶液は、カゼイン (25 P) 溶液に比べて気泡生成時間が 0.5 秒以上の領域で動的表面張力をさらに数 mN/m 下げた。このことから、消泡剤として用いた L はカゼインと P を介して泡の界面への吸着速度を速めているのではないかと推測される。

さて、Ross⁴⁾ の考え方による消泡メカニズムの第一段階は上記によって理解されたが、具体的な L の起泡阻止能力を論じるには、L が泡膜に吸着してから破泡に至る過程を明らかにしなければならない。

ところで、一般にミルク飲料では調液時にホモジナイザーによる均一均質化処理がされる。そのため L の粒子径の効果を先ず把握しておく必要がある。したがって以下に L の粒子径と P の濃度が泡立ち量にどのような影響を与えるのかを調べることにした。

(2) ショ糖ラウリン酸エステルの粒子径及びショ糖パルミチン酸エステルの濃度の影響

カゼイン (200 L) 溶液、カゼイン (200 L+8.3 P) 溶液、カゼイン (200 L+25 P) 溶液での L の平均粒子径 (以後単に粒子径と略記する) と泡立ち量との関係を Fig. 5 に示した。この図から L の粒子径が同じ場合、P を含む方が起泡阻止効果を強く示し、8.3 P よりも 25 Pの方が効果が大きいことがわかった。また、P の濃度を一定にした場合には、L の粒子径が大きくなるに従って泡立ち量は減少し、極小点が現れた。なお、Fig. 3 では

Fig. 4 Relationship between dynamic surface tension and different bubble formation time and static surface tension for several solutions at 25°C

Fig. 5 Effect of L195 particle size on bubble volume of the casein solutions containing 200 ppm L 195 at 25°C

L の粒子径を制御しないで単に P の添加量だけを変動させたときの泡立ち量を示しているが、L の粒子径を調整した場合は Fig. 5 のように P の濃度の効果が明らかになった。

ところで、L の重量基準粒度分布をカゼイン (200 L) 溶液の場合と、カゼイン (200 L+25 P) 溶液の場合についてそれぞれ Fig. 6 と Fig. 7 に示した。以下にこれらの重量基準粒度分布を持った L の吸着速度と起泡阻止効果との関係を把握することとした。

カゼイン (200 L) 溶液中での L の粒子径と動的表面張力との関係を Fig. 8 に示した。このことからわかるように P が共存しない場合にはカゼイン溶液と比べ L の粒子径の動的表面張力に与える効果はほとんど見られなかった。また、平衡値に相当する静的表面張力もほぼ同じ値を示し粒子径の効果は顕著でなかった。

一方カゼイン (200 L+25 P) 溶液中での動的表面張力の結果を Fig. 9 に示した。カゼイン (200 L) 溶液の場合に比べ P が加わることによって動的表面張力は大きく低下し、その効果は粒子径が大きくなるに従って大きくなった。この挙動は Fig. 5 の泡立ち量に反映されている。つまり、P が共存すると前で述べたようにカゼインと P との相乗効果により L の吸着速度は速められ、泡の発生速度の下限値 (0.83 秒) では P が共存しない場合に比べて泡膜に L が効果的に吸着していると考えられる。また、平衡値に相当する静的表面張力の結果は粒子

Fig. 6 Particle size distribution of L 195 in the casein solutions containing 200 ppm L 195 at 25°C

Fig. 7 Particle size distribution of L 195 in the casein solutions containing 200 ppm L 195 and 25 ppm P 1670 at 25°C

Fig. 8 Effect of average particle size of L 195 (200 ppm) on dynamic surface tension and static surface tension of the casein solutions at 25°C

径が大きくなるに従って低い値を示し、界面に多くの L が集まっていることがわかる。

また、Fig. 5 から明らかなように、L の粒子径が 5~6 μm 以上になると泡立ち量に顕著な減少がみられなかった。このことは消泡剤の泡膜への進入する深さが泡膜の厚さに一致したときに破泡が起こり¹²⁾、それ以上粒子が大きくなっても破泡に効果を発揮するわけではないことを示している。換言すれば、添加した消泡剤の濃度が一

Fig. 9 Effect of average particle size of L 195 (200 ppm) containing 25 ppm P 1670 on dynamic surface tension and static surface tension of the casein solutions at 25°C

定の条件では粒子が大きくなるにつれて泡膜近傍に存在する消泡剤の粒子の数は逆に減るので、起泡阻止効果には粒子の大きさの最適値があると考えられる。

本報では主に消泡剤の泡膜への吸着速度に着目したが、低温、高温での起泡阻止効果についても説明する点があり、現在研究中である。

要 約

ミルク入り飲料での起泡阻止を目的に、起泡モデル液としてカゼイン溶液を選び、分散剤である P の共存の有無による L の消泡剤としての効果を界面化学的に理解するため、静的表面張力、動的表面張力および L の粒子径から検討し、以下のことがわかった。

- (1) P の界面への吸着速度は水 (P) の場合よりもカ

ゼイン (P) の場合の方が速くなる。

- (2) カゼイン溶液で L は P を介して吸着速度が速められ、界面でカゼインと L と P は何らかの複合体を形成していることが示唆される。

- (3) L の界面への吸着速度は P の濃度が一定の場合、その粒子径が大きくなるにしたがって速くなる。

- (4) 気泡生成時間の下限値 (0.83 秒) での動的表面張力と泡立ち量との間に相関があり、消泡パラメータとして動的表面張力の値は有効である。

終わりに、本研究の発表の機会を与えて頂いた三菱マテリアル(株)アルミ缶開発センター所長、三好直樹氏に深謝致します。

文 献

- 1) 西山貞雄：包装技術，**23**，1077 (1985)。
- 2) 富田昌暁：全国清涼飲料工業会編，ソフトドリンクス技術資料，No. 112，24 (1995)。
- 3) 佐々木恒孝：油化学，**42**，712 (1993)。
- 4) Ross, S.: *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 429 (1950)。
- 5) MILLER Jr. T.E. and MEYER, W.C.: American Laboratory, Feb. 91, (1984)。
- 6) 皆川悦雄：ニューフードインダストリー，**35**，55 (1993)。
- 7) 特公平 06-216420。
- 8) 諏訪信行：日食工誌，**33**，44 (1986)。
- 9) 日本化学会編：実験化学講座 (丸善，東京) p. 380 (1977)。
- 10) 藤原正美：表面，**32**，62 (1994)。
- 11) HIRT, D.E., PRUD'HOMM, R.K., MILLER, B. and REBENFELD, L.: *Colloids and Surfaces*, **44**, 101 (1990)。
- 12) PRINS, A.: Food Emulsions and Foams (E. DICKINSON, ed.), Royal Society of Chemistry Special Publication No. 58, p. 30 (1986)。

(平成 7 年 9 月 20 日受理)