

総 説

膜乳化技術—その特性と利用—

鈴木 寛 一*

Membrane Emulsification Method and Its Application

Kanichi SUZUKI*

* Department of Food Science, Faculty of Applied Biological Science, Hiroshima University,
1-4-4 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8528

1. はじめに

希望する任意の粒径に粒径制御ができ、しかも単分散で安定性の高いエマルジョンを調製する技術の開発は、乳化に係わる実用的な目的からだけではなく、エマルジョンの諸性質を研究する学問的な見地からも久しく望まれてきた。この夢のような乳化技術が、多孔質膜を利用することで可能となった。所謂、膜乳化法の開発である^{1)~4)}。膜乳化法とは、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ジョンを得る方法である¹⁾。従って、この膜乳化法では、膜の細孔を通過しない物質や細孔を詰まらせてしまう成分を含む系を乳化することはできないが、適切な成分組成と操作条件が設定できれば、生成するエマルジョンの粒径分布は主に多孔質膜の細孔径分布で決まるため、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ところに最大の特徴がある。もし、多孔質膜の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。また、膜乳化法では、乳化系に機械的な強い力を作用させないため、乳化中でのエマルジョンの不安定化を低く抑えることができることから、従来の乳化法では調製できなかったような性状のエマルジョンを得る可能性も期待されている。

膜乳化法が提唱されて以来、膜乳化の基本的な特性と食品分野をはじめとして乳化に係わる各分野への応用に関する研究が提唱者らを中心に進められてきたが^{4)~13)}、

一方で、膜乳化法には後述するような幾つかの操作上の制限があることも明らかにされてきた。中でも乳化速度の低さは大きな問題であったが、この点に関しては予備乳化を伴う膜乳化技術の開発^{14)~17)}によって大きく改善されている。更に、予備乳化を伴う膜乳化では、予備乳化エマルジョンの粒子界面と膜との相互作用が、膜透過後の分散粒子の存在状態と性状に大きく影響を与え、予備乳化エマルジョンと膜の性状および操作条件によっては、エマルジョン粒子の崩壊（解乳化）²²⁾または全体的転相（転相膜乳化）が可能となる²⁴⁾など、興味ある研究結果が報告されている。

ここでは、今後の技術的發展と各乳化学分野への応用が期待されている膜乳化技術に関して、その乳化原理と方法、操作条件と制限、膜乳化エマルジョンの特性および膜乳化法の応用と発展性などの研究成果を紹介する。

2. 膜乳化の条件と乳化特性

膜乳化法では、分散相と連続相にそれぞれに油と水を用いることにより水中油型 (O/W) エマルジョンが調製でき、油中水型 (W/O) エマルジョンを調製する場合はその逆とすればよい。ここで、分散相（内相）とは微小液滴として分散している液相、連続相（外相）とは分散相液滴を取り囲んでいる液相のことを言う。この膜乳化には、図1に示すように多孔質膜を介して分散相液体を直接連続相中に圧入分散させる方法 (A)^{1)~4)}と、予備乳化した粒子の粗いエマルジョンを多孔質膜を介して膜乳

* 広島大学生物生産学部 (〒739-8528 東広島市鏡山 1-4-4)

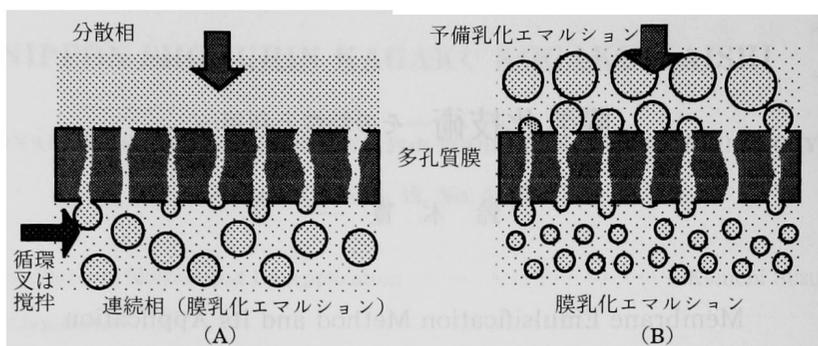


図 1 分散相の直接膜透過による膜乳化 (A) と、予備乳化を伴う膜乳化 (B) の乳化状態イメージ図

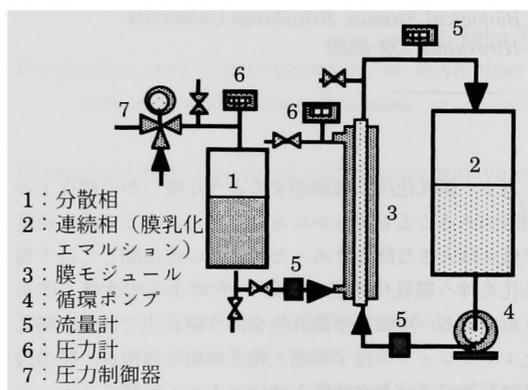


図 2 分散相の直接膜透過法の装置概念図¹⁸⁾

化を行う方法 (B)^{14)~17)} とがある。いずれの場合も、膜の細孔が連続相液体で十分濡れているように保つことが膜乳化の重要な条件である。従って、特殊な場合を除き連続相が水の場合は親水性膜、油の場合は疎水性膜を使用する。以下に、それぞれの乳化法の特徴や乳化条件、生成するエマルジョンの特性等を説明する。

2-1. 分散相の直接膜乳化法

この方法による乳化装置の概念図を図 2 に示す¹⁸⁾。この膜乳化法では、分散相を膜細孔の中に透過させながら、細孔を連続相で濡れた状態に保つことが必要であり、そのために以下のような諸点に注意を要する³⁾。

1) 使用した多孔質膜と親和性のよい乳化剤を連続相に使用して、細孔内に連続相が浸透し易くすること。2) 分散相の膜透過速度は、細孔内への連続相の補給を妨げない程度に低く抑えること。そのためには、分散相の膜透過のために加える圧力は、分散相が膜透過する下限の圧力よりあまり高くない範囲に抑えること。3) 連続相を攪拌または循環させ、膜透過して連続相中に押し出され

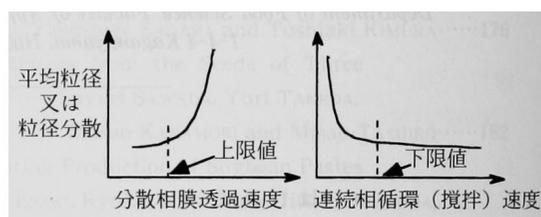


図 3 分散相を膜に直接圧入する膜乳化法の一般的特性

た分散相が膜面から離れ易くすること。4) 細孔内への連続相の供給を妨げないために、分散相濃度をあまり高くないこと。

安定な膜乳化が行える分散相の膜透過速度や連続相の循環または攪拌速度は、多孔質膜の性状や分散相の体積分率またはエマルジョンの組成によって異なるが、一般的には図 3 に示すような傾向となり、適切な条件が満足されないと、粒径分布が広く安定性の低い多分散エマルジョンとなったり、膜乳化そのものが不可能となったりする。特に、2) の乳化圧 (又は分散相の膜透過速度) に関しては、使用する多孔質膜の厚さや細孔径及び界面特性などにより安定した膜乳化が行える範囲が変化し、その上限値より高い圧力では膜乳化の最大の長所である単分散性が失われるため、希望する状態の膜乳化が行える圧力範囲を予め確認しておくことが必要である。従って、分散相の直接膜乳化法では、乳化速度を高くできないことが実用化に対しての大きな問題点となっている。しかし、この方法は乳化原理からしても気-液の接触を極めて低いレベルに抑えることが可能であり、少量でも高い単分散性が要求される微粒子の製造や医薬品等の付加価値の高いエマルジョンの調製には有用な方法と考えられる。

使用する乳化剤は、通常、連続相に溶解するものを用いられるが、食用油脂類を用いて単分散性の高いエマルジョンを得るためには、連続相だけでなく分散相にも乳化剤を適量添加することが望ましい¹⁰⁾。この場合の乳化剤としては、膜との親和性が低く、分散相に完全に溶解するものを用いることが大切である。この方法で調製されるエマルジョンの平均粒径は、O/W型とW/O型エマルジョンのいずれも使用した膜の平均細孔径の3.25倍³⁾から5倍¹⁰⁾程度になると報告されている。また、W/Oエマルジョンを調製する場合には疎水膜を使用しなければならないが、連続相油である油の粘度が高い場合に親水性膜を用いて膜を簡易的に疎水化する方法として、予め膜を油相に浸す方法も提案されているが、この場合には、生成するW/Oエマルジョンの平均粒径は、膜平均細孔径の約9倍となったとの報告もある¹³⁾。通常、安定な状態で膜乳化が行えれば、生成するエマルジョンの粒径分布は膜の細孔径分布にほぼ相似となるとされ、細孔径分布の狭い膜を使用すれば、単分散性の極めて高いエマルジョンが調製できるところに膜乳化の大きな特徴がある。しかし、同一の膜を使用しても、エマルジョンの組成、使用する乳化剤の種類と濃度、分散相の膜透過流速等によって粒径分布や平均粒径が異なる場合がある¹⁹⁾。この理由についてはまだ不明な点が多い。

最近、膜乳化の機構を考察する上で、極めて興味ある研究成果が報告されている^{20)~23)}。これら一連の研究は、図4²¹⁾に示すようなシリコン単結晶基盤上に作成した精密且つ均一な細孔（マイクロチャネル）を用いて乳化を行ったもので、乳化の状態、即ち、分散相のマイクロチャネル透過状態、連続相側での分散相粒子の生成状態とマイクロチャネルからの分離の様子などを顕微鏡を介してCCDカメラで観察したところに大きな特徴がある。これらの研究結果は、以下のように要約される。1) 適切な条件下では、均一なマイクロチャネルから均一粒径のエマルジョン（マイクロスフィア）が生成した。2) 従って、その単分散性は極めて高く、粒径の変動係数（標準偏差/平均粒径）は2%以下であった。3) エマルジョンの平均粒径は、マイクロチャネル相当直径の3.5倍前後であり、使用する乳化剤とその濃度によって変化した。4) マイクロチャネルの長さ（膜乳化用の膜の膜厚に相当）が数十 μm （マイクロメートル）程度であっても乳化が可能であった。5) マイクロスフィアが生成する臨界圧は、乳化剤とその濃度に依存した。6) エマルジョンの形成には、マイクロチャネル出口での分散相粒子の分離状態の影響が大きい。

また、この研究グループは、O/Wエマルジョン又はW/OエマルジョンをマイクロチャネルおよびPTFE（polytetrafluoroethylene）膜に透過させた場合のエマルジョンの状態変化を同様の可視化手法を用いて観察し、分散相と膜との相互作用によってはエマルジョンの部分的転相または解乳化が起こることを報告し、その機構を考察している²²⁾。

2-2. 予備乳化を伴う膜乳化法とその特性

安定性と単分散性の高いエマルジョンを調製できることを大きな特徴とする膜乳化法であるが、分散相を直接膜透過する方法ではエマルジョンの生産性が低いことが実用化の範囲を制約している。この問題を解決する一方法として予備乳化を伴う膜乳化法が開発されている^{14)~17)}。この方法は、緩やかな条件での予備乳化で分散相を連続相中に粗く分散させ、分散相粒子の油-水界面に予め乳化剤を吸着させて連続相で覆っておくことで、分散相粒子が膜透過する際に膜の細孔壁が分散相で濡れてしまう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更に多孔質膜を介して膜乳化を行な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。この予備乳化を伴う膜乳化法では、予備乳化エマルジョン全体の膜透過が容易で、予備乳化エマルジョンと同じ濃度の膜乳化エマルジョンが調製できる。また、連続相の循環や攪拌を行わなくても安定なエマルジョンが調製できることにこの方法の大きな特徴がある。更に、以下のような興味ある結果も報告されている。1) 食用油のような性状の油を用いても膜乳化が極めて容易である。2) 予備乳化エマルジョンの膜透過速度に制限がなく生産性が極めて高い。因みに、予備乳化エマルジョンの膜透過流速として $8\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 程度まで報告されている¹⁷⁾。予備乳化エマルジョンの膜透過圧を高めれば、更に高い生産性を得ることが可能であるとしている。3) 分散相濃度に制限がなく、低濃度から高濃度まで任意の濃度のエマルジョンが調製できる。4) 図5の例に示すように、乳化圧力又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調製されたエマルジョンの平均粒径は減少し、単分散性も向上する¹⁶⁾¹⁷⁾。このような特性は、分散相の膜透過速度を上限值以上に高めると、エマルジョンの単分散性が減少したり膜乳化そのものが不可能になる分散相の直接膜透過法とは全く逆の特性である。5) 予備乳化を伴う膜乳化法で調製され

Experimental apparatus

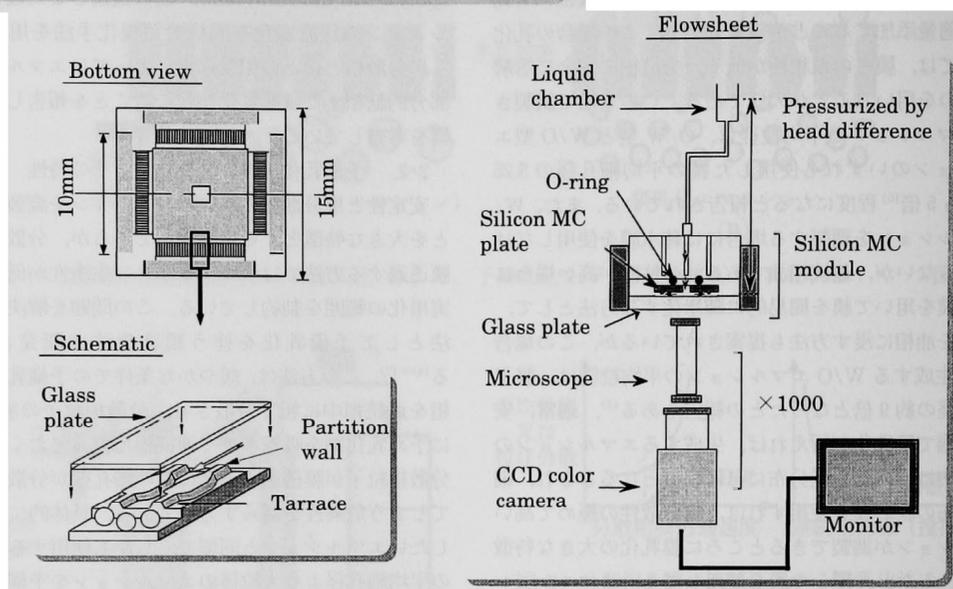


図 4 シリコンマイクロチャンネルとマイクロチャンネル乳化の説明図²¹⁾

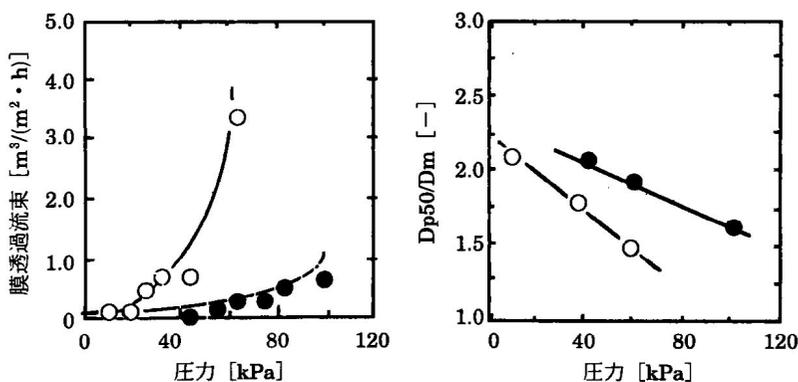


図 5 予備乳化の O/W エマルションの膜透過流束と膜乳化エマルションの平均粒径に与える乳化圧力の影響¹⁶⁾
 ガラス多孔質膜 ● : Dm = 2.70 μm ○ : Dm = 4.20 μm Dm : 平均細孔径 Dp50 : 平均粒径

るエマルションの平均粒径は膜平均細孔径の 2 倍程度となり、分散相液体を直接膜透過させる場合より平均粒径の小さいエマルションが調製できる¹⁶⁾。6) PTFE 膜などのメンブレンフィルターでも膜乳化が可能である。この場合には膜の細孔径分布が若干広いため、調製される膜乳化エマルションの単分散性はその分低下する¹⁷⁾。7) 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ため、単分散性を高め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。8) 連続相を循環又は攪拌させる必要がなく、乳化圧の微小制御も必要ないことから、膜乳化装置と操作が単純化できる¹⁸⁾。

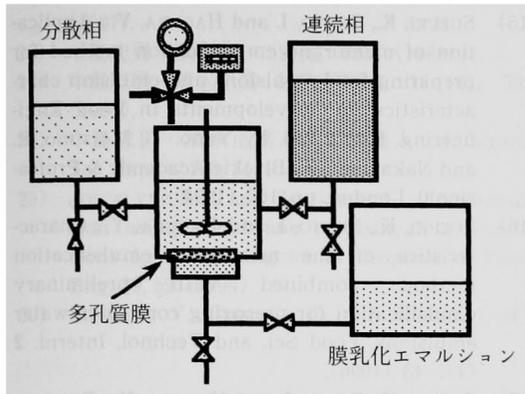


図 6 予備乳化する膜乳化法の装置概念図¹⁸⁾

この方法では、予備乳化和膜乳化のプロセスを連結するか、図 6 の装置概念図¹⁸⁾ のように乳化材料の貯槽で予備乳化を行なう半連続または連続式が可能と考えられる。

2-3. 予備乳化する膜乳化法の応用技術

予備乳化する膜乳化法の興味ある応用技術として転相膜乳化法²⁴⁾ が報告されている。これは、多孔質膜の界面特性を利用して予備乳化エマルジョンを転相させつつ膜乳化するものである。従って、この方法は分散相の直接膜乳化法には適用できない。通常の膜乳化では、連続相と親和性の高い膜（連続相が水相なら親水性膜）を使用するが、この転相膜乳化では逆に分散相と親和性の高い膜を使用するところに特徴がある。即ち、予備乳化エマルジョンが O/W 型エマルジョンなら、親水性膜に代えて疎水性膜を用い、W/O 型なら親水性膜を用いる。

エマルジョンを転相させる場合、これまでは転相温度法を用いるか特殊な乳化剤組成にする等、条件が限定されるものと考えられてきた。しかし、転相膜乳化法では、通常の膜乳化する場合と同様の組成で転相させることが可能である。この転相膜乳化法の利点は、一般的な乳化法である攪拌法等では調製が極めて困難な高濃度エマルジョンを容易に調製できることにある。即ち、攪拌法その他で予備乳化が容易な低濃度エマルジョンを転相させれば、予備乳化エマルジョンの連続相の濃度と同じ分散相濃度をもつ膜乳化エマルジョンとなる。例えば、30% 予備乳化 W/O エマルジョンを転相させれば 70% 膜乳化 O/W エマルジョンとなる。同様に、O/W 型から W/O 型への転相も可能である。転相膜乳化で調製された高濃度エマルジョンは、通常膜乳化で調製されたエマルジョンと較べて、粒径分布は若干広くなるが、膜乳化

エマルジョンの特性をよく保持した安定性の高いエマルジョンとなる。転相エマルジョンの安定性や転相限界濃度等は、使用する乳化剤の種類と濃度によって影響を受けるが、乳化剤にポリグリセリン脂肪酸エステル類を用いた場合、乳化剤濃度が 2% で、O/W 型では 90%、W/O 型で 85% 程度までは安定な転相エマルジョンを調製できると報告されている²⁴⁾

この転相膜乳化法では、予備乳化エマルジョンが膜透過する過程で分散相粒子と膜との相互作用により転相が起こるものと考えられるが、その機構の詳細に関しては今後の課題である。この点に関して、マイクロチャンネル法で観察されたエマルジョンの解乳化の様子²²⁾ は転相膜乳化の機構を考える上で興味深い。

3. 膜乳化用多孔質膜

膜乳化に用いる多孔質膜は、基本的には膜の親水性又は疎水性が十分であればよく、膜の材質は問われない。現在、膜乳化には主に通常 SPG 膜と呼ばれているガラス多孔質膜^{26)~28)} が用いられている。この SPG 膜は成分的に親水性であり、耐熱性と機械的強度が高く、細孔径分布も極めて狭く制御されているため、膜乳化用多孔質膜としては多くの利点を有している。しかし、耐アルカリ性が弱いため、強アルカリ洗浄には不向きである。そのため、蛋白質その他の食品成分が SPG 膜に付着した場合には、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⁹⁾。また、W/O エマルジョンを調製する場合には、SPG 膜の疎水化が必要であるが、疎水化のための化学的処理法は食品エマルジョンの調製には適さない⁴⁾。最近、欧州ではセラミック膜を用いて膜乳化の研究が行われるようになった^{29)~31)}。

一方、膜乳化では、無機質膜以外にも PTFE 膜など市販されているメンブレンフィルターなど有機質系の多孔質膜でも膜乳化する可能である¹⁷⁾²⁴⁾。サニタリー性が特に強く要求される乳化の分野では、膜乳化する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ため、耐薬品性が高く、洗浄によって親水性又は疎水性が損なわれないような多孔質膜が必要となる。

4. おわりに

上述のように、膜乳化法は単分散性と安定性の高いエマルジョンを調製できることを大きな特徴とする。予備乳化する膜乳化法と転相膜乳化法を用いれば、膜乳化する短所とされていた乳化速度とエマルジョン濃度の問題

も解決され、低濃度から高濃度まではほぼ任意の濃度の膜乳乳化エマルジョンを高い生産性で調製することができる。また、乳化には、分散相流体の膜透過に必要な水力学的なエネルギーしか必要なく、他の乳化法に比べても所要エネルギーが低いことも膜乳化の大きな特徴である²⁵⁾。しかし、このように多くの利点を持つ膜乳化法であるが、食品エマルジョンのように膜透過が不可能な固形分や凝固蛋白質等を含む多成分系の乳化には適さない欠点を持つ。従って、膜乳化法を実用面で利用するには、例えば、高安定な多相エマルジョン、単分散マイクロカプセル、高安定・高濃度エマルジョンなど既存の乳化法では調製不可能な性状又は機能を持つエマルジョンの調製法としての条件を検討することが必要である。

参 考 文 献

- 1) 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).
- 2) KANDORI, K., KISHI, K. and ISHIKAWA, T.: Preparation of Monodispersed W/O Emulsions by Shirasu-porous-glass Filter Emulsification Technique. *Colloids and Surfaces*, **55**, 73 (1991).
- 3) 中島忠男・清水正高：化学工学論文集, **19** (6), 984 (1993).
- 4) 中島忠男・清水正高・久木崎雅人：化学工学論文集, **19** (6), 991 (1993).
- 5) 東 秀史・清水正高・瀬戸口敏明：Drug delivery System, **8** (1), 59 (1993).
- 6) 加藤 良：食品と開発, **28** (4), 9 (1993).
- 7) 吉澤秀和・上村芳三・伊地知和也・幡手泰雄：ケミカル・エンジニアリング, **38** (10), 60 (1993).
- 8) 中島忠男：食品工業, **37** (8), 45 (1994).
- 9) 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).
- 10) 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).
- 11) KATO, R., ASANO, Y., FURUTA, A., SOTOYAMA, K. and TOMITA, M.: Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system. *J. Membrane Sci.*, **113**, 131 (1996).
- 12) 加藤 良・浅野祐三・古谷 篤・外山一吉・富田守・小此木成夫：日本食品科学工学会誌, **44** (3), 233 (1997).
- 13) 加藤 良・浅野祐三・古谷 篤・外山一吉・富田守・小此木成夫：日本食品科学工学会誌, **44** (3), 238 (1997).
- 14) 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).
- 15) SUZUKI, K., SHUTO, I. and HAGURA, Y.: Application of membrane emulsification method for preparing food emulsions and emulsion characteristics. In "Developments in Food Engineering. Part 1" ed. by Yano, T., Matsuno, R. and Nakamura, K., Blackie Academic & Professional, London, pp. 167 (1994).
- 16) SUZUKI, K., SHUTO, I. and HAGURA, Y.: Characteristics of the membrane emulsification method combined with preliminary emulsification for preparing corn oil-in-water emulsions. *Food Sci. and Technol. Internl.* **2** (1), 43 (1996).
- 17) SUZUKI, K., FUJIKI, I. and HAGURA, Y.: Preparation of Corn Oil/Water and Water/Corn Oil Emulsions Using PTFE Membranes. *Food Sci. and Technol. Internl. Tokyo*, **4** (2), 164 (1998).
- 18) 鈴木寛一：膜, **21** (2), 95 (1996).
- 19) 坂 貞徳・北原路郎・山崎詳仁：日化, 1994 (8), 737.
- 20) KAWAKATSU, T., KIKUCHI, Y. and NAKAJIMA, M.: Microchannel Visualization of microfiltration phenomena using microscope video system and silicon microchannels. *J. Chem Eng. Japan*, **399** (1996).
- 21) KAWAKATSU, T., KIKUCHI, Y. and NAKAJIMA, M.: Microchannel Regular-sized cell creation in microchannel emulsification by visual micro-processing method. *JAOCS*, **74** (3), 317 (1997).
- 22) KAWAKATSU, T., BOOM, R.M., NABETANI, H., KIKUCHI, Y. and NAKAJIMA, M.: Emulsion Breakdown: Mechanisms and Development of Multilayer membrane. *AIChE Journal*, **45** (5), 97 (1999).
- 23) KOBAYASHI, I., NAKAJIMA, M., TONG, J., KAWAKATSU, T., NABETANI, H., KIKUCHI, Y., SHOHNO, A. and SATOH, K.: Preparation and Characterization of Monodispersed Oil-in-Water Microspheres Using Microchannels. *Food Science and Technology Research*, **5** (4), 350 (1999).
- 24) SUZUKI, K., HAYAKAWA, K. and HAGURA, Y.: Preparation of High Concentration O/W and W/O Emulsions by The Membrane Phase Inversion Emulsification using PTFE Membranes. *Food Science and Technology Research*, **5** (2), 234 (1999).
- 25) SCHUBERT, H.: Advances in the mechanical production of food emulsions. In "Engineering & Food at ICEF 7. Part 1" ed. by Jowitt, R., Sheffield Academic Press, Sheffield, pp. AA 82

- (1997).
- 26) 中島忠男・黒木裕一：日化, 1231 (1981).
- 27) 中島忠男・清水正高：鉱物学雑誌, 18 (6), 393 (1988).
- 28) 中島忠男・清水正高・久木崎雅人：J. Ceram. Soc. Japan, 100, 1411 (1992).
- 29) JOSCELYNE, S.M. and TRAGARDH, G. : Food emulsion using membrane emulsification : conditions for producing small droplets. J. Food Eng. 39, 59 (1999).
- 30) SCHROER, V., BEHREND, O. and SCHUBERT, H. :
Effect of dynamic interfacial tension on the emulsification process using microporous, ceramic membranes. J. Colloid Interface Sci., 202, 334 (1998).
- 31) PENG, S.J. and WILLIAMS, R.A. : Controlled production of emulsions using a crossflow membranes. Trans. IchemE., 76 (A), 894 (1998).
(平成 12 年 10 月 16 日受理)
-