

平成 21 年 6 月 15 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19580145
 研究課題名 (和文) エマルション化過程における獲得エネルギーと投入エネルギーの関係
 研究課題名 (英文) RERATION BETWEEN ENERGY GAINED AND APPLIED DURING A FORMATION PROCESS OF EMULSION
 研究代表者
 松野 隆一 (MATSUNO RYUICHI)
 石川県立大学・生物資源環境学部・教授
 研究者番号：30032931

研究成果の概要：特徴的なエマルション化装置をとりあげ、生成した O/W 型エマルション総界面エネルギーと投入したエネルギーの関係 (比=エマルション化効率) を明らかにした。(1) 実用的操作条件ではこの効率は著しく低く、エマルション化過程はエネルギー消費型である。(2) 膜乳化、高圧ホモジナイザー乳化の場合、効率が、仕事率 (W) を処理流量で割った値 (圧力に相当し Pa で示される値) と相関することを推測し、実験結果に適用したところ、効率が仕事率/処理流量比の減少関数となり、しかも、両乳化法の結果を統一的に説明できた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,200,000	660,000	2,860,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：農芸化学・食品科学

キーワード：(1) 食品エマルション (2) 獲得界面エネルギー (3) エマルション化過程
 (4) エマルション化エネルギー (5) エマルション化効率 (6) 食品製造工学 (7) 界面現象

1. 研究開始当初の背景

研究開始までの約 10 年にわたり本来機能性の高い脂質、特に多価不飽和脂質の機能をさらに高めることを目指し、“液状脂質の包括粉末化による機能の向上”という目的達成型研究を展開したが、その粉末化法の基礎技術は、O/W 型、W/O/W 型エマルション化であった。この研究の成果は、食品工学分野の研究としても食品製造技術的にも評価をえた。しかし、この成果はまだテクノロジーの段階である。それをエンジニアリングの域まで高めなければならないとの観点より、この技術

の入り口段階であって、いまだエンジニアリングの域に達していないエマルション化過程に目を向ける必要があった。

2. 研究の目的

食品、化粧品、医薬品の分野においてエマルション化操作は非常に頻繁に使われているが、エマルション化における必要エネルギーに関する系統的研究は見当たらない。ノウハウを持ちながら、試行錯誤的に適したエマルション化条件を決めることができれば実験的にその結果が踏襲されるというのが実

情である。

本研究では、エマルジョン化過程を界面エネルギーの獲得過程と捉え、目的とするW/O型エマルジョン（エマルジョンの平均滴径で評価される）を得るのに必要なエネルギー投入量をエマルジョン化される脂質、界面活性剤、包括剤の特性、エマルジョン化装置の特性、エネルギー投入法などエマルジョン化操作条件の関数として定量的に推算することならびにエマルジョン化過程を論理的に設計し、最適化を可能にすることに絞る。

3. 研究の方法

(1) 対象とするエマルジョン化装置として以下の3種を用いた。

①高速回転するローターと固定されたステーターの間隙で剪断力により微油滴化を行うポリトロノホモジナイザー（KINEMATIKA製、PT1300）。

②膜の孔を通過する間にエマルジョン化を達成する膜乳化装置（膜：DISMIC、25CS080AN（孔径0.8μm、ディスポーザブルカートリッジ）、ディスポーザブルシリンジとN₂ガスポンペを組み合わせたもの）。

③油水混合液を高圧（45-150MPa）で弁のような微細間隙を通すことにより微油滴化する高圧ホモジナイザー（卓上ナノマイザー160MPa）。

(2) 実験試料

①水相 蒸留水

②油相 グリセロールトリオクタノエート（C8TG）

③水溶性界面活性剤 ラウリル硫酸ナトリウム（SDS、臨界ミセル濃度（CMC）：0.317w/v%）、ポリオキシエチレン(20) ソルビタンモノラウレート（Tween 20、CMC：0.006w/v%）

(3) 実験方法および実験条件

①油相対水相体積比を1:9または2:8とし、まずポリトロノで乳化し、次いで、膜乳化装置又は高圧ホモジナイザーによる乳化を行う。

②界面活性剤濃度は5又は10g/L。

③ポリトロノ乳化は、ジェネレーターシャフト直径12mm、5,000rpm、5min。

④膜乳化操作圧力：0.09-0.5MPa。

⑤高圧ホモジナイザー操作圧力：45-150MPa。

(4) 粒径分布及び界面エネルギーの測定

①エマルジョン油滴の粒径分布はレーザー回折散乱法を原理とする粒径分布測定装置（島津、SALD-2200）で測定した。

②水-油相間の界面エネルギーはWilhelmy法を原理とする表面張力計（協和界面科学、CBVP-A3）で測定した。

(5) 獲得界面エネルギー E_g の算出

エマルジョン油滴の粒径分布の実験結果

から、ザウター平均半径 d_{32} (Sauter mean radius、半径の3乗の総和/半径の2乗の総和)を求める。粒子総体積あたりの全界面積は比表面積 a (1/m)と呼ばれ $a=3/d_{32}$ (1/m)の関係がある。油相体積を V_0 (m³)、界面エネルギーを σ (J/m²)とすれば、 $E_g=aV_0\sigma$ (J)となる。この算出式では σ として界面活性剤濃度0の場合の、水-C8TGの測定値、 2.52×10^{-2} (J/m²)を用いることとした。その理由は、界面が新たに生成した直後には、水溶性界面活性剤が界面に充分吸着した状態にはなっていないと考えられるからである。

(6) 投入エネルギー E_a 、エマルジョン化効率 η 、仕事率(Wat)(W)の算出

①ポリトロノの場合、 $E_a=AVtr_0$ (J)で算出する。 t (s)は操作時間、 A (A)は電流、 V (V)は電圧、 r_0 (-)は全処理液体積 V_{ow} (m³)に対する油相体積 V_0 の比である。 E_a を油相体積に対して投入されたエネルギーと見ている。

②高圧ホモジナイザー、膜乳化装置の場合には $E_a=pV_{ow} r_0=p V_0$ で計算する。 p (Pa)は操作圧である。

③エマルジョン化効率 η (-)は、 $\eta=E_g/E_a$ で定義する。

④仕事率 Wat (W)は、 $Wat=E_a/t r_0$ で計算する。この場合全処理液量 V_{ow} に対する仕事率を求めている。

4. 研究成果

(1) 実験結果

研究の方法の項で示した方法で実験し、解析した結果を以下の表に示す。表1-1~1-12は高圧ホモジナイザー、膜乳化、表1-13はポリトロノによる乳化の結果を示す。変数記号の単位は前項に示してある。

表1-1 実験結果（高圧ホモジナイザー、Tween 20 5g/l、 $r_0=0.1$ ）

t	1.47	1.27	1.12	0.95	0.86
$p \times 10^{-6}$	53	76	104	129	146
$V_{ow} \times 10^{-6}$	3.43	3.89	4.15	3.61	3.99
$d_{32} \times 10^{-6}$	0.111	0.111	0.110	0.122	0.111
E_a	18.1	29.5	43.2	46.5	58.1
$E_g \times 10^1$	2.33	2.63	2.82	2.22	2.68
$\eta \times 10^3$	12.8	8.91	6.52	4.77	4.62
Wat	124	232	384	488	672

表1-2 実験結果（膜乳化、Tween 20 5g/l、 $r_0=0.1$ ）

t	94.66	16.3	7.99	5.04	4.19
$p \times 10^{-6}$	20.5	20.7	26.0	24.4	20.3
$V_{ow} \times 10^{-6}$	20.7	20.9	26.2	24.5	20.4
$d_{32} \times 10^{-6}$	1.74	1.35	1.27	1.20	1.15
E_a	0.207	0.397	0.785	0.982	1.02
$E_g \times 10^1$	0.794	1.06	1.42	1.42	1.24
$\eta \times 10^1$	3.84	2.68	1.81	1.45	1.22
Wat	0.02	0.24	0.98	1.95	2.43

表 1-3 実験結果 (高圧ホモジナイザー、
Tween 20 10g/l、 $r_0=0.1$)

t	1.53	1.28	1.14	0.98	0.89
$p \times 10^{-6}$	533	784	1056	1333	1498
$V_{ow} \times 10^{-6}$	3.86	3.85	3.86	3.84	3.84
$d_{32} \times 10^{-6}$	0.100	0.098	0.099	0.102	0.106
E_a	20.2	30.0	40.0	50.2	56.3
$E_g \times 10^1$	2.90	2.97	2.93	2.84	2.71
$\eta \times 10^3$	14.4	10.0	7.34	5.66	4.81
Wat	131	232	351	513	633

表 1-4 実験結果 (膜乳化、Tween 20 10g/l、
 $r_0=0.1$)

t	95.4	8.97	5.49	3.80	3.51
$p \times 10^{-6}$	0.09	0.19	0.29	0.4	0.49
$V_{ow} \times 10^{-6}$	20.4	20.7	19.9	20.8	22.2
$d_{32} \times 10^{-6}$	1.82	1.35	1.18	1.16	1.13
E_a	0.184	0.393	0.578	0.834	1.086
$E_g \times 10^1$	0.752	1.06	1.18	1.26	1.37
$\eta \times 10^1$	4.09	2.70	2.04	1.51	1.26
Wat	0.02	0.44	1.05	2.19	3.09

表 1-5 実験結果 (高圧ホモジナイザー、SDS
5g/l、 $r_0=0.1$)

t	1.4	1.28	1.14	0.97	0.89
$p \times 10^{-6}$	48	72	99	126	143
$V_{ow} \times 10^{-6}$	3.86	3.85	3.85	3.85	3.83
$d_{32} \times 10^{-6}$	0.088	0.086	0.077	0.072	0.071
E_a	18.7	27.9	38.2	48.5	54.9
$E_g \times 10^1$	3.29	3.35	3.72	3.98	4.06
$\eta \times 10^3$	17.6	12.0	9.75	8.20	7.39
Wat	133	217	334	500	620

表 1-6 実験結果 (膜乳化、SDS 5g/l、 $r_0=0.1$)

t	11.34	5.43	3.14	2.78	2.24
$p \times 10^{-6}$	0.09	0.2	0.29	0.38	0.48
$V_{ow} \times 10^{-6}$	20.4	20.5	21.3	22.5	20.8
$d_{32} \times 10^{-6}$	1.42	1.08	1.06	0.99	0.96
E_a	0.183	0.410	0.616	0.854	0.998
$E_g \times 10^1$	0.897	1.25	1.31	1.51	1.44
$\eta \times 10^1$	4.90	3.04	2.13	1.76	1.44
Wat	0.16	0.76	1.96	3.07	4.46

表 1-7 実験結果 (高圧ホモジナイザー、SDS
5g/l、 $r_0=0.2$)

t	1.57	1.28	1.12	1.02	0.90
$p \times 10^{-6}$	49	72	99	126	142
$V_{ow} \times 10^{-6}$	3.89	3.88	3.82	3.81	3.80
$d_{32} \times 10^{-6}$	0.089	0.088	0.086	0.082	0.087
E_a	37.8	56.0	76.1	97.0	109.5
$E_g \times 10^1$	6.54	6.61	6.70	7.06	6.63
$\eta \times 10^3$	17.3	11.8	8.80	7.28	6.05
Wat	120	218	341	477	611

表 1-8 実験結果 (膜乳化、SDS 5g/l、 $r_0=0.2$)

t	22.58	7.65	4.17	4.25	2.83
$p \times 10^{-6}$	0.1	0.2	0.3	0.41	0.51
$V_{ow} \times 10^{-6}$	21.6	21.5	20.2	22.4	19.1
$d_{32} \times 10^{-6}$	1.49	1.09	1.04	0.96	0.94
E_a	0.433	0.860	1.213	1.836	1.943
$E_g \times 10^1$	1.90	2.68	2.67	3.22	2.80
$\eta \times 10^1$	4.38	3	2	2	1
Wat	0.1	0.56	1.45	2.16	3.43

表 1-9 実験結果 (高圧ホモジナイザー、SDS
10g/l、 $r_0=0.2$)

t	1.54	1.18	1.08	1.03	0.94
$p \times 10^{-6}$	53	71	98	126	143
$V_{ow} \times 10^{-6}$	3.88	3.84	3.85	3.84	3.83
$d_{32} \times 10^{-6}$	0/087	0.081	0.080	0.080	0.087
E_a	40.7	54.9	75.4	96.8	109.2
$E_g \times 10^1$	6.63	7.16	7.25	7.19	6.63
$\eta \times 10^3$	16.3	13.0	9.61	7.43	6.07
Wat	133	233	349	472	583

表 1-10 実験結果 (膜乳化、SDS 10g/l、
 $r_0=0.2$)

t	22.19	5.76	3.77	4.24	3.36
$p \times 10^{-6}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$V_{ow} \times 10^{-6}$	15.4	21.0	20.3	21.4	24.4
$d_{32} \times 10^{-6}$	1.32	1.02	0.98	0.88	0.87
E_a	0.308	0.839	1.219	1.713	2.437
$E_g \times 10^1$	1.51	2.76	2.81	3.31	3.85
$\eta \times 10^1$	4.90	3.29	2.30	1.93	1.58
Wat	0.07	0.73	1.62	2.02	3.63

表 1-11 実験結果 (高圧ホモジナイザー、SDS
10g/l、 $r_0=0.1$)

t	1.39	1.30	1.12	0.95	0/82
$p \times 10^{-6}$	48	72	98	123	139
$V_{ow} \times 10^{-6}$	3.71	3.81	3.79	3.80	3.80
$d_{32} \times 10^{-6}$	0.083	0.082	0.078	0.074	0.072
E_a	17.8	27.5	37.2	46.9	52.8
$E_g \times 10^1$	3.33	3.49	3.63	3.85	3.97
$\eta \times 10^3$	18.6	12.7	9.78	8.22	7.51
Wat	129	211	332	493	641

表 1-12 実験結果 (膜乳化、SDS 10g/l、
 $r_0=0.1$)

t	10.15	4.37	3.22	3.23	2.09
$p \times 10^{-6}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$V_{ow} \times 10^{-6}$	21.5	21.9	19.7	20.7	20.8
$d_{32} \times 10^{-6}$	1.30	1.10	1.06	0.98	0.99
E_a	0.215	0.438	0.591	0.827	1.042
$E_g \times 10^1$	1.03	1.28	1.21	1.38	1.38
$\eta \times 10^1$	4.79	2.93	2.05	1.67	1.32
Wat	0.21	1.00	1.84	2.56	4.99

表 1-13 実験結果 (ポリトロン、 $t=300s$ 、 $V_{ow}=15 \times 10^{-6}m^3$ 、処理流量= $V_{ow}/t=5 \times 10^{-4}m^3/t$ 、 $A=0.015A$ 、 $V=100W$)

Tween20	5g/l	10g/l	-	-	-	-
SDS	-	-	5g/l	10g/l	5g/l	10g/l
r_o	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
d_{32}	14.8	16.2	8.12	7.44	10.7	9.1
E_a	49.5	49.5	49.5	49.5	99	99
$E_a \times 10^3$	7.68	6.99	14.0	15.2	21.2	24.9
$\eta \times 10^4$	1.55	1.41	2.82	3.08	2.14	2.52
Wat	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65

仕事率/処理流量 = $33 \times 10^6 Pa$

(2) 実験結果の考察

実験結果を一見して3種の型のエマルジョン化装置のエマルジョン化効率がいずれも著しく低いことに気づく。中でも、ポリトロンホモジナイザーの効率は極端に低い。これらのことより、エマルジョン化過程はエネルギー消費型のプロセスであると見なすことが出来る。さらに、エマルジョン化効率は、実用化装置のように大量生産するべく機械的な仕事率を高め、激しい状態でエマルジョン化を行おうとすればするほど、効率が下急激に低下することも明らかである。そこで、エマルジョン化効率と操作条件との相関を行うべく考察を行った。

その結果、仕事率 (W) と処理流量 (m^3/s) の比が同一であれば、エマルジョン化挙動が同一であるとの結論に到達した。この比は、次式のように圧力の単位となる。

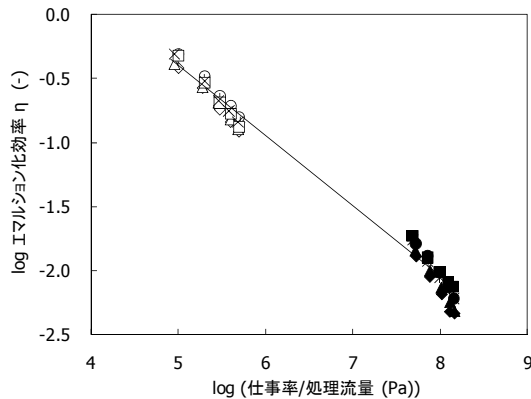


図 1 エマルジョン化効率と仕事率・処理流量比の相関

図中のマーカーの測定条件一覧

界面活性剤 種類	油		攪拌方法	
	濃度 (g/L)	濃度 (vol%)	膜乳化	高圧ホモ ジナイザー
Tween 20	5	10	◇	◆
	10	10	△	▲
SDS	5	10	×	—
		20	+	*
	10	10	□	■
		20	○	●

仕事率/処理流量= $W/(m^3/s)=Pa$
高圧ホモジナイザー、膜乳化の場合はこの比は操作圧となる。

この考察のもとに、仕事率・処理流量比の対数に対しエマルジョン化効率の対数を点綴したのが図 1 である。ただし、図にはポリトロンホモジナイザーの結果は含まれていない。それらの結果は、横軸 7、縦軸 -4 付近に現れるように著しく効率が低い。

膜乳化、高圧ホモジナイザーの場合はこの相関に適合し、しかも、両乳化法の結果を统一的に説明出来ることを示唆している。この二種の乳化方法は実質的には微細孔を通過するものであるが、膜乳化が薄く広い面積の膜にあけた多数の孔を通過するものであるのに対して、高圧ホモジナイザーは少数の細い穴を高速で通過する形式となる。実験結果のように统一的に相関できることは、この二種の乳化方法がエネルギー消費効率の観点から、同種の乳化方法であることを示唆している。

横軸の数値、4、3 の点は、それぞれ、 $1mH_2O$ 、 $10cmH_2O$ である。図の実線は、それらの値に近づくに従い、エマルジョン化効率 1 (縦軸、0.0) に漸近するものと推定される。

(3) 本研究で明確にされたこと

- ①実用化条件でのエマルジョン化過程はエネルギー消費型である。
- ②ポリトロンホモジナイザーによる乳化は著しくエネルギー消費型過程である。
- ③実用的によく使用される高圧ホモジナイザーおよび近年開発され注目をされている膜乳化は本質的に同質の乳化方法であり、そのエマルジョン化効率は操作圧を変数として统一的に相関出来る。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 1 件)

- ①松野隆一、島元啓、エマルジョン化過程における獲得界面エネルギーと要乳エネルギーの関係、日本食品工学会第 9 回 (2008 年度) 年次大会、2008 年 8 月 5 日、東京 (東京海洋大学)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松野 隆一 (MATSUNO RYUICHI)

石川県立大学・生物資源環境学部・教授

研究者番号：30032931

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

島 元啓 (SHIMA MOTOHIRO)

京都大学・大学院農学研究科・助教

研究者番号：60293916