

## 多孔質膜を用いる乳化技術とその特性

鈴木寛一

新しい膜利用技術である膜乳化法の乳化条件と注意点, 特徴, 膜乳化用の膜, 膜乳化法の応用性などを解説した。膜乳化には, 分散相液体を膜に直接圧入する方法と予備乳化エマルジョンを膜透過させる方法の2つがあり, いずれも調製されるエマルジョンがO/W型の場合は親水性膜, W/O型の場合は疎水性膜を用いる。膜乳化エマルジョンの粒子径分布は主に膜の細孔径分布に依存し, 均一細孔径の膜を用いれば単分散エマルジョンが調製できる。予備乳化を伴う膜乳化法では, 膜乳化が容易で生産性も高く, 膜の界面特性を利用したエマルジョンの転相も可能である。また, 膜乳化エマルジョンの単分散性に着目したエマルジョンの物性研究への応用例も紹介した。

キーワード: 膜乳化, 単分散エマルジョン, 親水性膜, 疎水性膜, 予備乳化, 転相

### 1 はじめに

これまで各種エマルジョンの調製には, 攪拌(かくはん)乳化機や高圧ホモジナイザーなどで機械的ずりをかけて分散相液体を微小粒子に分散させる分散型乳化法<sup>1)</sup>が主に用いられてきた。組成が同じ場合には, エマルジ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そろったエマルジョンは調製できたが, 任意の粒径範囲で粒径のそろった単分散的なエマルジョンを得ることはできなかった。これに対して, ほぼ任意の粒径の単分散エマルジョンの調製を可能とした「膜乳化法」は新しい乳化技術としてだけでなく, 新しい膜利用技術としても関心が高まりつつある。

膜乳化法とは「多孔質膜の細孔に分散相液体を通し, 微小液滴化して連続相中に分散させることによりエマルジョンを得る技術」<sup>2,3)</sup>であり, 分散型乳化法の一つと考えられる。膜乳化法で調製されるエマルジョンの特性

は用いる油脂類や乳化剤, その他の成分の種類や濃度, 乳化条件等によって異なるが, 良好な状態で膜乳化が行なえれば, 生成したエマルジョンの粒径分布は主に使用する多孔質膜の細孔径分布によって決まる。したがって, もし多孔質膜の細孔径分布を任意に制御することができれば, 原理的には希望する粒径分布のエマルジョンが調製できることになり, 細孔径が均一ならば理想的な単分散エマルジョンの調製も可能である<sup>4)</sup>。この膜乳化法では, 膜を介して乳化を行うため従来の機械的な乳化法のようにどのような組成や物性のエマルジョンでも調製可能ではないが, 材料に強い機械的ずりをかけることがないことから, これまでの乳化法では得ることのできなかった性状のエマルジョンを調製できる可能性など膜乳化の特徴も明らかになりつつある。ここでは, この膜乳化法についての概要と乳化特性および応用性等について述べる。

### 2 膜乳化の条件と特性

膜乳化の原理は一見簡単のように見えるが, 膜乳化を良好な状態で行うためには以下に説明するような幾つか

の条件を満足しなければならない。現在、この膜乳化法として、分散相液体を直接多孔質膜に圧入し連続相中に分散させる方法<sup>2,4~6)</sup>と、予備乳化で調製した粒径の粗いエマルション（予備乳化エマルション）を多孔質膜に通して膜乳化を行う方法<sup>7,8)</sup>の二つの方法が提案されている。

これら膜乳化の二つの方法に共通している必須の条件として、膜乳化の期間中、膜面が連続相液体で十分濡れているように保つ必要がある。そのため、O/W エマルションを調製する場合には親水性膜を、W/O エマルションを調製する場合には疎水性膜を用いることが重要である。また膜と連続相との親和性と生成するエマルションの安定性を高めるために、連続相または連続相と分散相に適切な乳化剤を添加することも必要である。以下に二つの膜乳化法について、それぞれの条件と特性について概説する。

### 2.1 分散相液体の直接膜乳化法

この方法でO/W エマルションを調製する場合には、図1のように水相で濡れた親水性多孔質膜の細孔に油相を直接圧入し、連続相である水相側に分散させる。その逆に、油相で濡れた疎水性の多孔質膜に水相を圧入し、油相側に分散させてW/O エマルションを得る。分散相となる液体を直接膜に通しながら、その分散相で膜が濡れないように保つのは容易ではなく、膜乳化を行うためには上述の膜乳化の共通の注意に加えて、更に次のような注意が必要である。

- 1) 分散相の膜透過速度を膜透過の下限速度付近の低い範囲に抑えて、膜が分散相で濡れないような条件を満足するよう注意する。
- 2) 膜面への連続相の供給を促すため、連続相の攪拌または循環を行う。
- 3) 膜面での連続相の濃度低下が起きないように、分散相濃度を低く抑える。

これらの適切な条件が満たされないと、生成するエマルションの単分散性が低下したり、分散相が膜を透過せず膜乳化そのものが不可能になる。1)の膜透過速度には特に注意を要する点である。

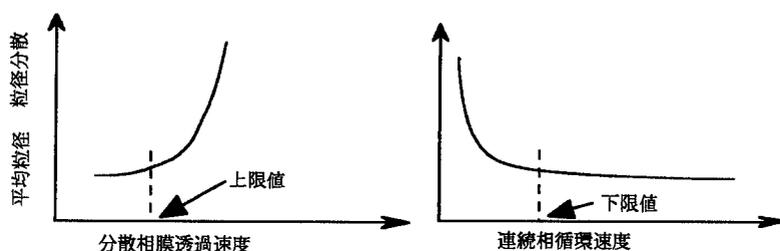


図2 分散相を膜に直接圧入する膜乳化法の一般的特性

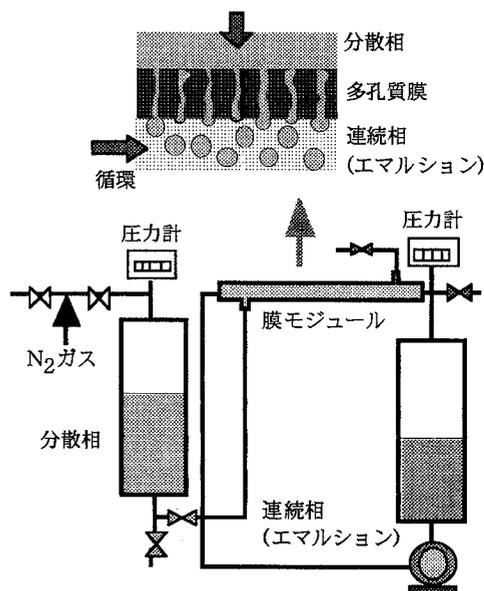


図1 分散相を膜に直接圧入する膜乳化法の装置概念図

調製されるエマルションの粒径分布や平均粒径と操作条件との関係は図2に示すような傾向を示すが、分散相の膜透過速度の上限値や連続相の循環速度の下限値などは使用する膜や油、乳化剤の性状に大きく依存するため一概には言えない。希望する性状のエマルションを得るための適切な条件は、それぞれのエマルション系において実験的に決める必要がある。分散相液体の直接乳化法で調製されるエマルションの平均粒径は使用する油や乳化剤の種類、乳化安定剤等の添加、エマルションの型等の乳化条件によって影響を受け、膜の平均細孔径の3.25倍<sup>1)</sup>または5倍<sup>5)</sup>、W/O エマルションで5.4~7.4倍<sup>6)</sup>などの報告がある。

### 2.2 予備乳化を伴う膜乳化法

単分散性の高いエマルションが調製できる膜乳化の特徴を損なわずに生産性を高めるためには、分散相の膜透過速度を高めても分散相で膜が濡れてしまわないような

技術を開発する必要がある。その一方法として筆者らは、あらかじめ緩やかな条件での乳化で、使用する多孔質膜の平均細孔径よりサイズが大きく、調製したいエマルジョンと同型のエマルジョン（このエマルジョンを予備乳化エマルジョンと呼ぶ）を調製し、図3に示すようにこの予備乳化エマルジョンを多孔質膜の細孔を通して膜乳化を行なうことで目的の単分散のエマルジョンを得る方法を提唱した<sup>7,8)</sup>。この方法を「予備乳化を伴う膜乳化法」と呼んでいる。予備乳化の方法は別に問わないが、多孔質膜の細孔径よりサイズが小さいエマルジョンは細孔を素通りするため、単分散性を高めるためには可能な限り粒径の粗い予備乳化エマルジョンを調製するのが望ましい。この方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、適切な膜を選べば膜が分散相で濡れることは極めて少なく、予備乳化エマルジョンの膜透過速度と分散相濃度に制限がない。さらに、この方法では予備乳化エマルジョン全体を膜を通して膜乳化を行うため、連続相の攪拌や循環を行う必要がなく、装置構造を単純化できることも利点である。

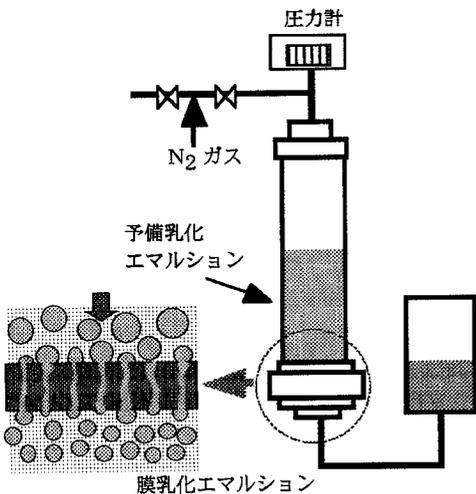


図3 予備乳化を伴う膜乳化法の乳化実験装置の概略図

この方法で調製されるエマルジョンの平均粒径は平均細孔径の2倍程度であるが、図4の例<sup>8)</sup>に示すように、予備乳化エマルジョンの膜透過速度が高くなるほど膜乳化で得られるエマルジョンの平均粒径は減少し、さらに単分散性も向上する。粒径の粗い予備乳化エマルジョンを用いる場合は、希望する単分散性が得られる膜透過流速以上の条件で膜乳化を行うことが大切である。このような傾向はO/W型とW/O型のいずれも同様に観察されるが、エマルジョンの平均粒径や粒径分布などは、予備乳化エマルジョンの膜透過速度に加えて、用いる乳化

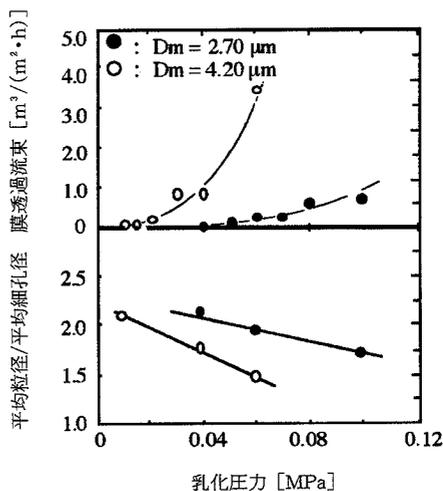


図4 予備乳化O/Wエマルジョンの膜透過流速と膜乳化エマルジョンの平均粒径に与える乳化圧力の影響(ガラス多孔質膜)<sup>8)</sup>  
Dm, 平均細孔径

剤の種類と濃度によっても影響を受ける。また図5に示すように、予備乳化エマルジョンの膜透過流速は、同じ乳化圧力では粒径の粗い予備乳化エマルジョンの方が高

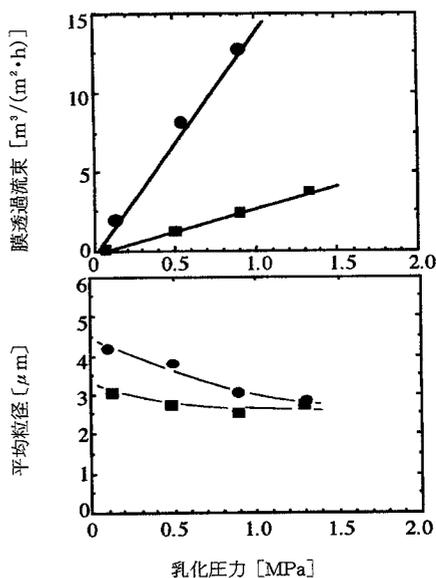


図5 予備乳化条件がW/Oエマルジョンの膜透過流速と平均粒径に与える影響  
(疎水性PTFE膜, 平均細孔径=1mm)

予備乳化条件  
● : 1000rpm, 3min  
■ : 2000rpm, 3min

くなる<sup>9)</sup>。これは、予備乳化エマルションの分散相粒子が細孔を通過する際の変形エネルギーはLaplace圧<sup>10)</sup>の低い大きな粒子の方が低い値となることによるものと考えられる。

### 3 膜乳化法の特徴

単分散で安定なエマルションが調製できることが膜乳化の大きな特徴であるが、さらに膜乳化には分散相液体の膜透過に必要な水力学的エネルギーしか必要なく、他の乳化法に比べて乳化エネルギーが低いことも特筆すべき特徴である<sup>11)</sup>。また生成するエマルションに強い機械的ずりを与えないで乳化が行えるため、乳化プロセスでのエマルションの不安定化が極めて少ない。膜乳化エマルションの安定性が単分散性の高さだけに起因するのか、膜乳化そのものにエマルションを安定化させる何らかの効果があるのかについては今後の研究を待たなければならぬ。

分散相を直接膜に圧入・分散させる方法では、膜が分散相と連続相との隔壁となっていることから、液-液反応を利用した単分散微粒子の調製や、気-液の接触を抑えて穏和な条件で乳化を行うことができるため、空気等との接触を嫌う成分を含む付加価値の高い乳化物の調製などに有用な方法と考える。

予備乳化を伴う膜乳化では、予備乳化エマルションの膜透過流速が極めて高いため、生産量に対して膜面積を小さくでき、膜乳化エマルション側の循環や攪拌も必要ないことから装置構造を単純・小型化できる。

このように膜乳化法は多くの利点を有するが、一方で膜乳化には、膜の細孔を通過しない物質や膜に付着して細孔を詰まらせるような成分を含む系は乳化できない欠点がある。したがって、エマルションの成分や乳化剤を決める場合はこの点に注意を要する。

### 4 膜乳化用の膜

膜乳化では、膜の界面科学的性質、すなわち親水性または疎水性の程度が乳化の成否に大きく影響する。膜乳化にはこれまで主に親水性のガラス膜<sup>1)</sup>が用いられてきたが、基本的には親水性または疎水性が十分な膜であれば膜の材質を問わず膜乳化が可能と考える。予備乳化を伴う膜乳化では、ガラス膜の他、図5の例に示すように親水性または疎水性のPTFE膜など有機系の膜も使用できることから<sup>7)</sup>、W/O型またはO/W型のいずれのエマルションも調製が容易である。現在実験に使用しているPTFE膜等はメンブレンフィルターとして市販されているもので膜乳化用として特別に開発されたものではないが、数10 $\mu\text{m}$ の膜厚でも膜乳化が可能であることから、膜乳化には特に厚い膜を必要としないものと考えら

れる。ただし膜乳化用の膜は細孔径が可能な限り均一に制御され、分散相や予備乳化エマルションを膜透過させるための圧力に耐える機械的強度を有していることが必要である。また、特に高いサニタリー性が要求される食品、医薬、化粧品等の製造プロセスへ膜乳化を利用する場合には、使用する膜には、1)安全であること、2)洗浄性と再生が容易であること、3)耐薬品性と耐熱性が高いこと等の条件が要求される。膜が安価であればさらに望ましい。

### 5 膜乳化の応用

膜乳化法には、乳化に関する基礎的研究への応用と実用的な応用との二面が考えられる。実用的には、既に高水分ファットスプレッドや単分散微粒子材料の製造、DDSなど医薬面への応用等が始まっている。ここでは、筆者らが行っている特徴的な二つの実験例を紹介する。

予備乳化を伴う膜乳化では、膜の性質を利用してエマルションの転相を行えることが明らかとなった<sup>12)</sup>。この「転相膜乳化」によって、これまでは調製が困難であった組成での高濃度O/WまたはW/Oエマルションが容易に調製できる。例えば、水相濃度30%の予備乳化W/Oエマルションを転相させることで油相濃度70%のO/Wエマルションを得る。現在検討している乳化剤はポリグリセリン脂肪酸エステル類やソルピタン脂肪酸エステル類などと種類は多くないが、これらを用いれば分散相濃度が85wt%程度の非常に高い濃度まで十分安定なO/WまたはW/Oエマルションが調製可能であることを確認している。

膜乳化は組成を変化させてもほぼ同一粒径の単分散エ

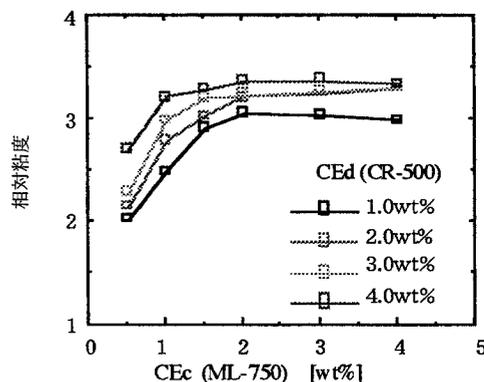


図6 エマルションの粘度に与える乳化剤濃度の影響  
CEc, 連続相乳化剤濃度; CEd, 分散相乳化剤濃度;  
乳化剤 (阪本薬品工業):  
ポリグリセリン脂肪酸エステル類  
CR-500, Hexaglycerol polyricinoleate;  
ML-750, Decaglycerol monolaurate

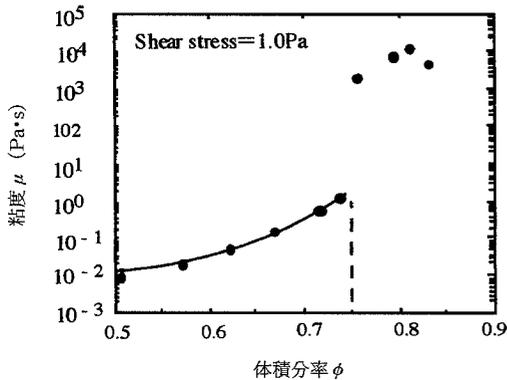


図7 高濃度O/Wエマルジョンの粘度に与える分散相濃度（体積分率）の影響

乳化剤濃度：

- CR-500：分散相（油相）中に2.0wt%
- ML-750：連続相（水相）中に2.0wt%

マルジョンを調製できる。したがって、エマルジョン物性の研究では、粒径および粒径分布の影響を除いて物性への成分濃度の影響だけを検討できる。図6は乳化剤濃度がエマルジョンの粘度に与える影響を測定した例であるが、粘度の乳化剤濃度依存性が明確に示されている。このような結果から、乳化剤の種類・濃度と物性との関係を解析・考察できる<sup>13,14)</sup>。例に示したような単純なエマルジョン系では粘度は主に分散相の体積分率に依存するから、粘度変化に対応する分散相の見かけの体積変化からエマルジョン粒子界面への乳化剤吸着層の厚さを推定できる。この吸着層厚さは乳化剤の種類によって特徴的な乳化剤濃度依存性を示す。図7には転相膜乳化法で調製した高濃度エマルジョンの粘度の測定例を示すが、分散相濃度の増加に伴い粘度は急激に増加し、さらに球形粒子が最密充填を示す分散相体積分率0.74付近で粘度の不連続な増加も測定される。このような高濃度のエマルジョンでは、膜乳化された時点で既に粒子同士が密着・変形して存在しているものと考えられる。図7のような粘度の分散相濃度依存性は、乳化剤の種類と濃度、すなわち界面吸着層厚さによっても変化する。このように膜乳化法を用いれば、低濃度の単分散エマルジョンから従来の機械的乳化法では調製が非常に難しかった高濃度エマルジョンまで広範囲の濃度のエマルジョンを容易に調製できる。さらに、同一の乳化剤組成で低濃度から超高濃度までエマルジョンの物性に与える分散相濃度や乳化剤濃度の影響も検討できる。

## 6 おわりに

前述のように、膜乳化法は既存の乳化法に比べて多くの特徴を有している。膜乳化法の実用性については、例に示したものの他にも多くの可能性を含んでいるものと考えられる。特に膜乳化法の実用的な応用については、既存の乳化法と比較していかに特徴的な乳化物を調製できるかが今後の発展の重要な鍵となる。膜乳化が膜利用技術の一つとして発展するためにも、先に述べた条件を満たす膜乳化用の膜の開発が特に望まれる。

（平成10年2月27日受理）

## 文 献

- 1) 辻 薦“乳化・可溶化の技術”（1989, 工学図書）
- 2) 中島忠男, 清水正高, 化学工学論文集, 19(6), 984 (1993)
- 3) 鈴木寛一, 化学工学, 61(5), 324 (1997)
- 4) T. Kawakatsu, Y. Kikuchi, M. Nakajima, Proceedings of ICOM '96, p.836 (1996, Yokohama)
- 5) 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)
- 6) 加藤 良, 浅野祐三, 古谷 篤, 外山一吉, 小此木成夫, 日本食品科学工学会誌, 44(1), 44 (1997)
- 7) K. Suzuki, I. Shuto, Y. Hagura, “Developments in Food Engineering. Part 1” T. Yano, R. Matsuno, K. Nakamura (ed.), p.167 (1994, Blackie Academic & Professional, London)
- 8) K. Suzuki, I. Shuto, Y. Hagura, *Food Sci. and Technol., Internl.*, 2(1), 43 (1996)
- 9) K. Suzuki, I. Fujiki, Y. Hagura, *Food Sci. and Technol., Internl.*, Tokyo, 印刷中
- 10) E. Dickinson, G. Stainsby, “Advances in Food Emulsions and Foams” (1988, Elsevier Applied Science. London and New York)
- 11) H. Schubert, “Engineering & Food at ICEF 7, Part 1” R. Jowitt(ed.), AA82 (1997)
- 12) 鈴木寛一, 石川愛子, 羽倉義雄, 化学工学会第30回秋季大会講演要旨集, 第2分冊, R213 (1997)
- 13) 鈴木寛一, 吉田慎吾, 羽倉義雄, 日本農芸化学会1997年度大会講演要旨集, 2R p.12 (1997)
- 14) 鈴木寛一, 化学工学会第30回秋季大会講演要旨集, 第2分冊, R208 (1997)