

学 位 論 文 題 名

膜乳化による油中水型エマルションに関する研究

—超低脂肪スプレッドへの応用—

学位論文内容の要旨

水と油を分散させる「乳化」すなわち「エマルションの調製」は、食品、化粧品、医薬品、塗料、農薬、写真乳剤、電子記録材料その他さまざまな分野で応用されている。食品エマルション製造においては用いる乳化剤に制約があるため、高せん断乳化法や攪拌乳化法が主に用いられている。製品に応じた物性を有し、かつ安定したエマルションを自由に調製できることが望ましいが、これら機械的な方法では良好な単分散性エマルションを得ることは困難である。この点を補うために開発された電気分散法やノズル噴出法では乳化速度が遅く、大型設備には向かない欠点がある。このように従来の乳化法では高水分エマルションである低脂肪スプレッドの調製には対応できず、改良あるいは新規の方法の開発が望まれていた。そこで1988年に初めて報告された膜乳化法に着目し、高水分エマルションの調製に応用するための理論的裏付け、材質の検討、生成エマルションの評価方法の確立、さらに実用化レベルでの諸問題の解決を行った。その成果の概要は以下の通りである。

1. 高水分w/oエマルションの調製膜の検討

食品w/oエマルションでは、乳化状態、乳化安定性、硬度、粘稠度、伸びの程度などが評価の対象となる。加えて細菌増殖が乳化状態にも依存すると指摘されている。そこで、まず膜乳化法によって得られるエマルションの分散粒子径を制御するための諸因子の検討、およびシャープな粒度分布を得るための多孔質膜の選定を行った。その結果、機械的な方法に比べて膜乳化法が平均分散粒子径を細かく制御でき、かつ安定なエマルションを調製できることを確認した。さらにガラス多孔質膜であるSPG膜がアルミナ焼結セラミックスやステンレス焼結金属の多孔質膜に比べて、分散分子径および安定性に優れたエマルションを生成することを見出した。さらに膜表面の処理としてこれまでのシランカップリング法に代わる界面活性剤吸着法を開発した。この方法で疎水化した膜は従来の方法で処理した膜の欠点を克服し、迅速かつ大量のエマルション調製を可能にした。

2. 高水分w/oエマルションの分散粒子径測定法の確立

エマルションの安定性は、連続相と分散相の物理化学的性質、油水界面状態、界面張力、分散粒子径とその分布に影響される。特に高水分エマルションでは、分散粒子径とその分布が品質の保存性、物性および風味感受性に大きな影響を与えるため、

正確に径を測定する必要がある。従来の分散粒子径および粒度分布の測定法は、分散粒子に外的応力を加えて判定する方法が主体であり、分散粒子の変形、分断、集合などのために測定誤差を生じることが多い。そこで、応力を加えずに直接に粒子径および粒度分布を測定する画像処理システムを構築した。すなわち、試料である低脂肪スプレッドを親油性乳化剤を添加した液体油脂で希釈し、昇温により固体脂肪の影響を除いて光学顕微鏡を通しCCDカメラで画像化した。このようにして取り込んだ画像を、二値化処理する解析ソフトウェアを用いて分散粒子径および粒度分布を正確に測定することが可能となった。

3. 高水分w/oエマルジョンの分散粒子径の制御と理論的解析

食品w/oエマルジョンでは、分散相である水相部に呈味成分の多くを含むが、分散粒子径、呈味性、保存性の間には相反する関係があるため、適度の分散粒子径に制御することが重要となる。強い応力をかけずにエマルジョンを生成できることが膜乳化法の特徴であることから、適切な条件を設定することにより高水分すなわち低脂肪のw/oエマルジョンの調製が可能になると考えた。これを実証するために理論的解析を試み、乳化速度一定の場合、平均乳化圧力は平均膜細孔径の2乗に反比例することを見出した。これまでは1次の関係が成立すると考えられていたため、本解析結果は新しい知見であり、かつ乳化学理論の再構築を迫るものである。また、膜乳化における流動状態について流体力学的指数であるレイノルズ数を求めたところ、 10^{-5} レベルの値が得られた。これは膜細孔内の分散層の流れが層流であることを意味し、膜乳化法が従来の流体力学的理論を応用して解析可能であることが示唆された。これらの結果を基に、従来法に比較して低い乳化圧力で乳化速度を高め、かつ分散粒子径の制御を可能とした。

4. 膜乳化法で調製した低脂肪スプレッドの特性

低脂肪スプレッドの調製において、固体脂指数がその物性の一つの指標となる。この値が高い場合は固く、また低い値では柔らかく、脂肪の結晶状態を反映している。この指数を用いて低温における長期安定性試験および凍結融解試験を判定したところ、膜乳化法で調製した低脂肪スプレッドは優れた結果を示した。これは強固な乳化被膜が生成していること、そのため外的条件の変化によって分散粒子の開裂あるいは凝集などの変化が生じ難いことによると考えられる。色差計による測定で低脂肪スプレッドの白色度が高いことから、分散粒子径の分布が均一なことが確かめられた。このように、分散粒子径の均一性は、高い安定性と密接に関連し、膜乳化法で調製したエマルジョンが他の方法で調製したものより優れていることが示された。

5. 工業レベルへの実用化

上記の成果を実用化するため、製造規模にスケールアップした場合の諸問題の評価および解決を試みた。その結果、膜細孔径とその強度に影響のない洗浄方法を確立し、さらに乳化圧力、および導電率測定による乳化度の連続監視システムなどを構築することができた。最後にこれまでの乳化法では不可能であった連続相(脂肪):分散相(水)=25:75のエマルジョンの調製を実用レベルの乳化速度で実施し、生成したエマルジョンを密閉式掻取急速冷却機によって可塑化することにより、超低脂肪スプレッドの試作に成功した。

以上のように、本研究は低脂肪スプレッドの調製に適した乳化方法として膜乳化法に着目し、その乳化のメカニズムを解析するとともに、本方法で高水分w/oエマルションを調製しその物性を測定した。さらに構築した膜乳化システムが十分に実用に耐え得るものであることを実証したことは、産業的に大きな価値のある成果であるとともに、これを達成する過程で得られた理論的解析結果は、学術的にも興味ある知見を提供している。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	島 崎 敬 一
副 査	教 授	服 部 昭 仁
副 査	教 授	伊 藤 和 彦
副 査	助教授	玖 村 朗 人

学 位 論 文 題 名

膜乳化による油中水型エマルションに関する研究

—超低脂肪スプレッドへの応用—

本論文は図43、表14、引用文献53を含み、8章からなる総頁131の和文論文である。別に参考論文12編が添えられている。

水と油を分散させる「乳化」すなわち「エマルションの調製」は、食品、化粧品、医薬品、塗料、農薬、写真乳剤、電子記録材料その他さまざまな分野で応用されている。食品エマルション製造においては用いる乳化剤に制約があるため、機械的な手法が主に用いられている。製品に応じた物性を有し、かつ安定なエマルションを自由に調製できることが望ましい。しかし機械力による方法では良好な単分散性エマルションを得ることは困難であり、高水分エマルションである超低脂肪スプレッドの調製には対応しきれない。そこで、膜乳化法を高水分エマルションの調製に応用するための理論的裏付け、材質の検討、生成エマルションの評価方法の確立、さらに実用化レベルでの諸問題の解決を行った。その成果の概要は以下の通りである。

1. 高水分w/oエマルションの調製膜の検討

食品w/oエマルションでは、乳化状態、乳化安定性、硬度、粘稠度、伸びの程度などが評価の対象となる。加えて細菌増殖が乳化状態にも依存する。そこで、まず膜乳化法によってエマルションの分散粒子径を制御するための諸因子の検討、および鋭い粒度分布を得るための多孔性膜の選定を行った。その結果、機械的な方法に比べて膜乳化法が平均分散粒子径を細かく制御でき、かつ安定なエマルションを調製できることを確認した。さらにガラス多孔質膜であるSPG膜がアルミナ焼結セラミックスやステンレス焼結金属の膜に比べて、分散粒子径および安定性に優れたエマルションを生成することを見出した。また、膜表面の処理として界面活性剤吸着法を開発し、従来の処理法による膜に比べて迅速かつ大量のエマルション調製を可能にした。

2. 高水分w/oエマルションの分散粒子径測定法の確立

エマルションの安定性は、連続相と分散相の物理化学的性質、油水界面状態、界面張力、分散粒子径とその分布に影響される。特に高水分エマルションでは、分散粒子径が品質の保存性、物性および風味感受性に大きな影響を与えるため、正確に径を測定する必要がある。そこで試料に親油性乳化剤を添加した油脂で希釈し、昇温して固体脂肪の影響を除いて光学顕微鏡を通しCCDカメラで画像化し、二値化処理する解析ソフトウェアを用いて分散粒子径および粒度分布を正確に測定した。この方法は分散粒子に応力を加えずに測定するため、従来の方法に比べてより正確な粒子径の測定を可能とした。

3. 高水分w/oエマルジョンの分散粒子径の制御と理論的解析

食品w/oエマルションでは、分散相である水相部に呈味成分の多くを含むが、分散粒子径、呈味性、保存性の間には相反する関係があるため、適度の分散粒子径に制御することは非常に大切である。強い応力をかけずにエマルションを生成できることが膜乳化法の特徴であることから、高水分すなわち低脂肪のw/oエマルジョンの調製を可能とする条件を解析し、乳化速度一定の場合、平均乳化圧力は平均膜細孔径の2乗に反比例することを見出した。これまでは1次の関係が成立すると考えられていたため、本解析結果は新しい知見である。また、計測された流体力学的指数であるレイノルズ数から、膜細孔内の分散層の流れが層流であることが判明し、従来の流体力学的理論による解析の妥当性が示された。これらの結果を基に、従来法に比較して低い乳化圧力で乳化速度を高め、かつ分散粒子径の制御を可能とした。

4. 膜乳化法で調製した低脂肪スプレッドの特性

低温における長期安定性および凍結解凍試験を、脂肪の結晶状態を反映する固体脂指数を用いて判定したところ、膜乳化法で調製した低脂肪スプレッドは優れた結果を示した。これは強固な乳化被膜の生成により、分散粒子の開裂あるいは凝集などの変化が生じ難くなっていることによる。また、色差計で低脂肪スプレッドの白色度が高く測定され、分散粒子径分布の均一性が確かめられた。このように分散粒子径の均一性はすなわち高い安定性と密接に関連し、膜乳化法で調製したエマルションが他の方法で調製したものより優れていることが示された。

5. 工業レベルへの実用化

上記の成果を実用化するため、製造規模にスケールアップした場合の諸問題の評価および解決、膜細孔径とその強度に影響のない洗浄方法を確立し、さらに乳化圧力、および導電率測定による乳化度の連続監視システムなどを構築した。最後にこれまでの乳化法では不可能であった分散相(水):連続相(脂肪)=75:25のエマルジョンの調製を実用レベルの乳化速度で実施し、超低脂肪スプレッドの製造に成功した。

以上のように、本研究は新規の膜乳化システムの構築、解析さらに実用にまで至ったことは、産業的に大きな価値のある成果であるとして、関係学会・業界で高く評価されており、かつこれを達成する過程で得られた理論的解析結果は、学術的に非常に興味ある知見を提供している。よって審査員一同は、外山一吉が博士(農学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。