

氏名	張 晏如
学位の種類	博 士 (生物資源工学)
学位記番号	博 甲 第 7533 号
学位授与年月日	平成 27年 7月 24日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	生命環境科学研究科

学位論文題目 Assessment of Microchannel Emulsification Technology using Different Materials  
(異なる材質を用いたマイクロチャネル乳化技術のアセスメント)

主査	筑波大学教授	工学博士	中嶋 光敏
副査	筑波大学教授	博士 (農学)	北村 豊
副査	筑波大学教授	博士 (工学)	市川 創作
副査	筑波大学助教	博士 (農学)	マルコス ネヴェス
副査	農研機構食品総合研究所主任研究員	博士 (農学)	小林 功

## 論 文 の 要 旨

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が分散しているエマルションを製造する操作であり、食品製造でよく利用されるプロセスである。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、エマルションの保存安定性は、液滴径を小さくし、液滴径分布を狭くすることにより高めることができる。用途に応じてエマルションの液滴径と液滴径分布を自由に制御することができれば、食感、呈味、安定性等が高度に設計された乳化食品の開発が可能になると考えられる。しかしながら、従来型の乳化デバイスを用いて製造されるエマルションは液滴径分布が非常に広く (変動係数 (CV) 30%以上)、なおかつ液滴径を精密に制御することが困難である。また、上記の乳化デバイスは強力なせん断力や衝撃力により微小液滴を作製するため、せん断や熱に敏感な食品素材の品質劣化を引き起こす可能性がある。

マイクロチャネル (MC) 乳化は、微細流路である MC が多数加工された MC アレイ基板を用いて CV5%以下の単分散エマルションを作製できる技術である。本技術は主として単結晶シリコン製の MC 基板を用いて単分散エマルションを製造している。MC 基板は繰り返し使用されるが、長期間保存した MC 基板を用いた場合に、安定的な液滴作製が困難になることが認められた。MC 乳化により水中油滴エマルションを製造する場合には、酸素プラズマ照射により親水化処理を施した基板を用いる。単分散エマルションを安定的に製造するためには、基板表面の親水性を長期間維持する必要がある。また、MC 基板に微細加工された多数の非対称貫通孔 (非対称貫通孔型 MC) を用いて均一径微小液滴を大量作製可能であることを報告してきた。シリコン基板は耐アルカリ性と耐衝撃性が低いため、耐アルカリ性と耐衝撃性が高い金属製の非対称貫通孔型 MC アレイ基板の開発が MC 乳化デバイスの汎用化に必要である。

このように、MC 乳化より液滴径と液滴径分布が精密に制御されたプレミアムエマルションを大量に製造するには、MC 乳化を用いた場合の長期連続運転が液滴作製特性に与える影響を解明する必要がある。さらに、MC 乳化の汎用化を図るために、異なる材質の MC アレイ基板の開発と開発した MC アレイ基板を利用した液滴作製特性の解明が求められている。

そこで本研究では、親水性 MC 基板の保存条件が基板表面の表面特性に与える影響の解明、運転時間と乳化剤の種類が長時間 MC 乳化による水中大豆油滴 (O/W) エマルションの製造に与える影響の解明を図った。本研究

の連続相には、乳化剤（Tween 20 またはドデシル硫酸ナトリウム（SDS））濃度が 1 wt% の水溶液を用いた。乳化 1 日目では、いずれの乳化剤の場合でも単分散 O/W エマルジョン（平均直径 22~23  $\mu\text{m}$ 、CV3%未満）が安定的に製造された。SDS 系の場合では、7 日目においても微小油滴の平均直径、CV、および液滴作製挙動に変化が見られなかった。一方、Tween 20 系の場合では、3 日目を以降に作製されたエマルジョンの平均液滴径の微増、変動係数の漸増、ならび液滴作製挙動の不安定化が認められた。結論としては単結晶シリコン製 MC 基板を用いた長期連続運転において、陰イオン性乳化剤を含む連続相を用いることで単分散 O/W エマルジョンを安定的に長期間作製できることが明らかになった。

また、MC 乳化の汎用化を図るため、金属製非対称貫通孔型 MC アレイ基板の作製と得られた金属製 MC 基板を用いて液滴作製特性を検討した。非対称貫通孔型 MC アレイの加工はマイクロドリル加工と放電加工を用いて行い、円筒 MC（直径 50  $\mu\text{m}$ 、深さ 830  $\mu\text{m}$ ）とマイクロスロット（長辺 350  $\mu\text{m}$ 、短辺 50  $\mu\text{m}$ 、深さ 170  $\mu\text{m}$ ）を 30 本有するサイズの揃ったアルミ製非対称貫通孔型 MC 基板を製作できた。また、MC 直径が 100  $\mu\text{m}$  の相似な MC 基板も加工できた。金属製非対称貫通孔型 MC 基板を用いた MC 乳化実験に関しては、分散相として大豆油を用い、連続相として 1.0 wt% 親水性乳化剤水溶液を用いた。乳化剤として Tween 20 または SDS を用いた。乳化操作は、アルミ製非対称貫通孔型 MC アレイを介して分散相を連続相領域中に圧入させて行った。チャンネル直径が 50  $\mu\text{m}$  のアルミ製非対称貫通孔型 MC アレイを用いた場合では、平均液滴径が 146  $\mu\text{m}$ （SDS 系）と 146  $\mu\text{m}$ （Tween20 系）の均一径微小油滴（CV<4%）が作製された。また、チャンネル直径が 100  $\mu\text{m}$  のアルミ製非対称貫通孔型 MC アレイを用いた場合では、平均液滴径が 294  $\mu\text{m}$ （SDS 系）と 294  $\mu\text{m}$ （Tween20 系）の均一径微小油滴（CV<3%）が作製された。

本研究の最後に、寸法がアルミ製非対称貫通孔型 MC 基板と同様なステンレス製非対称貫通孔型 MC 基板を加工した。大豆油を分散相として使用し、ステンレス製非対称貫通孔型 MC 基板を用いた場合では多分散 O/W エマルジョンが作製された。ステンレス製基板を用いた場合に単分散エマルジョンが作製できない原因を探るために異なる材質の基板表面に対する油滴の接触角を利用して基板表面の親水性を評価した。シリコン基板を用いた場合の基板表面における油滴の接触角は 142°、アルミ基板の場合は 126° で、ステンレス基板の場合は 98° と、油滴の接触角は最も小さく、臨界値に満たしていないため、安定的に液滴が作製されなかったと考えられる。また、連続相の pH がアルミ製およびステンレス製 MC 乳化基板の表面特性に与える影響についても検討した。これらの結果に基づき、異なる材質の MC 乳化基板の物理特性をそれぞれ評価し、乳化を行う際に必要な指針をまとめた。

以上、本研究では MC 乳化における乳化安定性の向上および汎用化を図るために MC 乳化に関わる基板表面特性の解析、最適保存条件の提案、長期安定性、金属製 MC 基板の開発および作製特性の解明が行われ、異なる材質の MC 基板を用いた際の液滴作製および諸物性も併せて検討し、今後 MC 乳化技術が新規食品や医薬品への応用に向けた知見が得られた。

## 審 査 の 要 旨

エマルジョンの液滴径と液滴径分布は、エマルジョンの保存安定性や呈味性等の諸性質に大いに影響を与える重要な因子である。用途に応じてこれらの因子を自由に制御することができれば、食感、呈味、安定性等が高度に設計された乳化食品の開発が可能になる。また、高機能エマルジョン化学品や化粧品の開発にもつながる。こうした背景より十数年前に開発されたマイクロチャンネル(MC)乳化は、微細流路である MC が多数加工された MC 基板を用いて変動係数 (CV) 5% 以下の単分散エマルジョンを作製できる技術である。

本研究は MC 乳化における乳化安定性の向上および汎用化を図るためにシリコン基板の最適な保存条件を解明したとともに、運転時間と乳化剤の種類が長時間連続でマイクロチャンネル (MC) 乳化を行った際の水中大豆油滴 (O/W) エマルジョンの製造に与える影響を明確にした。さらに、MC 乳化の汎用化を図るために非対称貫通孔型 MC アレイを有する金属製の MC 乳化基板の開発を行い、開発された基板を用いた水中油滴 (O/W) エマルジョンの液滴作製特性を解明した。また、材質および乳化剤を適切に組み合わせることによって O/W エマルジョンの液滴作製の安定性が向上することを示した。以上、MC 乳化の実用化および汎用化に繋がる多くの知見が得られた。

平成27年5月27日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもと論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士（生物資源工学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。