

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：56401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05479

研究課題名（和文）ウルトラファインバブルを用いた乳化剤フリーエマルジョン作製技術に関する研究

研究課題名（英文）Research on emulsifier-free emulsion production technology using ultrafine bubbles

研究代表者

多田 佳織 (Tada, Kaori)

高知工業高等専門学校・ソーシャルデザイン工学科・准教授

研究者番号：10611775

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：食品分野等で広く利用されている乳化分散において、多くの乳化剤が使用されている。一方、多量の乳化剤の添加は製品の品質や風味の低減、また安全性の低下を引き起こす。これらの課題に対し、乳化剤を使用しない、あるいは使用量を削減するための乳化分散技術が求められている。本申請では、乳化剤に替わる素材としてUFBに着目し、新たな乳化分散技術について検討した。直径1 μm未満の非常に微細な気泡であるウルトラファインバブル(UFB)はその微細さによって水中または溶液中で安定的・長期的に存在することが確認されている。

結果として、UFBがエマルジョン中に存在すると分散性・分散安定性が良い傾向がみられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

食品分野等で利用されている乳化分散では、乳化剤が多く使用されている。一方、多量の乳化剤の添加は製品の品質や風味の低減、安全性の低下を引き起こす。これらの課題に対し、乳化剤を使用しない、あるいは使用量を削減するための乳化分散技術が求められている。本申請ではウルトラファインバブルを乳化剤に変わる新たな素材として使用し、乳化剤低減を目指した乳化分散安定化技術の検討をした。

結果として、ウルトラファインバブルが存在することで、分散安定性を確保できることがわかった。これらの結果から乳化剤の低減はより多くの産業に利益をもたらすだけでなく、まだ明らかになっていないウルトラファインバブルの特性の解明にも繋がる。

研究成果の概要（英文）：Many emulsifiers are used in emulsion dispersion, which is widely used in the food industry. On the other hand, the addition of large amounts of emulsifiers causes a reduction in product quality and flavor, as well as a decrease in safety. In response to these issues, there is a need for emulsification and dispersion technologies that do not use emulsifiers or that reduce the amount of emulsifiers used. In this study, we focused on ultrafine bubbles (UFBs) as an alternative to emulsifiers and investigated a new emulsification/dispersion technology. UFBs, which are very fine bubbles less than 1 μm in diameter, have been confirmed to be stable and long-lasting in water or solution due to their fineness.

As a result, when UFBs are present in emulsions, they tend to have good dispersibility and dispersion stability.

研究分野：物理化学

キーワード：ウルトラファインバブル エマルジョン 乳化剤フリー

1. 研究開始当初の背景

食品分野等で広く利用されている乳化分散において、液滴を微細化させ分散安定性を高める目的に乳化剤(界面活性剤)を添加する一方、多量の乳化剤の添加は製品の品質や風味の低減、また安全性の低下を引き起こす。これらの課題に対し、乳化剤を使用しない、あるいは使用量を削減するための乳化分散技術が求められている。

申請者はこれまで新しいエマルション作製技術である液-液二相混流方式を使った乳化分散技術の開発を進めてきた。この方式はマイクロバブルの発生機構である気-液二相混流方式を応用した機構となっており、液体を高速で旋回させ、その時に発生する剪断応力によって導入した液体を剪断することで、油などを水中に分散させることができる仕組みとなっている。この乳化分散装置は簡便な構成であるため、現行の乳化分散機(ホモゲナイザー等)と比べ、低コスト低エネルギーでエマルションを作製することができる。また、その分散性能について分散安定性指標などにより評価をおこなったところ、ホモゲナイザーと同等の高い分散性能を保持していることがわかった。そのため、この乳化分散技術は乳化剤の低減に効果があることが明らかとなってきた。しかし、現時点では乳化分散の際に油分量が多い場合は乳化剤が必須であり、乳化剤不使用としたエマルションの作製にはまだまだ課題が残る。

そこで、乳化剤に替わる素材としてファインバブルに着目した。

2. 研究の目的

本申請では、これまで研究を進めてきた乳化分散装置を用い、乳化剤(界面活性剤)に替わる素材としてウルトラファインバブルを導入した乳化分散技術の研究開発を進めていく。ウルトラファインバブルとは直径 1 μm 以下で定義されている微細な気泡(国際標準化機構(ISO)においてウルトラファインバブルと規格化されている。)であり、通常の気泡とは明らかに異なる特徴を示すことが知られている。このウルトラファインバブルはその微小さから浮上分離することなくブラウン運動が支配的になり、長期間溶液中で分散する①ことが確認されており、ウルトラファインバブルは液中で単独で存在するよりも、そこに存在する油滴や固体に付着してより安定的に存在すると考えられている。また、ウルトラファインバブルは弱酸性からアルカリ領域でマイナスの電荷を帯びることが分かっており、その帯電性(静電的な反発性)をもって合泡化が阻害される。この現象を逆転的に捉え、連続相にウルトラファインバブルを加えて油滴を付着させ、ウルトラファインバブルが持つ合泡阻害を乳化剤の代用とした利用を検討している。

したがって、ウルトラファインバブルを導入した乳化分散技術を用い、乳化剤低減あるいは不要とする乳化分散安定化技術の検討をおこなった。

3. 研究の方法

本申請では、ウルトラファインバブルエマルションの分散挙動を検証することで、ウルトラファインバブルが乳化剤の代替えとして使用可能であるかの知見の充足を目指した。

(1) 乳化分散に最適なウルトラファインバブル状態の検証

これまでの研究で、乳化分散させた後のエマルション中に含まれるウルトラファインバブルの濃度がその分散挙動に大きく影響をおよぼしていることがわかってきた。そのため、本申請では乳化分散に適したウルトラファインバブルの状態について検証をおこなった。具体的にはエマルション中に含まれるウルトラファインバブル濃度を変化させ、その分散挙動を評価し、ウルトラファインバブルの存在がエマルションの分散性および分散安定性におよぼす効果について検証した。また、ウルトラファインバブルが乳化剤の代替えとして十分に能力を発揮するためには、エマルション作製時のどの段階でウルトラファインバブルを添加することが高い分散状態の維持に繋がるかを検討した。

(2) 分散相(水中に分散させる油分)を変更した場合のウルトラファインバブルエマルションの分散挙動の評価

ウルトラファインバブルエマルション作製にあたり分散させる油分(分散相)種を変化させ、その分散挙動について評価をおこなった。用いる油分種は、化成品分野の香料として使用されているラベンダーを用い、分散させる油分種によって微細化性能にどのような差異がみられるかを検証した。

(3) 乳化剤入りエマルションとウルトラファインバブルエマルションにおける分散挙動の比較

これまで液-液二相混流方式を用いて乳化分散状態の評価を進めており、先の研究より、この乳化分散技術は乳化剤の低減に効果があることが明らかとなってきた。本申請では条件を統一した乳化剤入りエマルションとウルトラファインバブルエマルションを比較することで、ウルトラファインバブルが何%程度の乳化剤と同等の働きをしているかを検証した。

(4) 異なる気体種を用いたウルトラファインバブルエマルションの検討

ウルトラファインバブルエマルション作製にあたりこれまでの研究では空気を取り入れウルトラファインバブルを作製していた。このウルトラファインバブルで取り入れる気体種を変更した場合、エマルションの分散挙動にどのような影響をおよぼすかを検討した。気体種を窒素と

し導入した場合、窒素ウルトラファインバブルが乳化剤の替わりとして機能するかを検討した。

4. 研究成果

(1) 乳化分散に最適なウルトラファインバブル状態の検証

これまでの研究で、乳化分散させた後のエマルジョンに含まれるウルトラファインバブル (UFB) の濃度がその分散挙動に大きく影響をおよぼしていることがわかってきた。そのため、乳化分散に適したウルトラファインバブルの状態について検証をおこなった。

エマルジョンの作製には液 - 液二相混流方式を用いた乳化分散装置を利用した。分散相には食用油の主要成分であるオレイン酸を用い(生成するエマルジョン溶液に対し体積換算で 1 vol. % となるように導入)、連続相は超純水および UFB 水 (原水は超純水) を使用した。保存環境は恒温槽 (25 °C) とし、作製したエマルジョンの分散挙動はについて検討した。以下に示す UFB 比率は連続相が全て UFB 水の場合を 100 % とし、UFB 数密度は 3.0×10^7 個 mL^{-1} であった。他の比率については超純水を加水することによって調製した。

エマルジョンを作製後の経時変化について観測をおこなった。粒度分布の結果を Fig. 1 に示す。油滴粒子群のピークトップ (マイクロオーダー) の経時変化から、UFB 比率 0 % および 100 % の系は 7 日目に粒子径に大きな変化が見られ、肥大化したのに対して、UFB 比率 25 % および 50 % の系は 7 日目でも粒子径が安定している傾向を確認した。この傾向は、図には掲載していないがナノオーダーの粒子群にも同様に確認された。また、溶液中の UFB 比率によって油粒子の移動 (クリーミング) 速度に差異が見られ、UFB 比率 50 % の系が最も移動度が小さかった。同様に透過率からも UFB 比率 0 % および 100 % の系は変化が大きくなったのに対し、UFB 比率 25 % および 50 % の系は変化が小さく、特に UFB 比率 50 % では最も変化が小さくなる結果が得られた。他方、Fig. 2 に経時変化より得られたゼータ電位値の傾き値を UFB の数密度に対してプロットした。傾きは変化の割合を示すことから、UFB 比率 100 % の系では変化は少なく読み取られるが、粒度分布や透過率の結果を加えて考えると、これは分散状態を保っている一部の油滴の値と考えられる。

したがって、UFB を用いない系、連続相に UFB を用いた系、またその比率を変化した系のそれぞれにおいて乳化分散挙動に差異が見られた。UFB を用いない系においては油滴のクリーミング現象によって合一化から相分離が進んだ一方、UFB の添加によりその程度が抑制された。また、UFB はゼータ電位を有していることから、UFB が油滴に吸着し、その周囲をゼータ電位で覆っている構成が推測される。その結果、静電的な反発から油滴の合一化が抑制され、分散安定性の確保に繋がった可能性が考えられる。

(2) 分散相 (水中に分散させる油分) を変更した場合のウルトラファインバブルエマルジョンの分散挙動の評価

オレイン酸よりも分散し難いラベンダー香料 (主要成分はリナロールで水への溶解度は低い) を分散相としたエマルジョンにおいて、連続相中の UFB の有無によるエマルジョンの分散安定性の比較検討をおこなった。また、この UFB 水 100 % の比率における UFB 数密度は 5.2×10^7 個 mL^{-1} であった。

ラベンダー香料を用いた系においても、エマルジョン作製後から 7 日間の経時変化について観測をおこなった。粒度分布の結果を Fig. 3 に示す。UFB 比率 0 % では油滴粒子群は作製から 1 日後には多分散になり、浮上分離が進行している。一方、UFB 比率 100 % ではマイクロオーダーの油滴粒子群に若干のクリーミング挙動が見られたものの浮上分離は見られず、UFB が油滴に付着することにより浮上分離が抑えられている可能性が示唆された。また、溶液中でのラベンダー量を化学的酸素要求量 (COD) で評価した所、UFB 比率 100 % の方が UFB 比率 0 % よりも溶液中での保持量が高いことを確認した (Fig. 4)。つまり、UFB はラベンダー香料の合一化や相分離を抑制し、上層での油分相の酸化が減少したと推察される。さらにゼータ電位測定においては連続相中の UFB の存在によりその絶対値が大きくなる傾向を示したことから、静電的な反発力による分散性の確保も検討できる。ウルトラファインバブルを用いない系、連続相中のウルトラファインバブル比率を変化した系において乳化分散挙動に差異が見られた。

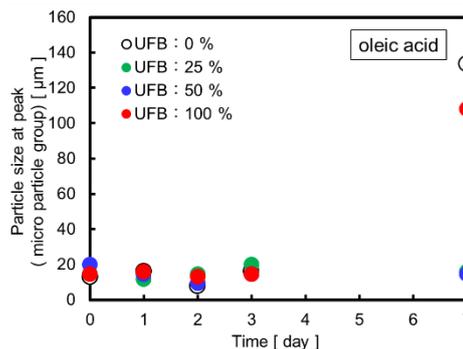


Fig.1 粒度分布の経時変化

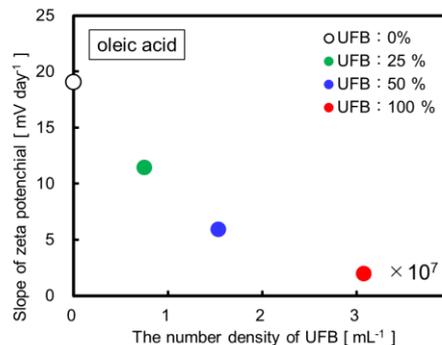


Fig. 2 UFB のゼータ電位の傾きと数密度の関係

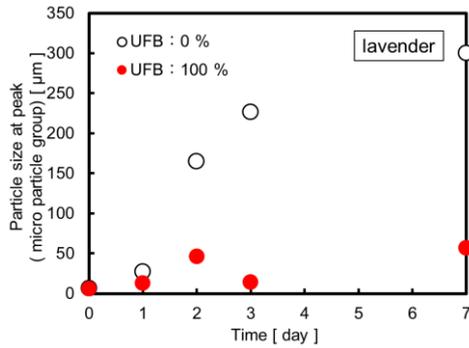


Fig. 3 粒度分布の経時変化

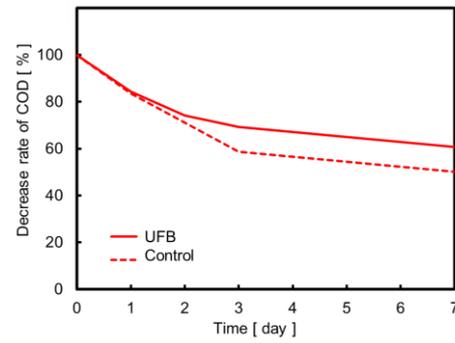


Fig. 5 化学的酸素要求量の経時変化
(乳化剤比率 20%)

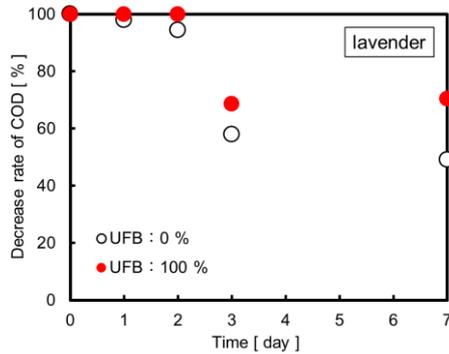


Fig. 4 化学的酸素要求量の経時変化

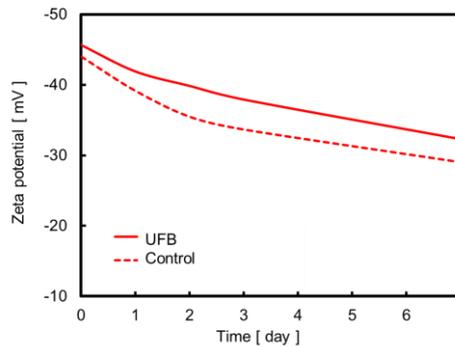


Fig. 6 ゼータ電位の経時変化
(乳化剤比率 20%)

(3) 乳化剤入りエマルジョンとウルトラファインバブルエマルジョンにおける分散挙動の比較

エマルジョン作製の際、連続相は超純水及びUFB水とし、UFBの数密度は 1.8×10^8 個/mLであった。分散相はラベンダー香料を主成分とし、ラベンダー香料とノニオン系乳化剤（マーボンACF-7）、アニオン系乳化剤（マーポマーセPT）の三種を混合したプレミックス液を用い、体積換算で1 vol. %のエマルジョンを作製した。プレミックス液の割合は先行研究より、分散相1 vol. %中の乳化剤比率を20、40%とし、試料保存環境は恒温槽（60°C）とした。

乳化剤比率40%としたエマルジョンを作製後、7日間の経時変化について観測をおこなった。目視状況から、いずれの系においても白濁度が保たれており、分散安定性を確保していることが確認できた。また、透過度からも同様の傾向が得られた。粒度分布の結果においては、コントロール区は作製から1日後に多分散になったのに対し、UFB区は単分散を保っていた。しかし、UFB区は2日後には多分散の状態になり、それ以降は全ての系において同様の状態になっていることが確認できた。COD測定の結果から得られた減少率は、粒度分布の結果と同様に乳化分散装置やUFBによる差異は確認できなかった。ゼータ電位の測定結果については、UFB区の方がゼータ電位が大きくなった。これらの結果から、乳化剤比40%においてゼータ電位ではエマルジョン中にUFBが存在することによる優位性が見られたが、エマルジョンに対する影響はUFBよりも乳化剤の方が大きいことが確認できた。

乳化剤比40%と同様に、乳化剤比率20%としたエマルジョンを作製後、7日間の経時変化について観測をおこなった。粒度分布から、コントロール区では若干多分散になっていたものの、浮上分離を起こしておらず、UFB区は粒子径が安定している傾向が見られた。また、CODの減少率からも、エマルジョン中にUFBが存在することで、溶液中での保持量が高いことを確認した（Fig. 5）。つまり、UFBはラベンダー香料の合一化や相分離を抑制し、それに伴い上層の油分相の酸化が減少したと推察される。ゼータ電位の測定結果をFig. 6に示す。乳化剤比率40%の系と同様に、乳化分散装置に関わらず、UFBが存在することによってゼータ電位値が大きくなる傾向を確認した。

結果として、乳化剤比率40%では乳化剤の効果が大きくUFBの有無による優位な差は得られなかったが、乳化剤比率20%ではUFBの有無において乳化分散挙動に差異が見られた。以上のことから、UFBの特性により乳化剤のような働きを示し、乳化剤の低減に期待できる。

(4) 異なる気体種を用いたウルトラファインバブルエマルジョンの検討

これまで、導入する気体種を空気としてUFBエマルジョンを作製したが、異なる気体種にすることでエマルジョンの分散性や分散安定性について評価をおこなった。

窒素ウルトラファインバブル比率は連続相が全てUFB水のものを100%とし、他の比率については超純水を加水することによって調製した。今回使用したウルトラファインバブル数密度は 1.3×10^8 個/mLであった。

窒素ウルトラファインバブルを用いたエマルション作製後の経時変化について観測をおこなった。

まず、エマルションの粒度分布を観測すると、2つの油滴粒子群が確認された。2つの油滴粒子群のうち粒子径の大きい油滴粒子群のみの粒度分布の結果をFig. 7に示す。エマルション作製直後の粒子径はどの系においても大きな差は見られず、どの系も分散状態が同様であることがわかった。また、油滴粒子群のピークトップ（マイクロオーダー）の経時変化から、窒素ウルトラファインバブルが存在すると安定した粒子径となる傾向が確認できた。この傾向は粒子径の小さい油滴粒子群のピークトップ（マイクロオーダー）においても同様に確認できた。また、エマルション中の窒素UFB比率によって油粒子の移動（クリーミング）速度に差異が見られ、窒素ウルトラファインバブル比率75%の系は移動度が小さくなる傾向が見られた。

Fig. 8はゼータ電位値の経時変化に対してプロットしたものである。このプロットから窒素ウルトラファインバブルが存在している系の方がゼータ電位を保持する傾向があり、特に窒素ウルトラファインバブル比率75%の系が高いゼータ電位を保持することが確認された。この結果は窒素ウルトラファインバブルの添加により、窒素ウルトラファインバブルが油滴に吸着し、その周囲をゼータ電位で覆っている構成が推測され、静電的な反発から油滴の合一化が抑制され、分散安定性の確保に繋がった可能性が考えられる。また、ゼータ電位を保持し続けることは電気的反発から合一化を抑制することから、作製から33日後のエマルションのサンプル瓶を混和転倒させたところ、再度の分散性を示すといった再分散性を示した。他方、定量的評価の一つとしてエマルション中に保持されている残存油分量についてCOD測定をおこなった。Fig. 9は経時変化に伴うCOD値の変化を示している。窒素ウルトラファインバブル比率が増加するほど残存油分量が多くなることが確認できた。また、その他の測定結果と同様に窒素ウルトラファインバブル比率75%の系が高いCOD値を示した。この結果からもエマルション中の窒素ウルトラファインバブルの存在が分散安定性に寄与していると考えられる。

これらの結果、窒素ウルトラファインバブルを用いない系、連続相中の窒素UFB比率を変化させた系において乳化分散挙動に差異が見られた。この差異はウルトラファインバブルの特性が関係していると考えられる。したがって、窒素ウルトラファインバブルが乳化剤として活用を期待できる。

以上の研究成果において、ウルトラファインバブルを用いた乳化分散技術により、乳化剤低減の可能性についての確認ができた。しかし、まだまだ明らかになっていないことも多い。現在も多くの産業分野において乳化分散技術が利用されており、乳化分散に関する研究は乳化分散機の開発・改良をはじめ新たな乳化分散技術、乳化剤の開発など、多岐にわたる分野において国内・国外ともに研究が進められている。その中でも、ウルトラファインバブルを活用した研究については着目されている。

今後の展望としては、ウルトラファインバブルの「素材」としての可能性についてさらなる研究を進め、“安心・安全”な乳化剤フリーエマルションの実現を目指していく。

<引用文献>

- ① 寺坂宏一、ファインバブル技術のトレンドと課題、化学工学、Vol. 78、pp.580-584、2014

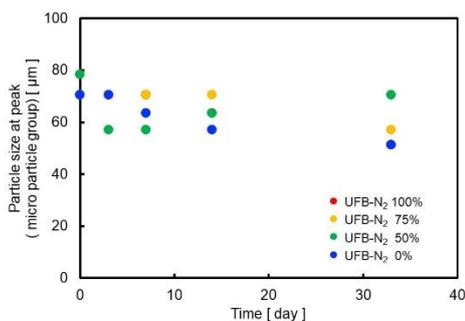


Fig. 7 エマルションの粒子径の経時変

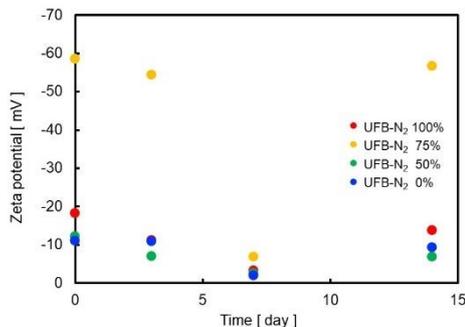


Fig. 8 エマルションのゼータ電位の経時変化

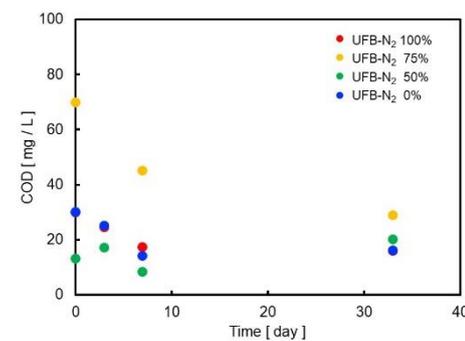


Fig. 9 エマルションのCODの経時変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 公文瑞樹, 西内悠祐, 多田佳織, 秦 隆志
2. 発表標題 ファインバブルを用いた食品加工に関する研究
3. 学会等名 日本混相流学会 混相流シンポジウム2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 公文瑞樹, 西内悠祐, 秦 隆志, 多田佳織
2. 発表標題 ウルトラファインバブルを用いた乳化剤フリーエマルション作製 技術に関する研究
3. 学会等名 日本食品工学会第23回
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 町田竜樹, 公文瑞樹, 西内悠祐, 秦 隆志, 多田佳織
2. 発表標題 エマルションの分散安定性に与えるウルトラファインバブルの影響
3. 学会等名 2022年日本化学会 中国四国支部大会広島大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mizuki Kumon, Yusuke Nishiuchi, Takashi Hata, Kaori Tada
2. 発表標題 Study on O/W Emulsion with Ultrafine Bubbles
3. 学会等名 11th International Conference on Multiphase Flow (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 公文瑞樹, 西内悠祐, 秦 隆志, 多田佳織
2. 発表標題 エマルションの分散安定性および酸化抑制に与えるウルトラファインバブルの影響
3. 学会等名 日本混相流学会 混相流シンポジウム2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 愛宕大弥, 森 海翔, 公文瑞樹, 西内悠祐, 秦 隆志, 多田佳織
2. 発表標題 エマルションの酸化に与えるファインバブルの影響
3. 学会等名 2023年日本化学会 中国四国支部大会山口大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森 海翔, 愛宕大弥, 公文瑞樹, 西内悠祐, 秦 隆志, 多田佳織
2. 発表標題 ウルトラファインバブルを用いた O/W エマルションの 分散安定性に関する研究～乳化剤低減の検討～
3. 学会等名 第29回高専シンポジウム in Nagaoka
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 愛宕大弥, 森 海翔, 公文瑞樹, 西内悠祐, 秦 隆志, 多田佳織
2. 発表標題 ウルトラファインバブルを用いたエマルションの酸化抑制に関する研究
3. 学会等名 第29回高専シンポジウム in Nagaoka
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	西内 悠祐 (Nishiuchi Yusuke) (00455172)	高知工業高等専門学校・ソーシャルデザイン工学科・准教授 (56401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------