

マイクロ流体デバイスを用いた食品エマルションの 単分散製造法に関する研究

横浜国立大学大学院工学研究院

金井 俊光

1. 研究の目的と背景

マヨネーズ、ホイップ、アイスクリーム等々、様々な食品にエマルションや泡（バブル）が用いられている。エマルションやバブルの大きさは、栄養付与やカロリーオフなどの他に、触感や口溶けなどの嗜好的な要素にも影響し、食品にとって重要な役割を果たしている。これまで食品エマルションや発泡食品は、一般的にマイクロミキサーなどで製造されており、液滴やバブルの大きさにはかなりの幅があり、厳密な粒子径の制御は行われていないのが現状である。単分散性の高い粒子を広いサイズ制御範囲で作製できると、品質を均質化できたり、また効果が最も発揮できる粒子径を見い出せたり、食品の更なる高品質化や効果の向上が期待できる。

近年、極めて単分散性の高いエマルションやバブルを作製できる、マイクロ流体デバイスが注目されている。マイクロ流体デバイス内に互いに混ざり合わない水相や油相などを同時に流入させると、一方が他方を規則的にせん断することで、極めて単分散性の高い液滴を連続的に生成することができる。例えば、単分散性の指標であるCV (Coefficient of Variation) 値が、2%を切る場合もある。またマイクロ流路の内径や各相の流量を変えることにより、液滴の大きさを広い範囲で制御することができる。

本研究では、マイクロ流体デバイスを食品エマルション作製に適用し、単分散食品エマルションのサイズ制御範囲を検討した。食品エマルションにおいて液滴の大きさは様々な性質に影響を及ぼすため重要であるが、特に、食感（滑らかさ）、香り、苦味などに大きく影響を与える $10\ \mu\text{m}$ 以下でのサイズ制御が重要である。これまで、連続相の粘度を上げることにより液滴径を微細化する研究報告はあるが、それでは使用にあたって制限がでてくる場合もある。そこで、本研究では連続相の粘度を上げることなく、マイクロ流体デバイスの流路内径を減少させることにより、 $10\ \mu\text{m}$ 以下の単分散エマルションの作製を試みた。流路内径の変更が容易である、ガラスキャピラリー製のマイクロ流体デバイスを用い、インジェクションおよびコレクションキャピラリー内径の異なるデバイスを複数作製した。流路内径や流量変化によるエマルションのサイズ制御性について検討した。また本実験で用いた全てのデバイスにより得られるエマルションサイズのデータを用いて、流路内径および流量変化とエマルションサイズの関係を検討した。

2. 研究の方法

マイクロピペットブラーおよびマイクロフォーゼを用いてガラスキャピラリーをテーパー加工し、様々な先端内径をもつインジェクションおよびコレクションキャピラリーを作製した。インジェクションキャピラリーの先端半径 r_{in} を $0.25, 1.5\ \mu\text{m}$ とし、コレクションキャピラリーの先端半径 r_{out} を $28 \sim 500\ \mu\text{m}$ とし、これらを図1に示すように角型ガラス管内で組み合わせて、ガラスキャピラリー製マイクロ流体デバイスを作製した。シリンジポンプを用いて、デバイスのインジェクションキャピラリーに大豆油（油相）を流量 q_o で、インジェクションキャピラリーの外側から界面活性剤（Tween20）を溶解したNaCl水溶液（水相）を流量 q_w でそれぞれ流入させた。インジェクションキャピラリーの出口付近で油相が水相にせん断されることにより、油滴が生成された。生成した油滴はコレクションキャピラリーを通り、デバイス外へ送られる。これをサンプル瓶で回収した。

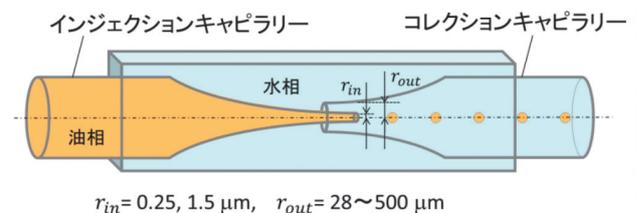


図1 マイクロ流体デバイスの構造図

3. 研究内容

マイクロ流体デバイス内での油滴の形成過程を高速度カメラにより観察した。また得られたO/Wエマルションを光学顕微鏡により観察し、油滴の大きさおよびその単分散性を評価した。インジェクションおよびコレクションキャピラリーの先端半径、油相および水相の流量変化による単分散油滴の生成条件や、油滴の大きさの制御範囲を明らかにした。

4. 研究の実施経過

図2には、 $r_{in} = 1.5\ \mu\text{m}$ 、 $r_{out} = 500\ \mu\text{m}$ のデバイスにおいて、 $q_o = 10\ \mu\text{L/h}$ 、 $q_w = 10\ \text{mL/h}$ で流入させた場合の油

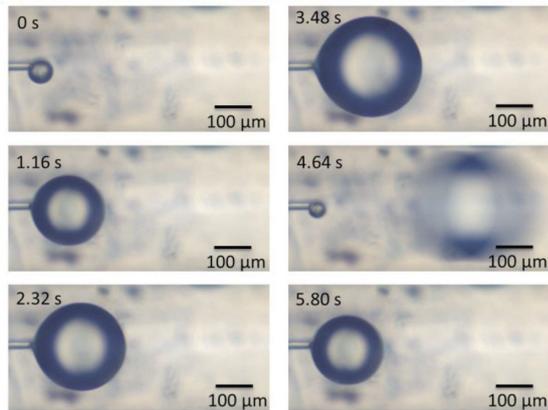


図2 マイクロ流体デバイス内での油滴形成過程 ($r_{in} = 1.5 \mu\text{m}$, $r_{out} = 500 \mu\text{m}$, $q_o = 10 \mu\text{L/h}$, $q_w = 100 \text{ mL/h}$).

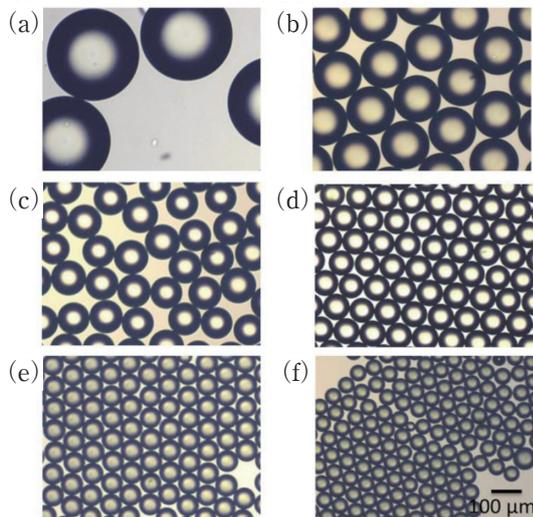


図3 外側流量変化による油滴のサイズ変化 ((a) $q_w = 100 \text{ mL/h}$, (b) $q_w = 50 \text{ mL/h}$, (c) $q_w = 100 \text{ mL/h}$, (d) $q_w = 150 \text{ mL/h}$, (e) $q_w = 200 \text{ mL/h}$, (f) $q_w = 300 \text{ mL/h}$). ($r_{in} = 1.5 \mu\text{m}$, $r_{out} = 500 \mu\text{m}$, $q_o = 10 \mu\text{L/h}$).

滴形成過程の写真を示す。インジェクションキャピラリーの先端で油滴が生成・成長し、外側の水相の流れによりせん断され、コレクションキャピラリー内へ運ばれた。この油滴の形成は規則的に行われ、油滴は連続的に形成された。図3(a)には、回収後の得られた油滴の光学顕微鏡写真を示している。極めて単分散な油滴が得られているのがわかる。油滴の直径は $300 \mu\text{m}$ であり、CV値は2.0%であった。また界面活性剤の作用により油滴同士は合一することなく安定であった。図3(b)～(f)には、同一デバイスにおいて外側水相の流量を増加させた場合に得られたO/Wエマルションの写真を示す。いずれの場合も写真で示すように、高い単分散性と安定性を保持していた。外側水相の流量増加により油滴の大きさが減少した。これは外側水相の流量増加によりせん断力が増加したことによると考えられる。 $q_w = 300 \text{ mL/h}$ では、直径 $55 \mu\text{m}$ まで減少した。

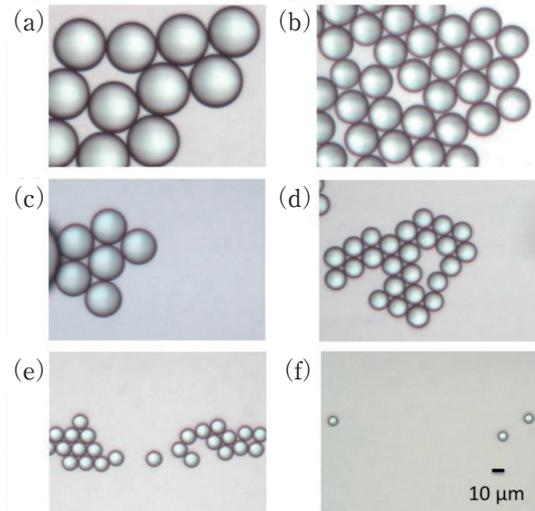


図4 外側流量変化による油滴のサイズ変化 ((a) $q_w = 1 \text{ mL/h}$, (b) $q_w = 3 \text{ mL/h}$, (c) $q_w = 5 \text{ mL/h}$, (d) $q_w = 10 \text{ mL/h}$, (e) $q_w = 20 \text{ mL/h}$, (f) $q_w = 50 \text{ mL/h}$). ($r_{in} = 15 \mu\text{m}$, $r_{out} = 59 \mu\text{m}$, $q_o = 10 \mu\text{L/h}$).

しかしながらこれ以上外側流量を増加させても、油滴の大きさはあまり変わらなかった。

そこで、次にコレクションキャピラリーの先端半径 r_{out} を $59 \mu\text{m}$ に減少させたデバイスを用いて同様の実験を行った。図4には得られたO/Wエマルションの写真を示す。いずれの場合も単分散性の高い油滴が得られており、外側流量の増加により油滴の大きさが減少した。 $r_{out} = 59 \mu\text{m}$ のデバイスでは、外側水相の流量を 50 mL/h とすることで直径 $8.8 \mu\text{m}$ となり、目標であった $10 \mu\text{m}$ 以下の微細化に成功した。

$10 \mu\text{m}$ 以下の領域でサイズ制御を行うため、次にインジェクションキャピラリーの先端直径を $0.25 \mu\text{m}$ としたデバイスで実験を行った。図5には、 $r_{in} = 0.25 \mu\text{m}$, $r_{out} = 59 \mu\text{m}$ のデバイスによる油滴形成過程を示す。インジェクションキャピラリー直径を減少させることで、生成される油滴サイズが大幅に減少した。また生成速度も大幅に増加した。これにより油滴形成過程の鮮明な画像を得るのは難しくなったが、油滴が規則的に生成している様子は確認できた。図6には、 $r_{in} = 0.25 \mu\text{m}$, $r_{out} = 59 \mu\text{m}$ のデバイスにおいて外側水相の流量を増加させた場合に得られるO/Wエマルションの写真を示す。外側水相の流量を10, 20, 30, 50 mL/h と増加させると、エマルション直径は6.4, 5.6, 4.2, 3.9 μm と減少した。さらにコレクションキャピラリーの先端直径を $42 \mu\text{m}$ としたデバイスを用いて同様の実験を行った(図7)。外側水相の流量を10, 20, 30, 50, 100 mL/h と増加させると、エマルション直径は4.3, 3.3, 2.2, 1.9, 1.5 μm まで減少した。本報では示さないが、さらにコレクションキャピラリーの先端内径を $28 \mu\text{m}$ まで減少させたデバイスも作製でき、これにより最小で $1.1 \mu\text{m}$, CV値3.7%の単分散油滴を作製できた。

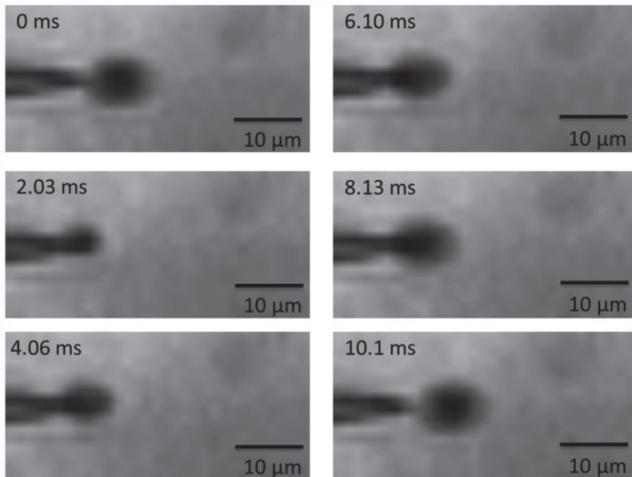


図5 マイクロ流体デバイス内の油滴形成過程 ($r_{in} = 0.25 \mu\text{m}$, $r_{out} = 59 \mu\text{m}$, $q_o = 10 \mu\text{L/h}$, $q_w = 30 \text{mL/h}$).

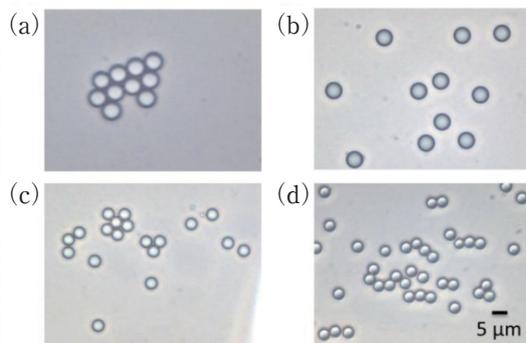


図6 外側流量変化による油滴のサイズ変化 ((a) $q_w = 10 \text{mL/h}$, (b) $q_w = 20 \text{mL/h}$, (c) $q_w = 30 \text{mL/h}$, (d) $q_w = 50 \text{mL/h}$). ($r_{in} = 0.25 \mu\text{m}$, $r_{out} = 59 \mu\text{m}$, $q_o = 10 \mu\text{L/h}$).

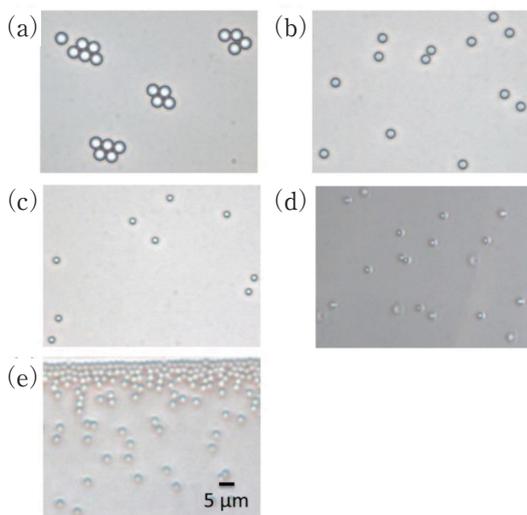


図7 外側流量変化による油滴のサイズ変化 ((a) $q_w = 10 \text{mL/h}$, (b) $q_w = 20 \text{mL/h}$, (c) $q_w = 30 \text{mL/h}$, (d) $q_w = 50 \text{mL/h}$, (e) $q_w = 100 \text{mL/h}$). ($r_{in} = 0.25 \mu\text{m}$, $r_{out} = 42 \mu\text{m}$, $q_o = 10 \mu\text{L/h}$).

図8には、外側水相の流量 q_w に対する得られた油滴の直径をデバイスごとにプロットした図を示す。デバイスごとに異なるものの、水相流量と油滴直径の間に直線関係があることがわかる。そこで、x軸を外側水相流量の値に粘性抵抗を掛けた値にして再度プロットした。その結果、図9に示すように、デバイスに関係なく一本の直線上にデータが載ることがわかった。すなわち、本実験結果はスケールリング則に従って油滴直径を制御できたとと言える。

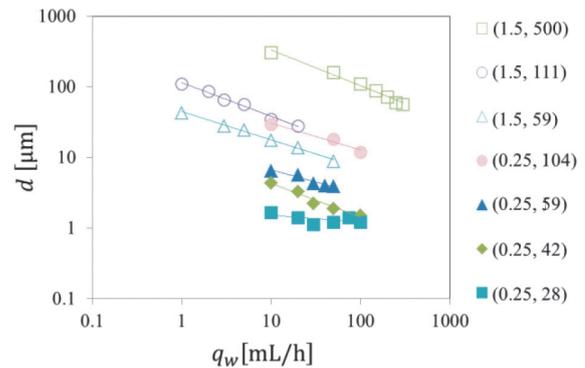


図8 各デバイスにより得られた油滴直径の外側水相流量依存性.

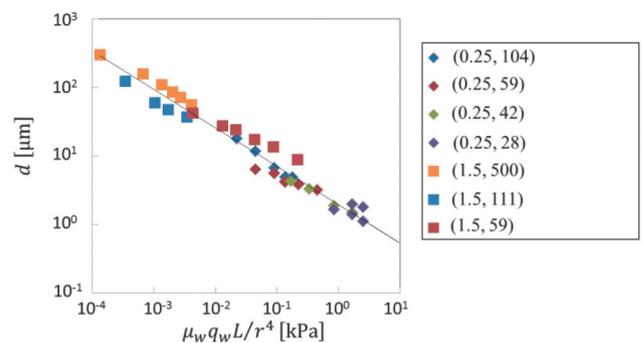


図9 外側水相流量に粘性抵抗を掛けた値と油滴直径の関係.

5. 研究から得た結論・考察

ガラスキャピラリー製マイクロ流体デバイスを用いて、流路内径を減少させることにより、連続相の粘度を上げることなく、微細な単分散食品エマルションを作製できた。流路径と流量調整により、直径 $1.1 \sim 300 \mu\text{m}$ の油滴を CV 値 5% 以下で作製することができた。特に食品エマルションにおいて重要な $10 \mu\text{m}$ 以下の大きさでサイズ制御することができた。得られた全データは、一本の直線上に載ることがわかり、油滴の大きさはスケールリング則に従って制御できた。

6. 残された問題, 今後の課題

ごく最近, ガラスキャピラリー製マイクロ流体デバイスを用いて, 10 μm 以下の単分散バブルの作製にも成功した. 今後は, 本研究による油滴内にバブルを内包した単分散カプセルの作製研究に発展させたいと考えている.

謝辞

本研究を遂行するにあたり, 研究助成を賜りました公益財団法人東洋食品研究所ならびにご関係の皆様へ深く感謝致します.