

# 膜乳化による単分散W/O/Wエマルションの生成およびその安定性\*

清水 正高\*<sup>1</sup>・中島 忠夫\*<sup>2</sup>

Preparation and its stability of monodispersed W/O/W emulsion by membrane emulsification

Masataka SHIMIZU and Tadao NAKASHIMA

膜乳化法を用いることにより、均一なW/O滴で構成される単分散W/O/Wエマルションの生成に成功した。また、W/O滴径と膜孔径の一義的な比例関係からW/O滴径のコントロールが可能であることを明らかにした。膜乳化には、分散相であるW/Oエマルション中の内水相滴が油相に十分分散し、内水相滴径が膜孔径より小さなことが必須要件であった。その結果、本報の実験条件で調製された単分散W/O/Wエマルションは、内水相滴とW/O滴のいずれにおいても1ヶ月以上の長期安定性を示した。さらに、W/O滴の破壊率を示すトレーサーにはカルシウムEDTAのような陰イオンが適しており、陽イオンは不適であることも明らかになった。

キーワード：膜乳化，多孔質ガラス，W/O/Wエマルション，滴径コントロール，界面活性剤

## 1 はじめに

現在、多種多様な乳化製品が存在するが、そのほとんどはO/W型やW/O型のシングルエマルションである。一方、W/O/W型などの多相エマルションも存在することが知られており、例えば、液体マイクロカプセル、乳化液膜あるいは固体マイクロカプセル中間体など多くの報告例<sup>1-3)</sup>がある。これらは内水相滴を包含した油滴、すなわち、W/O滴が外水相に分散したエマルションであり、二段階乳化などによって比較的容易に調製することができる。しかし実際には、滴径の制御が難しいなど解決すべき課題も少なくない。

そこで筆者らは、膜乳化法<sup>4,5)</sup>を用いて単分散W/O/Wエマルションの調製を試みた<sup>6,7)</sup>。同法に関してはすでに単分散W/O<sup>8)</sup>およびO/Wエマルション<sup>9)</sup>の生成条件について報告しており、これらの条件を組み合わせることにより単分散W/O/Wエマルションも調製できると予想された。また、滴径が明確なW/O/Wエマルションを追跡

することにより、その安定性に及ぼす因子も明らかになると期待された。安定性は、W/O滴の合一速度とW/O滴が壊れて内水相が外水相に放出される割合から議論した。

本報では、最初に膜乳化によって単分散W/O/Wエマルションが調製できることを確かめ、分散素子である多孔質ガラス膜<sup>10)</sup>の膜孔径とW/O滴径の関係を明らかにし、滴径制御の可能性について言及した。また、内水相滴の分散状態が膜乳化成立に及ぼす影響を明らかにした。一方、内水相滴に溶解している封入物質の漏洩は、必ずしも破壊による放出ばかりでなく、油相透過によっても起こることが明らかになってきたため、トレーサーとなる封入物質の選定も検討した。最後に、得られたW/O/WエマルションのW/O滴径と内水相破壊率の経時変化を追跡して長期安定性を評価した。

ところで、W/O/Wエマルションの安定性に関しては、内水相と外水相の浸透圧差に議論が進むことが多い。浸透圧の影響は別報に譲り、本研究の実験はすべて等張下の条件で行った。

## 2 方法

### 2-1 W/Oエマルションの組成と調製方法

高速攪拌式ホモミキサー（Hansen社製、

\* 本報は、膜（MEMBRANE）31巻1号p.51～56（2006）に掲載済み。

\*1 材料開発部

\*2 宮崎県機械技術センター

TP18/10S2) を用い、所定量の油相に対して内水相を滴下しながら24,000rpm, 3minの条件でW/Oエマルジョンを調製した。その組成をTable 1に示す。内水相がW/Oエマルジョンの分散水相に相当する。内水相にはEthylenediamin-*N, N, N', N'*-tetraacetic acid calcium disodium salt dihydrate ; Na<sub>2</sub>[Ca-EDTA] (株同仁化学研究所), Ethylenediamin-*N, N, N', N'*-tetraacetic acid tetrasodium salt tetrahydrate ; Na<sub>4</sub>-EDTA (株同仁化学研究所) および KCl (和光純薬工業株, 特級) を溶解したGroup I, および KCl, CaCl<sub>2</sub> (和光純薬工業株, 特級) および FeCl<sub>3</sub> (和光純薬工業株, 特級) を溶解したGroup II を用意した。油相には油性界面活性剤としてテトラグリセリン縮合リシノレイン酸エステルTGCR (阪本薬品工業株, CR-310) あるいはショ糖エルカ酸エステル (三菱化学フーズ株, ER-290) を添加した精製大豆油 (和光純薬工業株) を用いた。なお、これら界面活性剤は単一成分でないため、濃度をwt%で表記し、それぞれの成分濃度は溶解している相に対する含有割合とした。

### 2-2 W/O/Wエマルジョンの組成と膜乳化による調製方法

膜乳化法によるW/O/Wエマルジョンの調製は、303KにおいてW/O滴の体積割合が10vol%になるまで継続した。実験に用いた膜乳化装置をFig.1に示す。ここでは多孔質ガラス膜 (a) の内側から外側へ向かって分散相が透過する内圧式モジュールを使用した。回転子 (b) によって膜面に外水相 (c) の流れを起こし、回転数を60~360rpmの範囲で制御することによりW/O滴 (d) が膜面から離脱するのを促した。本実験では、まず分散相容器 (e) に入れたW/Oエマルジョン (f) を窒素ガス (g) などで加圧して膜透過させた。やがてW/O滴の生成が始まり、所定時間ごとに所定量のエマルジョンを採取した。また、W/O滴より大きな孔径を有し、片端を溶着した多孔質ガラス膜 (h) を浸せきしてW/O滴をろ過した外水相 (i) もあわせて採取した。

多孔質ガラス膜は内径が約9mm, 厚さが約0.5mm, 有効長さ15mmのチューブラーであり、1.36~19.9 μmの範囲から膜孔径D<sub>m</sub>が異なる7種類を選んで実験に供した。外水相はTable1に示すように水溶性界面活性剤のポリオキシエチレ

Table 1 Main composition of emulsion

		Group I	
		EDTA·Ca·Na <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.037×10 <sup>3</sup> mol·m <sup>-3</sup>
		EDTA·Na <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0.075×10 <sup>3</sup> mol·m <sup>-3</sup>
		KCl	0.10×10 <sup>3</sup> mol·m <sup>-3</sup>
inner aqueous phase	solute		
	Group II		
	KCl		
	CaCl <sub>2</sub>		
		FeCl <sub>3</sub>	
		osmotic pressure : π <sub>i</sub>	1.3 MPa
		mean aqueous droplet size	0.65 μm
		volume ratio to oil phase	25 vol%
oil phase	purified soybean oil		
	TGCR concentration		5 wt%
outer aqueous phase	solute		NaCl
			0.27×10 <sup>3</sup> mol·m <sup>-3</sup>
	osmotic pressure : π <sub>o</sub>		1.3 MPa
		Tween 20 concentration	1 wt%

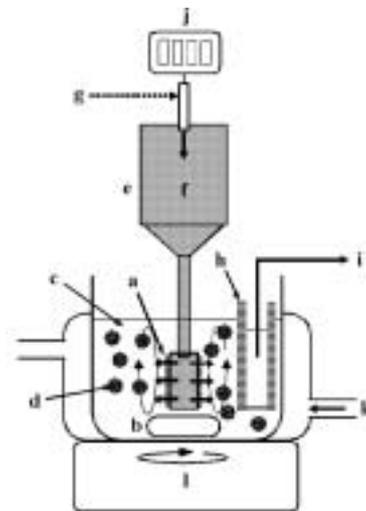


Fig.1 Schematic illustration of the experimental apparatus and the module of inner pressure type for the membrane emulsification (a) Porous glass membrane for the membrane emulsification, (b) Spin bar, (c) Outer aqueous phase, (d) W/O droplet, (e) Dispersion vessel, (f) W/O emulsion, (g) Pressure source, (h) Porous glass membrane for sampling the outer aqueous phase, (i) Outer aqueous phase without W/O droplets, (j) Pressure gauge, (k) Constant temperature water, (l) Magnetic stirrer.

ンソルビタンモノラウレートTween20 (和光純薬工業株) を添加したNaCl水溶液である。

### 2-3 内水相の破壊率測定

トレーサーの濃度は原子吸光度計 (株島津製作所製, AA-660) により測定した。例えば、W/O/W

エマルションのCa濃度から内水相に封入されるべき  $[Ca-EDTA]^{2-}$  の量  $W_i$ 、W/O滴を除いた外水相のCa濃度から漏えいした量  $W_o$  を測定し、W/O滴からトレーサーがどれだけ放出されたかを表す漏えい率  $\alpha$  を  $\alpha = W_o / W_i \times 100$  として算出した。「漏えい」にはW/O滴の破壊による放出と油相透過の両現象が含まれるが、後述するように  $[Ca-EDTA]^{2-}$  の漏えい率  $\alpha_{[Ca-EDTA]^{2-}}$  のみが破壊率を意味する。

2-4 滴径分布の測定と単分散性評価

滴径分布はレーザー回折/散乱式粒度分布計（株島津製作所製、SALD-2000）のフローセルを用いて測定した。ただし、W/Oエマルションの水滴径分布を測定する場合には、水滴が比較的安定する灯油を分散媒に使用した。W/O/Wエマルションの場合には浸透圧によるW/O滴径の変化<sup>11)</sup>を防止するために、内水相と同じ浸透圧1.3MPaのNaCl水溶液を分散媒に用いた。平均水滴径  $mD_w$  と平均W/O滴径  $mD_{w/o}$  はいずれもメディアン径で表し、それらの単分散性は粒子径分散係数  $\delta$ <sup>8)</sup> により評価した。

2-5 浸透圧、油相量および界面張力の測定

浸透圧には文献値<sup>12)</sup>あるいは浸透圧計（Hermann Roebling Messtechnik社製、13DR）による測定値を用いた。W/O/Wエマルションの油相量は乾燥重量から求めた。すなわち、所定量のエマルションを100°Cで乾燥して水分を除去し、n-ヘキサン（和光純薬工業株製、特級）を加えて油相のみを抽出分離した。これを再度乾燥してn-ヘキサンを除去した後の重量から油相量を算出した。界面張力は滴容法により303 Kで測定した。

3 結果

3-1 W/O滴の生成と破壊率の変化

W/O/Wエマルションには油相と外水相の両相に界面活性剤が添加されているため界面張力が非常に低く、Table 1の組成では3~5 mN・m<sup>-1</sup>であった。これはせん断力によってW/O/W構造の破壊や液滴の再分裂が起こりやすいことを示唆している。そこで本実験では、せん断力を小さく保ちながらW/O滴のクリーニングや膜面堆積を抑制できるFig. 1の実験装置を採用した。膜乳化法により生成した液滴の大きさは、外水相の膜面せん断速度にほとんど影響されない<sup>9)</sup>ことから、回転子攪拌であってもエマルシ

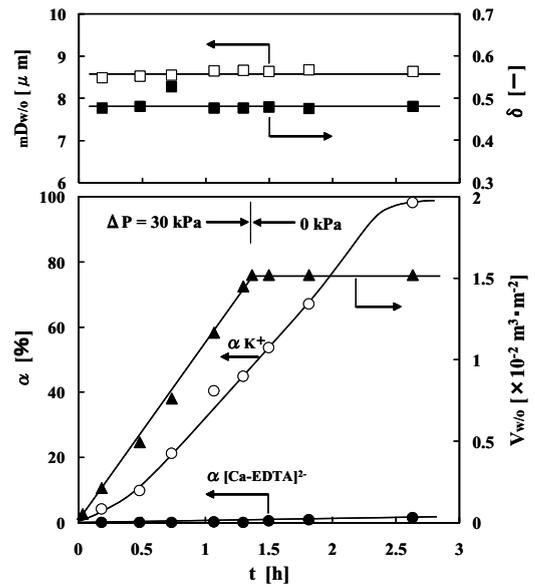


Fig.2 Variation of mean W/O droplets size, permeation flux of the dispersion phase of W/O emulsion, leakage ratios of K<sup>+</sup> and [Ca-EDTA]<sup>2-</sup> during preparing W/O/W emulsion by the membrane emulsification

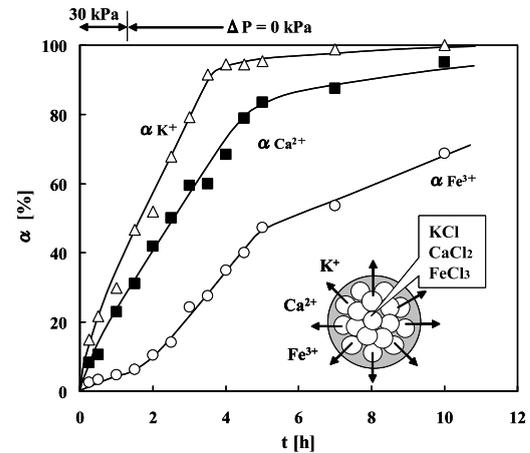


Fig.3 Variation of leakage ratios of K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> during preparing W/O/W emulsion by the membrane emulsification

ンの多分散化につながらないと予想された。また、内圧式であるためW/O滴生成の様子を観察することもできた。一方、本研究では内水相滴径  $D_w$  に対して膜孔径  $D_m$  を3倍以上に設定し、できるだけ内水相滴が膜細孔を閉塞しない条件で実験を行った。

平均内水相滴径  $mD_w = 0.65 \mu m$  のGroup I - W/Oエマルションを分散相にし、油性界面活性剤にTGCRを使用して  $D_m = 2.80 \mu m$  の多孔質ガラス膜による膜乳化実験を行った。圧力  $\Delta P = 30 kPa$  で1.3時間膜乳化を行い、その後加圧を止めてW/O/Wエマルシ

ヨンの攪拌を続ける実験を行った。そこでW/O分散相の膜透過量  $V_{w/o}$  (記号○),  $K^+$  と  $[Ca-EDTA]^{2-}$  の漏えい率  $\alpha_{K^+}$  (▲) と  $\alpha_{[Ca-EDTA]^{2-}}$  (●), 平均W/O滴径  $mD_{w/o}$  (□) および粒子径分散係数  $\delta$  (■) の経時変化をFig. 2に示す。 $mD_{w/o}$  および  $\delta$  はほぼ一定であり, 膜乳化によって生成したW/O滴が破壊あるいは合一していないと考えられた。また, 光学顕微鏡観察でもW/O滴に変化は見られなかった。しかし, EDTAでマスキングされた  $[Ca-EDTA]^{2-}$  の漏えい率  $\alpha_{[Ca-EDTA]^{2-}}$  は1%以下であり, 一方,  $\alpha_{K^+}$  は3時間後に98%以上の値を示し, 両者は全く異なる傾向を示した。W/O滴に変化が見られなかった上記観察の結果, 陽イオンは油相を透過するが陰イオンは透過しないことを示した筆者らの報告<sup>11)</sup> および膜乳化を停止した1.3時間以降も  $\alpha_{K^+}$  が上昇しているFig. 2の結果から,  $K^+$  は油相を透過して内外相から外水相へ移動し,  $[Ca-EDTA]^{2-}$  は内水相滴内にとどまっていると考えることができる。すなわち,  $\alpha_{[Ca-EDTA]^{2-}}$  のみが破壊率を表していると推測された。

陽イオンの油相透過を確認するため,  $KCl$ ,  $CaCl_2$  および  $FeCl_3$  を溶解したGroup II-W/Oエマルジョンを分散相にFig. 2と同様の膜乳化実験を行った。その結果をFig. 3に示す。漏えい速度は  $\alpha_{K^+}$  (▲) >  $\alpha_{Ca^{2+}}$  (■) >  $\alpha_{Fe^{3+}}$  (○) の順に大きかった。仮に破壊によって内水相が放出された場合, 外水相に存在する  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  および  $Fe^{3+}$  の濃度比は経時的に変化しないはずであるが, 実際には漏えい速度が陽イオンの価数に依存した。また, 10時間後のW/O/Wエマルジョンを光学顕微鏡で観察したが, 初期のそれとほとんど同じであった。

以上のことから, 陽イオンは油相を透過する性質があり, 破壊率のトレーサーには不適であることが再確認できた。一方, こうした現象は陽イオンの油相透過メカニズムに深く関わっており, またW/O/Wエマルジョンの安定性や応用展開にも結びつく重要な研究課題でもある。しかし, 油相透過メカニズムの探求は本報の主旨と異なる大きなテーマであるため, 詳細な議論は別な機会に譲ることにする。

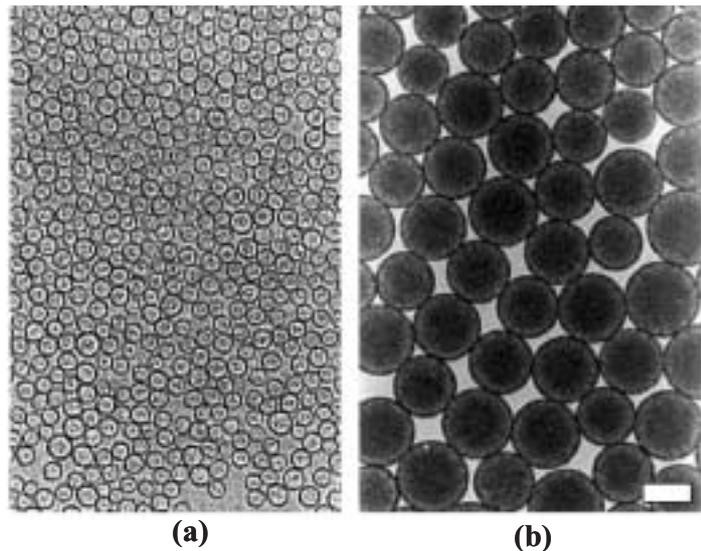


Fig.4 Photomicrographs of W/O/W emulsion prepared by the membrane emulsifications with (a)  $D_m = 2.80 \mu m$  and (b)  $11.36 \mu m$ . Scale bar indicate  $20 \mu m$ .

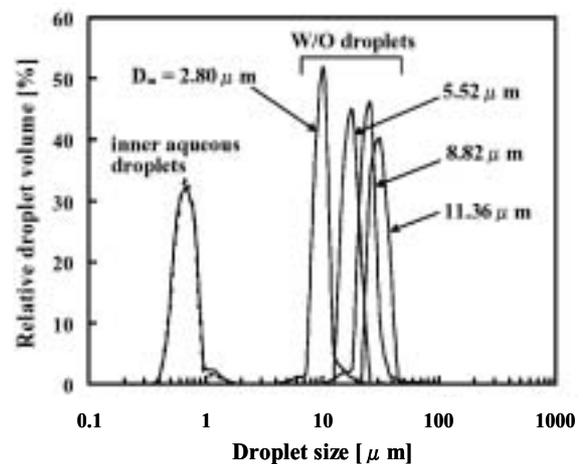


Fig.5 Typical distributions of inner aqueous droplet size and W/O droplet size in W/O/W emulsions prepared by the membrane emulsification. Solid lines are distributions measured shortly after preparation and dotted line is a distribution after three months.

### 3-2 W/O/Wエマルジョンの単分散性と膜孔径によるW/O滴径制御

油性界面活性剤にTGCRを使用して  $D_m = 2.80 \mu m$  と  $11.36 \mu m$  の多孔質ガラス膜により調製した単分散W/O/Wエマルジョンの光学顕微鏡写真をFig. 4 (a)と(b)に示す。内水相滴が光を散乱するため, W/O滴が大きいくほど内部が黒く見える。また,  $mD_w = 0.65 \mu m$  の内水相滴径分布,  $D_m = 2.80, 5.52, 8.82$  および  $11.36 \mu m$  の多孔質ガラ

ス膜で得られたW/O/WエマルションのW/O滴径分布をFig. 5に示す。両図からW/O滴径が膜孔径に対応し、かつよく揃っていることが明白である。すなわち、膜乳化法により単分散W/O/Wエマルションを調製できることが実証できた。

膜孔径 $D_m$ が異なる7種類の親水性多孔質ガラス膜を使用して、単分散W/O/Wエマルションを調製した。それらの平均W/O滴径 $mD_{w/o}$ および粒子径分散係数 $\delta$ と $D_m$ の関係をFig. 6に示す。 $\delta$ が0.5以下であり単分散であると判断されたW/O/Wエマルションの $mD_{w/o}$ と $D_m$ の間には、次式の比例関係が成立した。

$$mD_{w/o} = (2.9 \pm 0.1) D_m \quad (1)$$

この関係式は、膜乳化で調製したO/WおよびW/Oエマルションのいずれにおいても同様に成立<sup>8,9)</sup>した。すなわち、エマルションの形態にかかわらず、膜孔径によって一義的に分散相滴の滴径が決定されるという膜乳化の特徴が再確認された。

### 3-3 膜乳化に及ぼす内水相滴分散性の影響

膜乳化によるW/O/Wエマルション生成では、分散相であるW/Oエマルションの内水相滴が膜細孔の中をスムーズに透過する必要がある。本報では、油性界面活性剤として内水相滴の安定性を確保でき、かつ分散性にも優れているTGCRを主に使用してきた。これを用いて調製したW/Oエマルションの光学顕微鏡写真と膜乳化の概念図をFig. 7上図に示す。 $mD_w = 0.65 \mu m$ であるため内水相滴が液滴として確認できず、ブラウン運動によるゆらぎのみが観察された。トレーサー物質と油相の量比が膜乳化前後でほとんど変わらなかったことから、内水相滴はろ過されずに全て膜細孔を透過したと考えられる。

一方、油性界面活性剤にER-290を使用した場合をFig. 7下図に示す。ER-290の強い凝集力のため、 $0.8 \sim 0.9 \mu m$ の内水相滴は膜孔径より大きな凝集体を形成してしまい、実際にはほとんど膜を透過できなかつた。

### 3-4 単分散W/O/Wエマルションの安定性

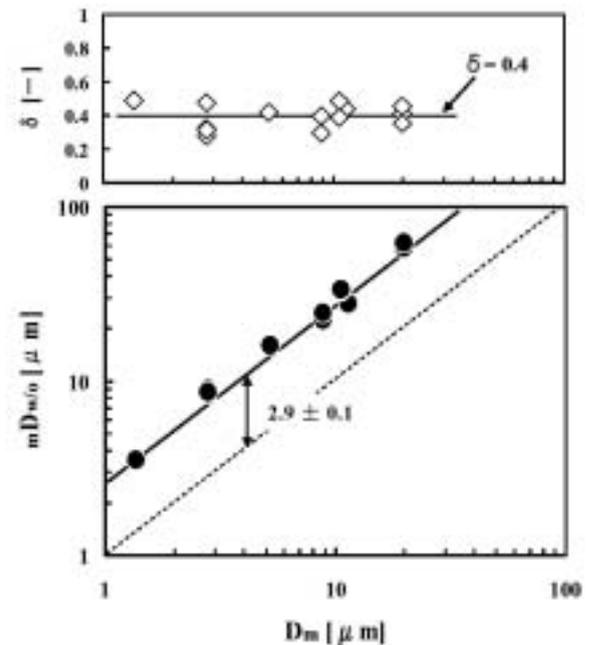


Fig.6 Relationship between pore size of membrane,  $D_m$  and mean W/O droplet size,  $mD_{w/o}$  and particle size dispersion coefficient,  $\delta$

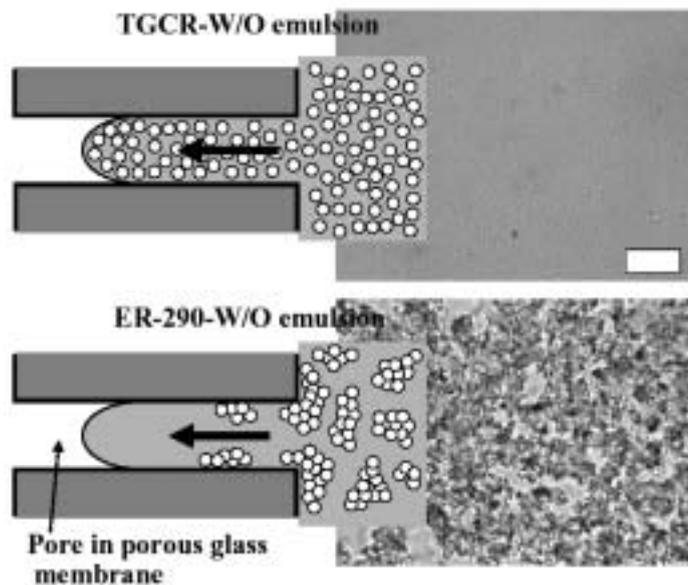


Fig.7 Effect of oily surfactants on aggregation of aqueous droplets in W/O emulsion and behavior of permeation through the membrane  
Scale bar indicates  $10 \mu m$ .

Fig. 5に分散相であるW/Oエマルションの調製直後と3ヶ月間冷蔵静置した後の内水相滴径分布を比較して示した。両分布はほぼ同一であり、エマルションは非常に安定であった。すなわち、W/O/WエマルションのW/O滴内でも内水相滴どうしの合一および内水相滴と外水相の合体が起こ

りにくいと推測される。

Fig. 6のW/O/Wエマルションをガラス容器に採取し、回転培養器（アズワン株式会社、MTR-103）に乗せ、5rpmで回転させながら277~278 Kの冷蔵温度で250時間保持した。 $mD_{w/o}$ と $\alpha$ の長期変化を調べた結果をFig.8に示す。 $\alpha_{K^+}$ は調製後ただちに100%に達したが、破壊の指標となる $\alpha_{[Ca-EDTA]^{2-}}$ は、 $mD_{w/o}$ が $8.7\mu m$ と $16.1\mu m$ の場合、ほとんど0%を維持したままであった。 $mD_{w/o} = 3.5\mu m$  ( $D_m = 1.36\mu m$ )のW/O/Wエマルションでは $D_m$ と $D_w$ が接近するため、膜乳化の時点で $\alpha_{[Ca-EDTA]^{2-}} = 12\%$ 程度の破壊が起こったものの、その後破壊は進行しなかった。また、 $mD_{w/o}$ にもほとんど変化が見られなかった。以上のことから、安定性に乏しいと言われているW/O/Wエマルションであっても、本実験の条件では十分な安定性を確保できることが明らかになった。

#### 4 まとめ

W/O滴のトレーサー物質を選定し、これを封入した単分散W/O/Wエマルションの調製を膜乳化法に基づいて行った。また、W/O滴径制御の可能性および生成したW/O滴の安定性などを調べた。その結果、次のことが明らかになった。

- 1) W/O滴の破壊率を測定するうえで必要なトレーサーには、破壊が起こらない限り内水相滴内にとどまる $[Ca-EDTA]^{2-}$ が適していた。 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ および $Fe^{3+}$ などは油相を透過して内水相から外水相へ移動するため、トレーサーには不適であった。
- 2) 膜孔径より小さな内水相滴径を有するW/Oエマルションを分散相にして膜乳化を行うことにより、分散W/O/Wエマルションが調製できた。また、O/WやW/Oエマルションと同様に、平均W/O滴径 $mD_{w/o}$ と膜孔径 $D_m$ の間に次の比例関係が成立した。

$$mD_{w/o} = (2.9 \pm 0.1) D_m$$

- 3) W/Oエマルションにおける内水相滴の分散性は膜乳化成否の鍵を握る。例えば、油性界面活性剤ER-290には内水相滴を凝集する性質があり、このため内水相滴は多孔質ガラス膜を透過できずW/O/Wエマルションが生成しなかった。

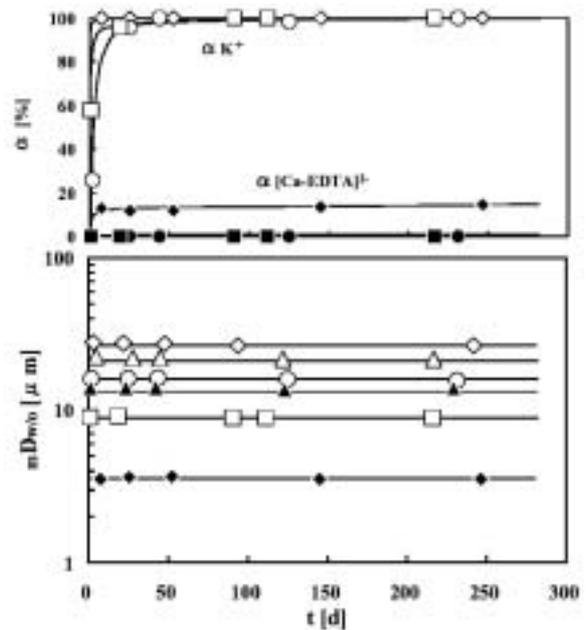


Fig.8 Variation of mean W/O droplet size,  $mD_{w/o}$  and leakage ratios of  $K^+$  and  $[Ca-EDTA]^{2-}$  for long period after preparing W/O/W emulsion. White keys are leakage ratios of  $K^+$  and black keys are leakage ratios of  $[Ca-EDTA]^{2-}$  on the upper figure.

Initial conditions of membrane emulsifications, that is, pore size of membrane and permeation pressure of dispersion phase are following respectively.

◇:  $D_m = 11.36\mu m$ ,  $\Delta P = 3\text{ kPa}$ .  $\Delta$ :  $8.82\mu m$ ,  $5\text{ kPa}$ .  $\circ$ :  $5.22\mu m$ ,  $10\text{ kPa}$ .  $\blacktriangle$ :  $3.80\mu m$ ,  $13\text{ kPa}$ .  $\square$ :  $2.80\mu m$ ,  $23\text{ kPa}$ .  $\blacklozenge$ :  $1.36\mu m$ ,  $80\text{ kPa}$ .

一方、TGCRは内水相滴の分散に優れ、膜乳化が容易であった。

- 4) 本実験条件で調製した単分散W/O/Wエマルションは、内水相滴およびW/O滴のいずれも1ヶ月以上の長期安定性を示した。平均W/O滴径 $8.7\mu m$ と $16.1\mu m$ のW/O/Wエマルションは破壊率がほとんど0%であり、 $3.5\mu m$ のW/O/Wエマルションは調製時点で12%程度の破壊が起こったものの、その後の破壊は進まなかった。

#### 5 参考文献

- 1) 松本幸雄：表面，24，381-391（1986）
- 2) Goto M., K. Kondo and F. Nakashio : *J. Chem. Eng. Japan*, 22, 71-78（1989）
- 3) 中塩文行，後藤雅宏：石油学会誌，33，267-279（1990）

- 4) 中島忠夫, 清水正高: 特許第2106958号 (1996)
- 5) 中島忠夫, 清水正高, 久木崎雅人: 特許第2733729号 (1998)
- 6) 清水正高, 中島忠夫, 久木崎雅人: 化学工学学会第26回秋季大会講演要旨集, N219 (1993)
- 7) 清水正高, 中島忠夫, 久木崎雅人: 化学工学学会第26回秋季大会講演要旨集, N220 (1993)
- 8) 清水正高, 中島忠夫, 久木崎雅人: 化学工学論文集, 28, 310-316 (2002)
- 9) 中島忠夫, 清水正高: 化学工学論文集, 19, 984-990 (1993)
- 10) 中島忠夫, 清水正高: セラミックス, 21, 408-412 (1986)
- 11) 清水正高, 中島忠夫, 久木崎雅人: 化学工学論文集, 28, 304-309 (2002)
- 12) 「化学便覧 基礎II」, 日本化学会編, p.1202, 丸善 (1980)

- $\alpha$  : leakage ratio of solute =  $W_o/W_t \times 100$  [%]  
 $\alpha_{Ca^{2+}}$  : leakage ratio of  $Ca^{2+}$  [%]  
 $\alpha_{[Ca-EDTA]^{2-}}$  : leakage ratio of  $[Ca-EDTA]^{2-}$  [%]  
 $\alpha_{Fe^{3+}}$  : leakage ratio of  $Fe^{3+}$  [%]  
 $\alpha_{K^+}$  : leakage ratio of  $K^+$  [%]  
 $\delta$  : particle size dispersion coefficient =  
 $|^{10}D_{w/o} - ^{90}D_{w/o}| / ^{50}D_{w/o}$  [-]  
 $\pi_i$  = osmotic pressure of inner aqueous phase [MPa]  
 $\pi_o$  = osmotic pressure of outer aqueous phase [MPa]

## 記号

- $D_m$  : pore size of porous glass membrane [ $\mu m$ ]  
 $D_w$  : droplet size of inner aqueous phase in W/O emulsion [ $\mu m$ ]  
 $mD_w$  : mean droplet size of inner aqueous phase in W/O emulsion [ $\mu m$ ]  
 $D_{w/o}$  : size of W/O droplet in W/O/W emulsion [ $\mu m$ ]  
 $mD_{w/o}$  : mean size of W/O droplet in W/O/W emulsion [ $\mu m$ ]  
 $^{10}D_{w/o}$  : size of W/O droplet at 10% of cumulative volume [ $\mu m$ ]  
 $^{50}D_{w/o}$  : size of W/O droplet at 50% of cumulative volume [ $\mu m$ ]  
 $^{90}D_{w/o}$  : size of W/O droplet at 90% of cumulative volume [ $\mu m$ ]  
 $\Delta P$  : permeation pressure [kPa]  
 $V_{w/o}$  : volume per unit cross section area of permeated W/O emulsion [ $m^3 \cdot m^{-2}$ ]  
 $W_o$  : amount of  $[Ca-EDTA]^{2-}$  in outer aqueous phase [mol]  
 $W_t$  : total amount of  $[Ca-EDTA]^{2-}$  in W/O/W emulsion [mol]