

## Ⅱ. マイクロチャネル乳化による 単分散エマルション製造技術

### はじめに

乳化は、連続相となる液体の中に連続相と混じり合わない微小液滴（分散相）が分散しているエマルション（乳化物）を製造する操作であり、食品工業において多く利用されているプロセスの一つである。エマルションの基本素材は水・油・乳化剤であるが、実際の乳化食品は複雑な多成分系である。エマルションの液滴径と液滴径分布は、エマルションの保存安定性や呈味特性等の諸性質に大いに影響を与える重要な因子である。たとえば水中油滴（O/W）エマルションである牛乳を例にとると、絞りたて牛乳における脂肪球（微小油滴）のサイズは数 $\mu\text{m}$ であるが、市販牛乳（ホモ牛乳）における脂肪球のサイズは乳化機を用いて $1\mu\text{m}$ 未満に微細化されている。絞りたて牛乳の方がコクが強くまろやかであるといわれるが、これはホモ牛乳に比べて液滴径が大きいからである。一方、ホモ牛乳は脂肪乳を微細化することにより保存安定性が高められている。ちなみに、エマルションの保存安定性は液滴径分布を狭くする、すなわち単分散エマルションにすることで高めることができる（図1a）。もしエマルションの液滴径と液滴径分布の精密制御が可能になれば、食感、呈味、安定性等が高度に設計された乳化食品を開発できるようになると期待される。しかしながら、一般的な食品乳化機（攪拌乳化機、コロイドミル、高圧乳化機、超音波乳化機）では、液滴径は経験的に設定されている上に、得られるエマルションは液滴径分布の広い多分散エマルションである（図1b）<sup>1)</sup>。

食品総合研究所の中嶋らは、均一径の並列微細流路（マイクロチャネル，MC）であるMCアレイを利用したMC乳化技術を1990年代半ばに提案し、液滴径が精密に制御された単分散エマルションの製造を可能とした（図2）<sup>2,3)</sup>。本稿では、単分散エマルションの製造技術の先駆けとなった膜乳化について最初に概説し、その後にMC乳化技術の基礎から応用にわたって解説する。

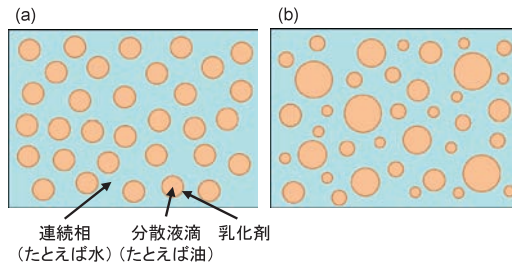


図1 単分散エマルション(a)と多分散エマルション(b)の概念図

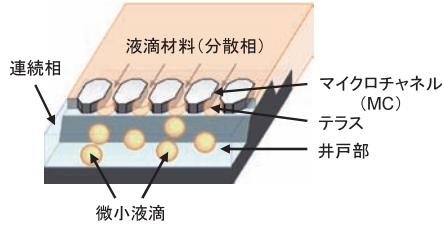


図2 マイクロチャネル乳化の模式図

## 1. 膜乳化

膜乳化は、多孔質膜を用いてエマルションを製造する乳化技術であり、宮崎県工業試験場（現宮崎県工業技術センター）の中島らによって1980年代後半に提案された<sup>4)</sup>。膜乳化で最もよく用いられる多孔質膜は、中島らが開発した南九州地方に豊富に存在するシラス石灰を利用して製造された細孔径分布の狭いシラス多孔質ガラス膜（SPG膜）である<sup>5)</sup>。膜乳化手法は、多孔質膜を介して分散相液体を直接液滴化する直接膜乳化<sup>6)</sup>（図3a）と多孔質膜を介して粗エマルション中の液滴を微細化するプリミックス膜乳化<sup>7,8)</sup>（図3b）に大別される。上述の膜乳化手法の共通点としては、膜表面近傍での乳化時に強力な剪断力を加えない、すなわちマイルドな乳化プロセスであることが挙げられる。直接膜乳化では、エマルションの液滴径分布は使用する多孔質膜の細孔径分布に依存するため、変動係数が10%程度の準単分散エマルションの製造が可能であるが、液滴生産性は $0.01 \sim 0.1 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \text{ h})$ 程度と比較的低い。一方、プリミッ

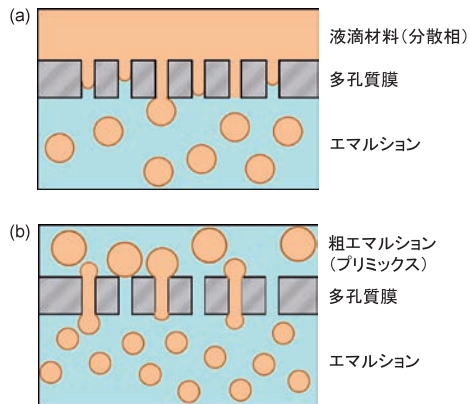


図3 膜乳化プロセスの模式図

(a) 直接膜乳化, (b) プリミックス膜乳化

クス膜乳化では、エマルションの液滴径分布は直接膜乳化よりも広いが $1\text{m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ 以上の非常に高い液滴生産性を達成することができる。ちなみに、多孔質膜を介して同一のエマルションを数回通過させることで液滴径分布が20%未満の準単分散エマルションを製造可能な膜乳化手法も提案された<sup>9)</sup>。膜乳化によって実際に製造された食品エマルション（水中植物油滴）の平均液滴径は $0.2\sim 30\mu\text{m}$ 程度であった。直接膜乳化では膜細孔径の3倍程度であったが、プリミックス膜乳化では膜細孔径の2倍程度と直接膜乳化と比べて液滴径が小さくなる傾向にあった。膜乳化挙動の解析は、各々の条件下で製造されたエマルションの液滴径分布等の数値データをもとに行われるのが一般的である。筆者らは、膜乳化プロセスの可視化を数年前に実現し、膜乳化挙動の詳細な解析を可能とした<sup>10, 11)</sup>。

膜乳化の食品分野への応用に関する研究開発は、1990年頃より国内外で数多く行われてきた。なかでも、膜乳化を利用して製造された超低脂肪スプレッドが1990年代前半に日本国内で上市されたことは特筆に値する<sup>12)</sup>。このスプレッドは超低脂肪率(25%)であるにもかかわらず、保存料無しで冷蔵6ヶ月という長期の賞味期限を達成した。このほかにも、膜乳化を利用した生味噌の旨味強化を目的とした旨味成分封入固体脂マイクロキャリアの製造<sup>13)</sup>などの研究報告がなされている。

## 2. マイクロチャネル乳化

### 2.1 マイクロチャネル乳化の開発

半導体微細加工技術は、集積回路の製造技術として1950年代に登場し、電子部品の飛躍的な小型化をもたらした。半導体微細加工技術はその後電子産業の発展に伴って飛躍的に進歩し続けており、現在では線幅数十nmの超微細回路を高精度で製作することも可能になった。食品総合研究所では、毛細血管モデルとして流路断面のサイズが $6\mu\text{m}$ 程度のMCを多数有する単結晶シリコン製のMCアレイ基板を提案した<sup>14)</sup>。Kikuchiらは、このMCアレイ基板を組み込んだ血液レオロジー計測・観察装置を1990年代初頭に開発し、MCアレイを介した血液成分の流動状態の計測および顕微鏡観察を可能にした<sup>14)</sup>。その後、上記MCアレイ基板を乳化操作に応用したMC乳化が1990年代半ばに中嶋らによって提案された。Kawakatsuらは、MC乳化が液滴径分布の非常に狭い単分散エマルションを製造可能な乳化技術であること示した<sup>2)</sup>。

### 2.2 マイクロチャネル乳化の原理

MC乳化では、図2のようなユニークな構造のMCアレイを介して微小液滴の作製が行われる。MCアレイは、並列MC、テラス、および井戸部から構成されるとともに、平坦な透明板と圧着させることで微小流路として機能する。分散相の操作圧力がブレークスルー圧力( $\Delta P_{\text{BT}}$ )と呼ばれる圧力に達すると、分散相がMCアレイを通過して微小液滴の作製を開始する。ブレークスルー圧力は、基板表面に対する分散相の接触角( $\theta$ )を考慮したYoung-Laplaceの式(式1)により推算することができる<sup>15)</sup>。

$$\Delta P_{BT} = 4 \gamma \cos \theta / d_{MC} \quad (1)$$

式1において、 $d_{MC}$ はMC断面の直径である。Sugiuraらは、MC乳化における液滴作製は空間の微小化に伴って相対的に大きくなる界面張力を駆動力として活用していることを提案した<sup>16)</sup>。具体的には、分散相の先端部分が井戸部の中で膨張し始めた後に、テラス上における円盤状の油水界面のLaplace圧力 ( $\Delta P_{Lap,terrace}$ ) が井戸部における油水界面のLaplace圧力 ( $\Delta P_{Lap,well}$ ) よりも有意に高くなる。その結果、テラス上の分散相が井戸部の方へ急激に流入して最終的に油水界面の分裂および微小液滴の作製が起こる仕組みである。MC乳化プロセスにおいて最も特徴的なことは、連続相の強制流れを必要とせずに均一サイズの微小液滴を作製できる点であり、液滴化に必要なエネルギー ( $10^3 \sim 10^4 \text{ J/m}^3$ ) が非常に低く、なおかつエネルギー効率も報告例では65%と極めて高い<sup>16)</sup>。

### 2.3 マイクロチャンネル乳化装置

MC乳化装置の一例を図4に示す。MC乳化装置の基本構成は、MCアレイ基板が組み込まれた乳化モジュール、連続相・分散相供給部、顕微ビデオシステムである。また、MCアレイ基板はMC乳化装置の心臓部であり、例としてMC乳化研究で当初から使用されてきた単結晶シリコン製の平板溝型MCアレイ基板の概略図を図5aに示す。このMCアレイ基板のサイズは15mm四方である。MCアレイ基板の加工面には4列のMCアレイが配置されているとともに、各々のMCアレイの両側には井戸部と呼ばれる空間が形成されている。図5bの光学顕微鏡画像より、加工されたMCのサイズは極めて均一であることがわかる。MCのサイズ分布は、作製される微小液滴のサイズ分布に直結するため、単分散エマルションの製造には均一径のMCを有するMCアレイ基板の使用が不可欠である。



図4 マイクロチャンネル乳化装置の一例

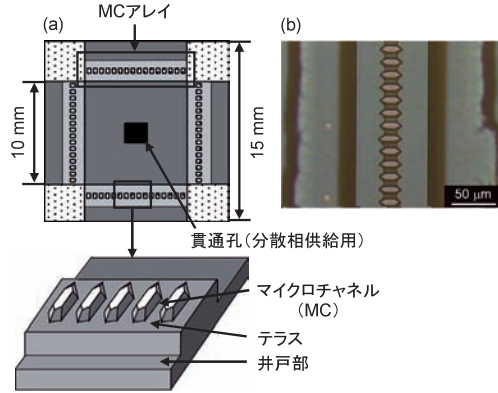


図5 デッドエンド型 MC アレイ基板  
(a) 模式図, (b) MCアレイの光学顕微鏡画像

MC乳化操作は次のような手順で行われる。平板溝型MC基板の場合では、乳化モジュール内部でその加工面を石英ガラス板に圧着することにより微細流路としてのMCアレイが形成される。分散相はシリンジポンプや液柱差圧を駆動力としてモジュール内に供給される。モジュール内に供給された分散相液体がMCを通過して連続相中に押し出されることにより液滴が作製される(図2)。連続相は、必要に応じてシリンジポンプや液柱差圧を駆動力としてモジュール内に供給され、主として作製された微小液滴の回収に利用される。また、MCアレイを介した乳化操作は顕微ビデオシステムを用いて随時観察しながら行う。

### 3. マイクロチャネル乳化の基本特性

MC乳化により単分散エマルジョンを安定的に製造するためには、MCアレイの表面が分散相に濡れない状態を保つことが不可欠であり、適切な分散相・連続相・乳化剤の選択が必要である。MC乳化で最も用いられている単結晶シリコン製のMCアレイの表面は、使用前にプラズマ酸化処理が施されるため、親水性であり負に帯電している。TongらはMC乳化における乳化剤の電荷の影響について検討し、上述のMCアレイの表面との親和力が作用しない陰イオン性および非イオン性の乳化剤を用いた場合に単分散O/Wエマルジョンを安定的に製造できることを報告した<sup>17)</sup>。一方、MC乳化により単分散W/Oエマルジョンを安定的に製造するためには、MCアレイの表面を疎水性にする必要がある<sup>2)</sup>。単結晶シリコン製のMCアレイの場合では、シランカップリング処理により表面疎水化が行われる。

MC乳化により製造可能な単分散エマルジョン(水中植物油滴)の平均液滴径は今のところ1~100 $\mu\text{m}$ 程度であり、MCの断面径の3倍程度である<sup>18,19)</sup>。作製される微

小液滴のサイズは、基本的にはMCとテラスの寸法に依存するが、連続相と分散相の粘度の影響も受ける。MCとテラスの寸法に関しては、MCの深さとテラスの長さが液滴径に与える影響は大きいですが、MCの幅と長さが液滴径に与える影響はごくわずかであった<sup>3,20)</sup>。また、二相の粘度比(分散相粘度/連続相粘度)が増加するにつれて液滴径が減少する傾向にあった<sup>21)</sup>。

MC乳化において、液滴作製プロセスに大きな影響を与える操作因子はMC内部での分散相流速である。分散相流速が臨界値より低い領域では界面張力が支配的となり作製される液滴のサイズもほとんど変化しないが、分散相流速が臨界値より低い領域になると粘性力の影響が現れ始めて作製される液滴のサイズが急激に増大することが示された<sup>22)</sup>。また、MC乳化における臨界分散相流速はMC深さが同じ場合、MCが細長い方が高くなり、液滴作製効率が高くなることも示された<sup>20)</sup>。

#### 4. マイクロチャネル乳化基板の開発

##### 4.1 クロスフロー型マイクロチャネルアレイ基板

MC乳化研究において当初使用されていたMCアレイ基板(図5)は、デッドエンド型と呼ばれるものであり液滴作製挙動の解析には有用であるがエマルションの回収には不向きであった。川勝らは、クロスフロー型MCアレイ基板を開発し、単分散エマルションの長時間製造と回収を容易にした<sup>23)</sup>。当初設計されたクロスフロー型MCアレイ基板には2列のMCアレイが配置されている(図6)。上記のMCアレイに挟まれた空間に連続相を流通させるための流路が形成されている。クロスフロー型MCアレイ基板では、作製された微小液滴が連続相の流れにより回収孔の方へ移動でき、長時間の乳化操作が可能になっている。筆者らはその後、14列のMCアレイを有する大型クロスフロー型MCアレイ基板を開発し、このMC乳化基板を用いて単分散エマルションを従来比10倍以上の液滴生産性で製造できることを示した<sup>24)</sup>。現時点においてクロスフロー型MCアレイ基板は、後述する貫通孔型MCアレイ基板では容易でない数 $\mu\text{m}$ サイズの単分散エマルションの製造に有用なMC乳化基板である。

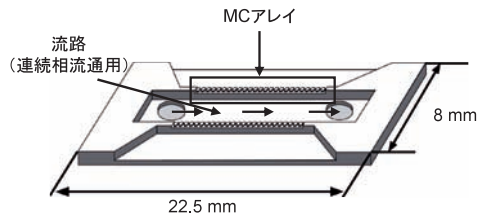


図6 クロスフロー型MCアレイ基板の模式図

## 4.2 貫通孔型マイクロチャネルアレイ基板

これまで紹介してきた平板溝型MC基板は単分散エマルションの製造に関しては問題ないが、MCが溝型であるという構造ゆえにMCの集積度が低くならざるを得ず、結果的に微小液滴の生産性も低くなるという課題を抱えていた。筆者らは、この課題に対する一つの解決策として微細貫通孔である貫通孔型MCが高集積された貫通孔型MCアレイ(図7)を開発した<sup>25)</sup>。単結晶シリコン製の貫通孔型MCアレイは、最先端の半導体深掘り技術であるディープ反応性イオンエッチングを利用して加工された<sup>25)</sup>。標準サイズの貫通孔型MCアレイ基板のサイズは24mm四方であり、基板中央部に微細貫通孔(断面サイズ約 $10\mu\text{m}$ )が約1万本/ $\text{cm}^2$ で配置されている(図7a)。上述の技術を用いて加工された貫通孔型MCのサイズは平板溝型MCと同様に極めて均一である(図7b)。貫通孔型MCアレイ基板を用いた乳化実験は、専用の乳化モジュール内に設置された貫通孔型MCアレイを介して分散相を連続相領域中に圧入して行われる。

筆者らは当初の数年間、対称構造の貫通孔型MCアレイの開発とその乳化特性について研究を行ってきた。開発初期の頃は、貫通孔型MCの断面形状の影響について検討し、単分散エマルションの安定的製造に有用な断面構造を実験により示した(図8)<sup>25,26)</sup>。円形貫通孔型MCや断面アスペクト比(長辺/短辺)が小さい矩形貫通孔型MCの場合では、平均液滴径が $100\mu\text{m}$ 以上の多分散エマルションが製造された。一方、断面アスペクト比が大きい矩形貫通孔型MCの場合では、変動係数が5%未満の単分散エマルションが製造された。矩形貫通孔型MCに関して、液滴作製挙動が大きく変化する断面アスペクト比のしきい値は約3であることがわかった。また、製造された単分散エマルションの液滴径は基本的には短辺のサイズに依存し、MC断面サイズの3倍程度であった。

貫通孔型MCアレイにおける単分散エマルション(水中大豆油滴)の生産性は、最大液滴製造速度が $60\text{L}/(\text{m}^2\text{h})$ 程度であり、平板溝型MCアレイの100倍以上の生産性を有

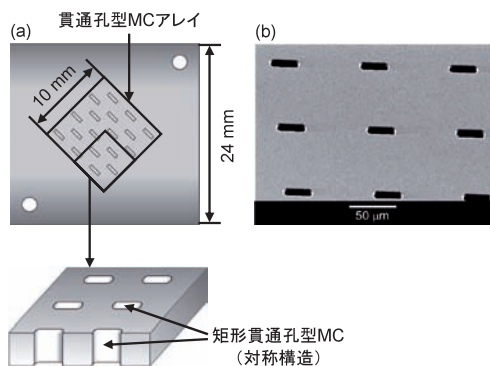


図7 貫通孔型MCアレイ基板

(a) 模式図, (b) 貫通孔型MCアレイの電子顕微鏡画像

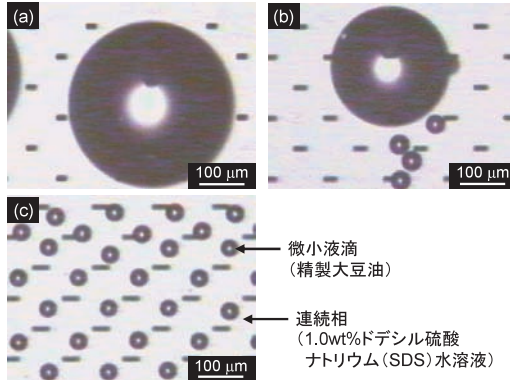


図8 矩形貫通孔型 MC を介した微小液滴の作製

断面アスペクト比；1.9(a), 2.7(b), 3.8(c)  
(分散相流速：10L/(m<sup>2</sup>h))

していることが示された<sup>25)</sup>。ところが、標準サイズの貫通孔型 MC アレイ基板では、均一サイズ微小液滴の生産性は 10 mL/h にも満たなかったため、基板の大型化に関する研究も進められている。筆者らは、MC アレイ部の面積を従来の 10 倍程度にスケールアップした約 21 万本の矩形貫通孔型 MC を有する MC 乳化基板を開発し、均一サイズ微小液滴 (大豆油) の生産性を約 10 倍向上させた<sup>27)</sup>。なお、貫通孔型 MC アレイ基板のさらなる大型化は、後述する最新型の非対称貫通孔型 MC アレイの方で推進中である。

MC 乳化における単分散エマルジョンの生産性は上述の対称貫通孔型 MC アレイの開発により大幅に向上した。しかしながら、対称貫通孔型 MC は水のような低粘性液体を分散相として用いると液滴作製が不安定になり、結果として多分散エマルジョンが製造されるという欠点があった。そこで筆者らは、マイクロスロットと円形 MC が連結した非対称構造の貫通孔型 MC を提案した (図 9a)<sup>28)</sup>。対称貫通孔型 MC アレイの場合と同様の加工プロセスにより、図 9 のような均一サイズの非対称貫通孔型 MC が製作された<sup>29)</sup>。非対称貫通型 MC を用いることにより、分散相が低粘性油であっても単分散エマルジョンの安定的製造が可能であることが示された<sup>28)</sup>。また、非対称貫通孔型 MC アレイは、分散相として大豆油を用いた場合においても対称貫通孔型 MC アレイよりも高い生産効率を有していることがわかった (図 9b)。さらに、非対称貫通孔型 MC アレイが開発されたことにより、低粘性の水溶液を分散相とした単分散 W/O エマルジョンを高い生産性で安定的に製造することも可能となった<sup>30)</sup>。



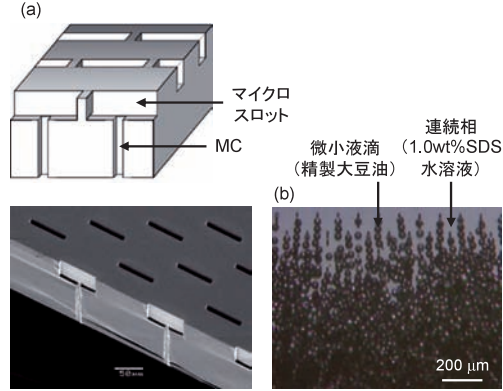


図9 (a) 非対称貫通孔型 MC アレイの模式図および電子顕微鏡画像、  
 (b) 非対称貫通孔型 MC を介した単分散エマルジョンの高效率製造  
 (分散相流速：100L/(m<sup>2</sup>h))

## 5. CFD を利用したマイクロチャネル乳化研究

MC 乳化装置は、液滴作製挙動の顕微鏡観察が可能な構成になっているが、液滴生産性の面で有利な貫通孔型 MC の場合では MC 内部における二相の流動状態を観察することが困難である。CFD (Computational Fluid Dynamics, 数値流体力学) は、流路内部における流体の流動・圧力状態を数值的・視覚的に詳細解析することが可能な計算機手法である。筆者らは、対称貫通孔型 MC を対称として MC 乳化プロセスの CFD 研究を開始した<sup>31)</sup>。均一径の微小液滴は、矩形貫通孔型 MC の断面アスペクト比がしきい値 (約3) よりも大きい場合に作製されることが CFD シミュレーションにおいても示された<sup>31)</sup>。また、CFD シミュレーションにより、液滴作製時の油水界面の挙動を詳細に把握することもできた。矩形貫通孔型 MC を介して均一サイズの微小液滴を作製するためには、連続相が MC 内部に流入可能な空間が十分存在し続けることが不可欠であること、ならびに分散相が MC を通過した後に MC 出口内側でネックが速やかな形成・分裂して微小液滴が作製されることを明らかにした (図10)<sup>31)</sup>。CFD は、上述の MC 断面形状の影響に加えて、MC のサイズ、分散相の供給条件、分散相と連続相の物性値の影響について検討する際にも有用なツールである。筆者らは最近、CFD を利用した非対称貫通孔型 MC を介した液滴作製に関する研究を進めている。

## 6. マイクロチャネル乳化の応用

MC 乳化における液滴作製プロセスは非常にマイルドであり、熱やせん断に弱い食品用素材 (たとえばタンパク質や糖質) の利用に適している。また、MC 乳化により製造された単分散エマルジョンの液滴径は精密に制御されており、食品用素材を用いて

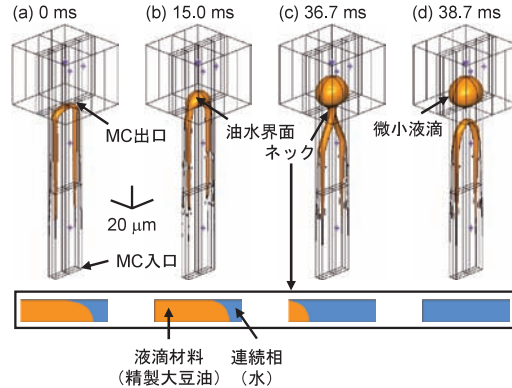


図 10 矩形貫通孔型 MC (長辺 40mm, 短辺 10mm) を介した微小液滴作製の CFD シミュレーション結果

(MC 入口における分散相流速: 1.0mm/s)

単分散マイクロ粒子・マイクロカプセルを製造するためのテンプレートとしても有用である。上述の優れた特徴を持つ MC 乳化の応用に関する種々の研究が筆者らのグループにより進められてきた。

食品用乳化剤の選択は、MC 乳化により食品用単分散エマルションを安定的に製造するために重要なポイントである。筆者のグループでは、MC 乳化における食品用乳化剤 (非イオン性乳化剤, タンパク質) の影響について検討を行った<sup>32,33)</sup>。非イオン性乳化剤を含む系では、常温下で水に可溶性親水性乳化剤が単分散エマルション (水中大豆油滴) の安定的製造に有用であった。タンパク質を含む系においては、単分散エマルション (水中大豆油滴) を安定的に製造するためには、常温下で水に可溶性親水性タンパク質を選択し、なおかつ前記タンパク質が負に帯電する pH 条件で使用する必要があることがわかった。

筆者らのグループは、MC 乳化を利用した単分散マイクロ粒子・マイクロカプセルの製造についても下記の研究を行ってきた (図 11)。Sugiura らは、高温 MC 乳化により製造された単分散 O/W エマルション (分散相: 融解した高融点脂質) を冷却・凍結乾燥することにより、粉末状の単分散脂質微粒子 (平均サイズ約 20 μm) を得た<sup>15)</sup>。川勝らは、MC 乳化によって製造した単分散 W/O エマルション (分散相: 天然高分子水溶液) をゲル化処理して単分散天然高分子ゲルビーズ (平均サイズ約 20 μm) を得た<sup>34)</sup>。Nakagawa らは、MC 乳化により製造した単分散 O/W エマルション (連続相: ゼラチン水溶液) にアカシア水溶液を添加し、その後系の pH 低下と温度低下の操作を行って単分散コアセルベートマイクロカプセル (平均内径 38 μm, 平均外径 52 μm) を得た<sup>35)</sup>。Chuah らは、MC 乳化を用いて単分散 O/W エマルション (連続相: 改質レシチン水溶液)

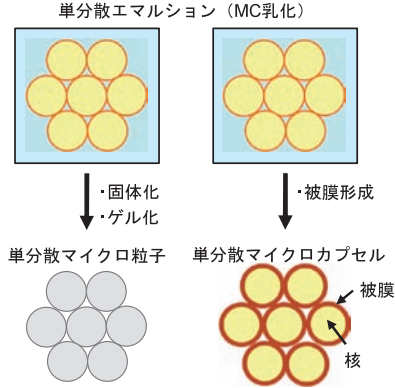


図 11 MC 乳化を利用した単分散マイクロ粒子・マイクロカプセルの製造の模式図

を製造した後、キトサン水溶液を適切な pH 条件下で適量添加することにより油水界面に安定な電解質複合体が形成された単分散 O/W エマルジョンを得た<sup>36)</sup>。

筆者らのグループは、MC 乳化を利用した単分散複合エマルジョンの製造についても研究を行ってきた。たとえば、高圧乳化機により製造した W/O エマルジョン (平均液滴サイズ  $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ) を分散相として MC 乳化を行って単分散 W/O/W エマルジョン (平均油滴径約  $40 \mu\text{m}$ , 内水相体積分率  $10 \sim 30\%$ ) を製造できることを示した (図 12)<sup>37)</sup>。

MC 乳化は、食品に加えて医薬品・化粧品・化成品等でも有用な乳化技術であると考えられ、これまでに単分散ジャイアントベシクル<sup>38, 39)</sup>、単分散高分子マイクロ粒子<sup>40)</sup>、シリカナノ粒子により安定化された O/W エマルジョン<sup>41)</sup> 等が MC 乳化を利用して製造された。

## 7. まとめ

本稿で解説した MC 乳化は、非常にマイルドなプロセスにより液滴径が精密に制御された単分散エマルジョンを製造できる先端乳化技術であることが示された。MC 乳化の基本特性に関する理解は相当進んだが、液滴化機構の完全解明や MC アレイの最適化等について今後検討する必要がある。MC 乳化装置に関しては、クロスフロー型 MC アレイ基板や貫通孔型 MC アレイ基板の開発により乳化時の操作性や液滴生産性が大幅に向上した。ラボスケールの MC 乳化装置は実用化に至ったが、実用生産規模 (液滴生産性  $> 1 \text{kg/h}$ ) の MC 乳化装置の開発が急務であり、現在推進中である。また、MC 乳化で作製可能な均一径微小液滴のサイズ範囲 (現在  $1 \sim 100 \mu\text{m}$ ) の拡大も必要である。MC 乳化の利用により、単分散エマルジョンに加えて単分散マイクロ粒子・マイクロカプセル・複合エマルジョンの製造も可能である。これらの単分散マイクロ

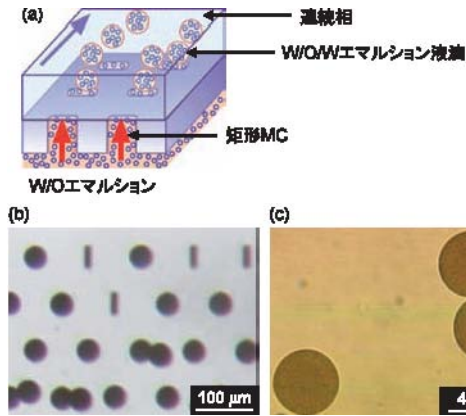


図12 貫通孔型MC アレイを用いた単分散 $W_1/O/W_2$

エマルジョン製造の模式図 (a) および顕微鏡画像 (b) ,

(c) 作製された均一径W/O/W エマルジョン液滴

( $W_1$  : 5.0 wt % グルコース水溶液, O : 5.0 wt% TGCR 大豆油溶液 ,

$W_2$  : 1.0 wt% Tween 80 ・ 5.0 wt % グルコース水溶液. 分散相操作圧力 : 1.3 kPa. )

分散系は、食品・医薬品・化粧品・化成品等への応用が期待され、実用化に向けた研究開発も一部で進められている。MC乳化に関する研究開発がさらに進展すれば、MC乳化を利用した種々の単分散マイクロ分散系の実用生産が可能になるであろうと期待される。

## 謝辞

MC乳化研究は中嶋光敏博士（現筑波大学教授）と共同で行ったものである。

（食品工学研究領域 先端加工技術ユニット 小林 功, 植村 邦彦）

## 文 献

- 1) McClements, D. J., Food emulsions: Principles, practice and techniques. 2nd ed. (CRC Press) , pp. 1-26, 233-267 (2004) .
- 2) Kawakatsu, T., Kikuchi, Y. and Nakajima, M., Regular-sized cell creation in microchannel emulsification by visual micro-processing method, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 317-321 (1997) .
- 3) Sugiura, S., Nakajima, M. and Seki, M., Prediction of droplet diameter for microchannel emulsification, *Langmuir*, **18**, 3854-3859 (2002) . 4) 中島忠夫, 清水正高, 多孔質ガラス膜によるO/W エマルジョンの調製, 化学工学会第21回秋季大会, p.86, 福岡 (1988) .

- 5) 中島忠夫, 清水正高, 火山ガラスを原料にした多孔質ガラス (SPG) の製造と利用, 鉱物学雑誌, **18**, 393-403 (1988).
- 6) 中島忠夫, 清水正高, 久木崎雅人, 多孔質ガラス膜による単分散 O/W エマルジョンの調製, 化学工学論文集, **19**, 984-990 (1993).
- 7) Suzuki, K., Shuto, I. and Hagura, Y., Characteristics of membrane emulsification method combined with preliminary emulsification for preparing corn oil-in-water emulsions, *Food Sci. Technol. Int.*, **2**, 43-47 (1996).
- 8) Suzuki, K., Fujiki, I. and Y. Hagura, Preparation of corn oil/water and water/oil emulsions using PTFE membrane, *Food Sci. Technol. Int.*, **4**, 164-167 (1998).
- 9) Vladislavjevic, G.T., Surh, J. and McClements, J.D., Effect of emulsifier type on droplet disruption in repeated Shirasu Porous Glass membrane homogenization, *Langmuir*, **22**, 4526-4533 (2006).
- 10) Kobayashi, I., Yasuno, M., Iwamoto, S., Shono, A., Satoh, K. and Nakajima, M., Microscopic observation of emulsion droplet formation from a polycarbonate membrane, *Colloids Surf. A*, **207**, 185-196 (2002).
- 11) Yasuno, M., Nakajima, M., Iwamoto, S., Maruyama, T., Sugiura, S., Kobayashi, I., Shono, A. and Satoh, K., Visualization and characterization of SPG membrane emulsification, *J. Membr. Sci.*, **210**, 29-37 (2002).
- 12) Katoh, R., Asano, Y., Furuya, A., Sotoyama, K., Tomita, M., Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system., *J. Membr. Sci.*, **113**, 131-135 (1996).
- 13) 森下敏郎, 小玉誠, 河野幹雄, 固体脂キャリアにおける封入成分の $\beta$ -リボムクレオチドの高含有化, 宮崎県工業技術センター・宮崎県食品開発センター研究報告, **48**, 111-115 (2003).
- 14) Kikuchi, Y., Sato, K. and Kaneko, T., Optically accessible microchannels formed in a single-crystal silicon substrate for studies of blood rheology, *Microvascular Res.*, **44**, 226-240 (1992).
- 15) Sugiura, S., Nakajima, M., Tong, J., Nabetani, H. and Seki, M., Preparation of monodispersed solid lipid microspheres using microchannel emulsification technique, *J. Colloid Interface Sci.*, **227**, 95-103 (2000).
- 16) Sugiura, S., Nakajima, M., Iwamoto, S. and Seki, M., Interfacial tension driven monodispersed droplet formation from microfabricated channel array, *Langmuir*, **17**, 5562-5566 (2001).
- 17) Tong, J., Nakajima, M., Nabetani, H. and Kikuch, Y., Surfactant effect on production of monodispersed microspheres by microchannel emulsification method, *J. Surfactants Detergents*, **3**, 285-293 (2000).
- 18) Kobayashi, I., Uemura, K. and Nakajima, M., Formulation of monodisperse emulsions

- using submicron-channel arrays, *Colloids Surf. A*, **296**, 285-289 (2007).
- 19) Sugiura, S., Nakajima, M. and Seki, M., Preparation of monodispersed emulsions with large droplets in microchannel emulsification, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **79**, 515-519 (2002).
  - 20) Sugiura, S., Nakajima, M. and Seki, M., Effect of channel structure on microchannel emulsification, *Langmuir*, **18**, 5708-5712 (2002).
  - 21) Kawakatsu, T., Trägårdh, G., Trägårdh, Ch., Nakajima, M., Oda, N. and Yonemoto, T., The effect of hydrophobicity of microchannels and components in water and oil phase on droplet formation in microchannel water-in-oil emulsification, *Colloids Surf. A*, **179**, 29-37 (2001).
  - 22) Sugiura, S., Nakajima, M., Kumazawa, N., Iwamoto, S. and Seki, M., Characterization of spontaneous transformation-based droplet formation during microchannel emulsification, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9405-9409 (2002).
  - 23) Kawakatsu, T., Komori, H., Nakajima, M., Kikuchi, Y. and Yonemoto, T., Production of monodispersed oil-in-water emulsion using crossflow-type silicon microchannel plate, *J. Chem. Eng. Japan*, **32**, 241-244 (1999).
  - 24) 小林功, 和田芳弘, 植村邦彦, 中嶋光敏, 平板溝型マイクロチャネルを用いた乳化法のスケールアップ, 日本食品工学会第7回年次大会, p. 152, つくば (2006).
  - 25) Kobayashi, I., Nakajima, M., Chun, K., Kikuchi, Y. and Fujita, H., Silicon array of elongated through-holes for monodisperse emulsions, *AIChE J.*, **48**, 1639-1644 (2002).
  - 26) Kobayashi, I., Mukataka, S. and Nakajima, M., Effect of slot aspect ratio on droplet formation from silicon straight-through microchannels, *J. Colloid Interface Sci.*, **279**, 277-280 (2004).
  - 27) Kobayashi, I., Mukataka, S. and Nakajima, M., Production of monodisperse oil-in-water emulsions using a large silicon straight-through microchannel plate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5852-5856 (2005).
  - 28) Kobayashi, I., Mukataka, S. and Nakajima, M., Novel asymmetric through-hole array microfabricated on a silicon plate for formulating monodisperse emulsions, *Langmuir*, **21**, 7629-7632 (2005).
  - 29) Kobayashi, I., Vladislavjević, G.T., Uemura, K. and Nakajima, M., High-performance production of monodisperse emulsions using microfabricated asymmetric through-hole array, *Proc.  $\mu$ TAS 2007*, 1541-1543 (2007).
  - 30) Kobayashi, I., Murayama, Y., Kuroiwa, T., Uemura, K. and Nakajima, M., Production of monodisperse water-in-oil emulsions consisting of highly uniform droplets using asymmetric straight-through microchannel arrays, *Microfluid. Nanofluid.*, DOI : 10, 1007/s10404-008-0368-3.

- 31) Kobayashi, I., Mukataka, S. and Nakajima, M., CFD simulation and analysis of emulsion droplet formation from straight-through microchannels, *Langmuir*, **20**, 9868-9877 (2004).
- 32) Kobayashi, I. and Nakajima, M., Effect of emulsifiers on preparation of food-grade oil-in-water emulsions using a straight-through extrusion filter, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **104**, 720-727 (2002).
- 33) Saito, M., Yin, L.-J., Kobayashi, I. and Nakajima, M., Preparation characteristics of monodispersed oil-in-water emulsions with large particles stabilized by proteins in straight-through microchannel emulsification, *Food Hydrocolloids*, **19**, 745-751 (2005).
- 34) 川勝孝博, 織田直哉, 米本年邦, 中嶋光敏, マイクロチャネル W/O 乳化法による単分散アルブミンマイクロカプセルの作製, 化学工学論文集, **26**, 122-125 (2000).
- 35) Nakagawa, K., Iwamoto, S., Nakajima, M., Shono, A. and Satoh, K., Microchannel emulsification using gelatin and surfactant-free coacervate microencapsulation, *J. Colloid Interface Sci.*, **278**, 198-205 (2004).
- 36) Chuah, A.-M., Kuroiwa, T., Kobayashi, I. and Nakajima, M., Effect of chitosan on the stability and properties of modified lecithin stabilized oil-in-water monodisperse emulsion prepared by microchannel emulsification, *Food Hydrocolloids*, **23**, 600-610 (2009).
- 37) Kobayashi, I., Mukataka, S. and Nakajima M., Preparation of monodisperse W/O/W emulsions using microfluidization and straight-through microchannel emulsification, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **82**, 65-71 (2005).
- 38) Sugiura, S., Kuroiwa, T., Kagota, T., Nakajima, M., Sato, S., Mukataka, S., Walde P. and Ichikawa, S., Novel method for obtaining homogeneous giant vesicles from a monodisperse water-in-oil emulsion prepared with a microfluidic device, *Langmuir*, **24**, 4581-4588 (2008).
- 39) Kuroiwa, T., Kiuchi, H., Noda, K., Kobayashi, I., Nakajima, M., Uemura, K., Sato, S., Mukataka, S. and Ichikawa, S., *Microfluid. Nanofluid.*, DOI: 10.1007/s10404-008-0854-9.
- 40) Sugiura S., Nakajima, M., Itoh, H. and Seki, M., Synthesis of polymeric microspheres with narrow size distributions employing microchannel emulsification, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 773-778 (2001).
- 41) Xu, Q., Nakajima, M. and Bink, B. P., Preparation of particle-stabilized oil-in-water emulsions with the microchannel emulsification method, *Colloids Surf. A*, **262**, 94-100 (2005).