ブルーと陰イオン界面活性剤との相互作用より非常におだやかである²¹⁾ことによると考える。

III. 総 括

陰イオン界面活性剤-非イオン界面活性剤混合物中の陰イオン界面活性剤の定量法として、Epton 法は非イオン界面活性剤の妨害を受け、非イオン界面活性剤量の増加するに従い、低い分析数値を与えるが、メチレンブルー相逆滴定法は、非イオン界面活性剤共存の影響を受けることなく、陰イオン界面活性剤-非イオン界面活性剤混合物中の陰イオン界面活性剤を直接滴定しうることを確認した。

(昭和 35 年 3 月 23 日受理)

文 献

- 1) G.S. Hartley, D.F. Runnicles, *Proc. Roy. Soc., London, Series A*, **168**, 420 (1938)
- 2) S.R. Epton, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 220 (1948)
- 3) C.C.T. Chinnick, P.A. Lincoln, "*I^{er} Congrès de la Detergence*" (1954)
- 4) M.E. Ginn, C.L. Church, *Anal. Chem.*, **31**, 551-5 (1958)
- 5) F.T. Wess *et al.*, *Anal. Chem.*, **27**, 189-205 (1955)
- 6) P. Voogt, *Rec. trav. chim.*, **77**, 889-901 (1958); *C.A.*, **53**, 5709 (1959)
- 7) 高浜, 西田, "第 2 回界面活性剤国際会議" (1957)
- 8) 原田, 木村, 本誌, **7**, 77-87 (1958)
- 9) 蔵多, 本誌, **6**, 92-6 (1957)
- 10) M.J. Rosen, *Anal. Chem.*, **29**, 1675-6 (1957)
- 11) L.E. Weeks *et al.*, *Soap Chem. Specialties*, **33** (8), 47-50 (1957)
- 12) W.G. Spangler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 191-9 (1957)
- 13) W.B. Smith, *Analyst*, **84**, 77-89 (1959)
- 14) 伊沢, 木村, 本誌, **9**, 482-4 (1960)
- 15) 伊沢, 木村, 本誌, **9**, 124-8 (1960)
- 16) S.A. Miller *et al.*, *J. Appl. Chem.*, **1**, 523 (1951)
- 17) ASTM D 460-46 (1952)
- 18) B. Wurzschnitt, *Z. Anal. Chem.*, **130**, 105 (1950)
- 19) E.G. Brown, T.J. Hayes, *Analyst*, **80**, 755-67 (1955)
- 20) R. Neu, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **59**, 823-6, (1957)
- 21) 近藤, 目黒, 化学の領域, **11** (12), 41-50, (1957)

米ヌカ内における油脂分の酸価調節に関する研究(第 5 報)

米ヌカリパーゼに対する塩類添加の影響

木 村 午 朗*

Studies on the Regulation of Acid Value of Fatty Matter in Rice Bran. V.

Effects of Addition of Salts for Rice Bran Lipase

Gorō KIMURA

Abstract

Classification for activation and inhibition to rice bran lipase was performed by adding dilute aqueous solutions of some 35 kinds of sulfates, nitrates, phosphates, acetates, chlorides and hydrogen peroxide to rice bran. As a result it was found that the activation and inhibition were largely determined by cation and that anion had little effect on it. Salts that have activated are the each salts of sulfates, nitrates, chlorides, and acetates of manganese and magnesium, and the each salts of sulfates, primary and secondary phosphates and acetates of alkalimetal. The salts which show neither activation nor inhibition are the salts of calcium, barium, ferrous salt and nickel. The salts which show inhibition are the salts of aluminum, lead, zinc, ferric salt, cuprous and cupric salts and mercury. Even the salts which show activation when they are dilute aqueous solution show inhibitive action when their concentration is increased. The hydrolytic velocity of lipase due to addition of salts is inversely proportional to the mol-concentration of salts. As for the effect of addition of salts on the particle diameter of rice bran it shows an abnormal action only on 20-mesh residue but on the smaller particle diameter it shows the same degree of activation or inhibitive action. Hydrogen peroxide shows an inhibitive action to lipase in proportion to its concentration.

* 東洋高圧工業株式会社中央研究所(横浜市戸塚区公田町) Central Research Laboratory, Tōyō Kōatsu Industries, Inc.

緒 言

一般に酵素作用に対し無機塩、有機塩は賦活あるいは阻害作用を示す。このような物質を影響物質と称している。

従来、米ヌカのリパーゼ作用停止に関する研究は多いが、本研究のようにリパーゼの分解作用を促進させ、米ヌカ内に油脂分を脂肪酸分とする目的の研究はまれであり、特に米ヌカリパーゼ作用の賦活物質の検索研究は皆無である。本実験では入手容易な水溶性塩類を用い、米ヌカリパーゼに対する賦活および阻害性塩類の分類、これら塩類水溶液の濃度の影響、米ヌカ粒径に対する影響、そのほか過酸化水素水添加の影響について検討した。

植物リパーゼに対する
影響物質の従来の研究

I. 米ヌカリパーゼ

塩素²³⁾はリパーゼ作用を完全に停止する。クロロピクリン²⁷⁾、サラシ粉²³⁾などの発生期塩素化合物も阻害する。北原²³⁾によればサラシ粉 3% 混入ヌカは 4~6 月の 2 カ月間の貯蔵中、酸価 11 から 19 に上昇したに過ぎない。Loeb, Morris, Doller²⁴⁾らはエチレンクロロヒドリン、シアン化ナトリウム、プロピレングリコール・ジプロピオネート、1, 3-ジメチル 4, 6-ビス-ククロルメチルベンゼンなどの阻害剤について研究した。岡村²⁵⁾は米ヌカをフミン酸の希釈水溶液にて処理し、リパーゼ作用を阻害する方法の特許を得ている。片山、玉木²⁶⁾らは塩化ベンジルおよびチオフェノールの阻害作用は初期においてのみ現われ、ホルマリンの阻害作用が特に良好であると報告している。

II. ヒマシリパーゼおよび小麦リパーゼ

これらについての影響物質の検索研究は多数報告されており、これをまとめると表-1 のとおりである。

表-1 ヒマシおよび小麦リパーゼに対する影響物質
ヒマシリパーゼ：

研究者および年代	阻 害 物 質	賦 活 物 質
Connstein ら ¹⁾ (1902)	エタノール、二硫化炭素	
Nicloux ²⁾ (1906)	水	硫酸マグネシウム
喜多, 大角 ³⁾ (1918)	エタノール	塩化ナトリウム 塩化カルシウム
Willstätter ら ⁴⁾ (1923)		アルブミン、ペプシン、 オレイン酸カルシウム
向井 ⁵⁾ (1928)	マグネシウムの有機塩	ペプシン
高宮 ⁶⁾ " ⁷⁾ (1929) (1935)	アラニン 過酸化水素	グルタチオン 亜硫酸水素ナトリウム、 ホルマリン、 グルコース
Cooper ら ⁸⁾ (1930)	モリブデン酸ナトリウム	

Davies ⁹⁾ (1932)	銅>鉄>ニッケル>コバルト>マンガン>クロムの無機塩	
Clark, Archibald ¹⁰⁾ (1932)	チオ尿素, ホルマリン, 塩化エチレングリコール, 酪酸, ヨウ素, 臭素, 塩化水素	
Padoa, Spada ¹¹⁾ (1933)	ホルマリン, ケイ皮酸アンモニウム, リシノレン酸アンモニウム, 酢酸アンモニウム, サリチル酸	マレイン酸
Cousin ら ¹²⁾ (1933)	オゾン	
Deleans ら ¹³⁾ (1935)	メタノール, エタノール	
Dastur ら ¹⁴⁾ (1937)	タウロコール酸ナトリウム	
小野 ¹⁵⁾ (1939)	過酸化水素, イソシ油 高度不飽和酸	
Young, Hhu ¹⁶⁾ (1943)	陰イオン	電荷の多い陽イオン
Zakharow ¹⁷⁾ (1942)		アスコルビン酸とその誘導体
Loury ら ¹⁸⁾ (1945)	水銀, 銅, 銀, 金の無機塩	マンガン, バリウム, 鉛, スズ, クロム, マグネシウムの無機塩
Hagen, Clagette ¹⁹⁾ (1949)	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸ナトリウム	
Ravazzoni ²⁰⁾ (1951)	同 上	

小麦リパーゼ：

研究者および年代	阻 害 物 質	賦 活 物 質
Longenecker ら ²¹⁾ (1937)	コバルト>銅>水銀>鉄>鉛>ニッケル>亜鉛の無機塩	
Mc Farlane ら ²²⁾ (1945)	二塩化エチレン	

実 験 法

試料米ヌカの性状 玄米の産地は北海道勇払郡で搗精直後の米ヌカを 20 メッシュのフルイでフルイ分けしたものを試料とした。水分 13.1%, 油脂分 19.2% である。必要により、フルイ分けを 20 メッシュ残留、20 メッシュ通過 35 メッシュ残留、35 メッシュ通過の各部分とし試料とした。

添加塩類の水溶液 陽イオンとしてリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、鉛、銅、亜鉛、カドミウム、水銀、アルミニウムの 16 種、酸根として硫酸、塩酸、リン酸、硝酸、酢酸の 5 種からなる各種の塩類につき濃度 0.1~0.4 mol の水溶液を作製した。また種々の濃度の過酸化水素水を作製し、その影響も検討した。

米ヌカ 100 g に対し、これらの塩類水溶液 20 cc を添加した後、十分かきまぜ混合してガラス試験管に各 20 g ずつ見掛け比重 0.66 となるように充テンし、これを 37.5°C の恒温ソウ中に放置し、所要時間経過後、すぐに温水で洗浄し、ヌッチェで吸引口過し、100~105°C の電気乾燥器内にて乾燥後、ソックスレー抽出器によりベンゼンを用いて抽出し、抽出液は水洗後、無水ボウ硝により乾燥し、ベンゼンを留出除去して油脂分を得た。常法により酸価、ケン化価を測定し、遊離脂肪酸含量は酸価/ケン化価×100 から求めた。空試験として蒸留水を加えた場合について行なった。

実験結果および考察

I. 賦活塩と阻害塩の分類

実験の性質から一度に全部処理することは困難であるゆえ、二回に分けて実験を行なった。油脂分の当初の遊離脂肪酸含量 26.7% の米ヌカを試料とした場合の添加塩類は硫酸塩としてナトリウム、カリウム、第一鉄、ニッケル、コバルト、第二銅、マンガン、マグネシウム、アルミニウムの 9 種、酢酸塩としてナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、コバルト、第二銅、亜鉛、カドミウム、鉛の 10 種、塩化物としてリチウム、ナトリウム、亜鉛、第一水銀、第二水銀の 5

表-2 塩類水溶液添加の影響

添加塩類 の種類	反 応 時 間 (hr)													
	F F A %													
	0	15	17	19	39	43	46	63	65	68	89	91	94	
蒸 留 水	26.7	—	44.2	—	59.6	—	—	68.9	—	—	—	75.5	—	
Na ₂ SO ₄	"	—	43.9	—	—	61.4	—	—	69.8	—	76.3	—	—	
K ₂	"	—	—	44.4	58.2	—	—	—	72.6	—	76.0	—	—	
Mg	"	—	44.4	—	60.1	—	—	71.5	—	—	76.5	—	—	
Mn	"	—	—	46.0	—	63.5	—	70.5	—	—	77.5	—	—	
Fe	"	—	43.1	—	59.6	—	—	—	71.3	—	74.5	—	—	
Co	"	—	41.1	—	—	—	58.8	—	—	67.6	—	73.9	—	
Ni	"	—	—	45.9	57.4	—	—	—	71.4	—	—	76.4	—	
Cu	"	—	40.5	—	—	—	58.9	—	—	70.8	—	73.6	—	
Al ₂ (SO ₄) ₃	"	—	—	44.4	—	59.7	—	67.7	—	—	—	76.7	—	
NaAc ^{*1}	"	41.2	—	—	—	61.3	—	—	69.7	—	76.7	—	—	
K	"	41.3	—	—	—	60.3	—	—	69.5	—	76.6	—	—	
Mg (") ₂	"	—	45.9	—	61.7	—	—	71.2	—	—	76.9	—	—	
Ca	"	40.9	—	—	58.8	—	—	69.0	—	—	76.1	—	—	
Mn	"	—	45.9	—	61.5	—	—	71.0	—	—	77.4	—	—	
Co	"	—	41.6	—	—	—	58.9	—	—	68.1	—	73.9	—	
Cu	"	—	40.5	—	—	—	58.0	—	—	67.2	—	72.5	—	
Zn	"	—	41.3	—	—	—	58.8	—	—	68.4	—	73.6	—	
Cd	"	41.6	—	—	—	—	60.9	67.6	—	—	75.3	—	—	
Pd	"	41.3	—	—	—	—	61.6	67.7	—	—	75.0	—	—	
LiCl	"	—	40.8	—	—	—	58.4	—	—	68.1	—	74.1	—	
Na	"	—	41.1	—	57.5	—	—	—	68.8	75.2	—	—	—	
ZnCl ₂	"	—	41.0	—	—	—	58.1	—	—	68.7	—	73.8	—	
Hg	"	—	39.6	—	—	—	55.5	—	—	66.2	—	72.3	—	
HgCl	"	—	40.8	—	—	—	61.6	—	—	71.7	—	75.8	—	
KH ₂ PO ₄	"	—	43.8	—	—	58.4	—	—	69.9	—	—	76.4	—	
Na	"	—	43.7	—	—	58.5	—	—	70.4	—	—	76.7	—	

表-3 塩類水溶液添加の影響

添加塩類の種類	反 応 時 間 (hr)			
	F F A %			
	0	24	49	75
蒸 留 水	49.6	71.3	79.7	85.7
MgCl ₂	"	70.9	80.2	85.7
CaCl ₂	"	70.9	80.2	85.2
BaCl ₂	"	71.9	80.2	85.3
MnCl ₂	"	72.0	80.8	86.4
FeCl ₃	"	69.6	78.6	82.8
CuCl ₂	"	68.2	77.2	80.2
Ca(NO ₃) ₂	"	70.8	79.1	85.4
Ba(NO ₃) ₂	"	71.1	79.4	84.6
Fe(NO ₃) ₂	"	71.9	79.1	84.7
Cu(NO ₃) ₂	"	70.0	78.0	81.8
MgSO ₄	"	72.4	80.7	86.7
MnSO ₄	"	73.5	81.9	87.1
FeSO ₄	"	71.1	79.3	85.6
CuSO ₄	"	68.3	77.1	80.2

注) 添加塩類の水溶液濃度は 0.1 mol であり、これを米ヌカに対し 20 wt% 添加した。 *1 酢酸塩

種、リン酸塩として二水素ナトリウムおよび二水素カリウムの 2 種を用いた。この結果を 表-2 に示した。つぎに同一種類の米ヌカを室内で共センビン中に貯蔵し、油脂分の遊離脂肪酸含量 49.6% になったものに対し添加塩類は塩化物としてマグネシウム、カルシウム、バリウム、マンガン、第二鉄、第二銅の 6 種、硝酸塩としてカルシウム、バリウム、第一鉄、第二銅の 4 種を用いた。各塩類の水溶液の濃度は 0.1 mol である。この結果を 表-3 に示した。

表-3 に示した実験は 表-2 の結果から賦活作用ありと認めた硫酸マグネシウム、硫酸マンガン、賦活および阻害作用を示さなかった硫酸第一鉄、阻害性のある硫酸第二銅を用い比較検討したものである。

以上の結果から添加塩類の賦活および阻害作用を総括するとつぎのとおりである。

1) 賦活作用のある塩類

i) 当初より賦活作用のある塩類

MgSO₄, Mg(Ac)₂, MnSO₄, Mn(Ac)₂, MnCl₂

ii) 当初阻害作用があるが、後で賦活作用を示す塩類

Na₂SO₄, NaAc, NaH₂PO₄, K₂SO₄, KAc, KH₂PO₄

2) 賦活および阻害作用いずれもない塩類

MgCl₂, BaCl₂, Ba(NO₃)₂, Ca(Ac)₂, CaCl₂, FeSO₄, Fe(NO₃)₂, NiSO₄

3) 阻害作用のある塩類

i) ごくわずかの阻害作用*1のある塩類

NaCl, FeCl₃, HgCl, Pb(Ac)₂, Cd(Ac)₂, Al₂(SO₄)₃

ii) わずかの阻害作用*2のある塩類

CoSO_4 , $\text{Co}(\text{Ac})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{Ac})_2$

iii) 明らかに阻害作用*²のある塩類

LiCl , CuSO_4 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{Ac})_2$, HgCl_2

注) *¹ 遊離脂肪酸含量 0.1~1% 程度の低下した場合

*² " " 2~3% " "

*³ " " 4~5% " "

35種の塩類を用いたが、賦活作用の認められたものはマグネシウム、マンガンの塩類のみである。しかしその程度は空試験より油脂分の遊離脂肪酸含量が1~2%増加したに過ぎない。多くの場合塩類水溶液の添加は阻害作用を示すようである。したがって塩類水溶液の添加により、米ヌカリパーゼを賦活させることは困難である。陽イオンと陰イオンの両者の内、陽イオンの影響の方が大きい。また金属の Periodic な分類により賦活および阻害作用を分けることは厳密には困難であるが、一応つぎのことがいえる。すなわち Light metal および Heavy metal 中の Brittle は阻害作用を示さないが、Ductile および Low melting metal は阻害作用を示す。

II. 添加塩水溶液濃度の影響

前記の結果から賦活作用を示したマンガンおよびマグネシウム塩、賦活および阻害作用のいずれも示さなかった第一鉄塩、明らかに阻害作用を示した第二銅塩として硫酸塩および酢酸塩について 0.1, 0.2, 0.4 mol の水溶液を作製し、これを20メッシュのフルイ通過の米ヌカに20 wt % 添加し、前記同様の実験条件で遊離脂肪酸含量を測定し、添加塩類水溶液の濃度の影響を検討した。この結果を酢酸塩添加の場合について 表-4 に示す。

酢酸マグネシウム、酢酸マンガンのように 0.1 mol 添加のとき賦活作用を示すものでも添加塩類水溶液の濃度が増加するとリパーゼの分解速度が減少し、阻害作用の大きくなることがわかった。また賦活および阻害作用の

表-4 添加酢酸塩水溶液の濃度の影響

塩類の種類と濃度 (mol)	反 応 時 間 (hr)				反応速度 定数の平均 値 hr ⁻¹
	F F A %				
	0	23	48	72	
蒸 留 水	44.3	62.4	73.5	80.1	0.0156
0.1 Mn(Ac) ₂	"	64.1	75.8	81.4	0.0172
" Mg(Ac) ₂	"	63.6	74.1	81.8	0.0167
" Fe(Ac) ₂	"	62.7	72.7	79.2	0.0153
" Cu(Ac) ₂	"	60.9	69.5	76.5	0.0133
0.2 Mn(Ac) ₂	"	62.6	73.6	79.4	0.0156
" Mg(Ac) ₂	"	60.5	73.1	79.2	0.0146
" Fe(Ac) ₂	"	59.4	71.6	77.6	0.0135
" Cu(Ac) ₂	"	57.9	69.1	75.8	0.0120
0.4 Mn(Ac) ₂	"	60.3	69.5	74.2	0.0126
" Mg(Ac) ₂	"	59.1	69.0	73.9	0.0120
" Fe(Ac) ₂	"	57.8	66.5	72.4	0.0108
" Cu(Ac) ₂	"	56.6	65.0	70.0	0.0097

図-1 反応速度定数 k (hr^{-1}) と添加酢酸塩水溶液のモル濃度との関係

大きさの順序は塩類の濃度が増加しても変わらない。反応速度定数 k (hr^{-1}) と添加塩類のモル濃度との関係は 図-1 に示すようにモル濃度が増加するに従い反応速度定数は減少し、この間には直線関係のある

ことが判明した。

III. 米ヌカ粒径に対する塩類添加の影響

米ヌカ (水分 13.5%, 油脂分 19.3%) そのままおよびこれをフルイ分けし、20 メッシュ残留 (全体に対し

表-5 米ヌカ粒径に対する塩類添加の影響

フルイ 粒 径	20 メッシュ残留					
	MnSO_4 (mol)	CuSO_4 (mol)	MnSO_4 (mol)	CuSO_4 (mol)	蒸留水の添加 (含水量)	
塩類の種類と濃度	0.1	0.1	0.4	0.4	13.5%	27.5%
反応時間 (hr)	F F A %					
0	23.6	"	"	"	"	"
16	35.1	33.1	28.4	25.6	31.7	34.1
36	46.4	40.8	34.8	30.4	38.7	44.1
56	51.1	45.5	38.6	33.2	43.8	49.3
$k(\text{hr}^{-1})$	0.0094	0.0076	0.0041	0.0022	0.0062	0.0084
フルイ 粒 径	20 メッシュ通過~35 メッシュ残留					
	F F A %					
0	36.0	"	"	"	"	"
16	54.5	49.7	47.4	45.6	47.8	52.8
36	65.8	62.1	56.5	55.7	57.0	63.5
56	74.5	69.8	62.0	60.8	63.7	77.2
$k(\text{hr}^{-1})$	0.0184	0.0144	0.0108	0.0097	0.0113	0.0165
フルイ 粒 径	35 メッシュ通過全部					
	F F A %					
0	40.3	"	"	"	"	"
16	63.1	59.3	54.8	53.7	55.6	61.0
36	77.8	74.6	65.3	64.2	66.0	75.9
56	84.9	81.2	72.4	70.3	72.3	83.2
$k(\text{hr}^{-1})$	0.0274	0.0228	0.0154	0.0142	0.0160	0.0248
フルイ 粒 径	生ヌカのまま (フルイ分けせず)					
	F F A %					
0	36.9	"	"	"	"	"
16	55.8	51.4	48.8	47.2	49.5	54.0
36	68.5	64.8	58.1	56.9	59.0	66.6
56	76.0	71.5	64.2	62.6	65.9	74.0
$k(\text{hr}^{-1})$	0.0196	0.0156	0.0115	0.0104	0.0123	0.0178

11.7%), 20 メッシュ通過~35 メッシュ残留 (44.0%), 35 メッシュ通過全部 (44.3%) の4種を試料とした。これに賦活剤として硫酸マンガン, 阻害剤として硫酸銅を用い, 各 0.1, 0.4 mol の水溶液および蒸留水を試料スカーに添加し, 米ヌカ粒径に対しいかなる影響を示すか検討した。この結果を表-5 に示した。0.1 mol の硫酸マンガンのように米ヌカリパーゼに対し, 賦活性を有する塩類は米ヌカ粒径に関係なく賦活作用を示す。これに対し, 阻害作用を示した 0.4 mol 濃度の場合, 20 メッシュ残留部分にのみ強い阻害作用が認められる。この理由は不明であるが, この部分には胚芽が多いことから, 胚芽リパーゼとそのほかの粒径に存在するリパーゼとの差異とも考えられる。

IV. 過酸化水素水溶液の影響

過酸化水素水としては 1, 3, 5, 10, 20% の各濃度の水溶液を作製し, これを米ヌカに対し各 20 wt % 添加し, すぐにかきまぜ混合し, 過酸化水素のリパーゼの分解速度に及ぼす影響を検討した。(添加直後, 過酸化水素水は発泡分解する。したがってその濃度は持続されない)。

この結果は表-6 に示すように過酸化水素水の濃度の増加するに従い, 油脂の分解速度が遅くなり, 米ヌカリパーゼに対し, 阻害作用を示す。すなわち 1 % 過酸化水素水を添加したとき 0.7~1% 程度, 3 % 過酸化水素水のとき 1.4~2% 程度, 5 % 過酸化水素水のとき 2~4 % 程度, 10% 過酸化水素水のとき 3~5.5% 程度, 20% 過酸化水素水のとき 4~6.5% 程度の遊離脂肪酸含量が減少した。

表-6 過酸化水素水添加の影響

過酸化水素の濃度 (%)	1	3	5	10	20	蒸留水の添加 (含水量)	
						13.5%	27.5%
反応時間 (hr)	F F A %						
0	49.7	〃	〃	〃	〃	〃	〃
17	59.7	59.8	59.5	58.8	57.8	56.7	61.5
44	71.7	71.0	69.8	68.8	67.4	67.0	72.5
65	76.8	76.0	74.8	73.4	71.4	72.0	77.2
89	82.0	81.2	79.5	77.8	76.6	76.3	83.2
$k(\text{hr}^{-1}) \times 10^{-4}$	124	118	113	104	93.7	90.2	135

結 論

1) 米ヌカに硫酸塩, 塩化物, 硝酸塩, 酢酸塩, リン酸塩などの 35 種の塩類水溶液を添加し, 賦活および阻害性塩の分類, この水溶液の濃度の影響, 米ヌカ粒径に対する影響, そのほか過酸化水素水溶液添加の影響について検討した。

2) 塩類の賦活および阻害作用の結果はつぎのとおりである。(a) 賦活作用のある塩類: (1) 当初より賦活作用のある塩類—マンガンの硫酸, 酢酸塩, マグネシウムの硫酸, 酢酸塩, (2) 当初阻害作用があるが, 後で賦活

作用を示す塩類—ナトリウムおよびカリウムの二水素リン酸, 硫酸, 酢酸塩, (b) 賦活および阻害作用を示さない塩類—マグネシウム, カルシウム, バリウムの塩化物, バリウム, 第一鉄の硝酸塩, 第一鉄, ニッケルの硫酸塩, 酢酸カルシウム, (c) 阻害作用のある塩類: (1) ごくわずかの阻害作用ある塩類—鉛, カドミウムの酢酸塩, ナトリウム, 第二鉄, 第一水銀の塩化物, 硫酸アルミニウム, (2) わずかの阻害作用ある塩類—コバルトの酢酸, 硫酸塩, 亜鉛の塩化物, 酢酸塩, 硝酸第二銅, (3) 明らかに阻害作用のある塩類—リチウム, 第二水銀, 第二銅の塩化物, 硫酸銅, 酢酸第二銅。

3) 0.1~0.4 mol の各種酢酸塩水溶液により, 濃度の影響を検討した結果, 希薄溶液のとき賦活作用を示す塩類も, その濃度を増加すると阻害作用を示すようになる。反応速度定数 k とこのモル濃度とは逆比例の関係がある。

4) 米ヌカ粒径に対する塩類の影響は 20 メッシュ残留部に対してのみ阻害作用が大となるが, それ以下のフルイ分け通過部に対しては賦活, 阻害作用いずれも粒径と無関係に同一程度である。

5) 過酸化水素水は濃度の増加に従い, リパーゼの油脂分解速度が遅くなり, 阻害作用を示す。

本研究は北大応用化学科にて実験したものであり, 終始御懇切なる御指導を賜った稲葉弥之助教授 (現東庄中央研究所長) に深甚なる謝意を表する。日化第4年会 (1951年4月) にて口答発表した。本研究費の一部は文部省科学研究費によった。

(昭和34年11月12日受理)

文 献

- Connstein, Hoyer, Wartenberg, *Ber.*, **35**, 3988 (1902); *Z. Phys. Chem.*, **50**, 414 (1907)
- Nieloux, *Proc. Roy. Soc.*, **B 71**, 454 (1906)
- 喜多, 大角, 東京化学会誌, **39**, 13 (1918); **39**, 387 (1918)
- Willstätter, Waldschmidt-Leitz, *Z. Phys. Chem.*, **133**, 229 (1924); **134**, 161 (1924); **134**, 177 (1924)
- 向井, 工化, **31**, 759 (1928)
- 高宮, 日農化, **5**, 595 (1929)
- 高宮, 同誌, **11**, 147 (1935)
- Cooper, Nicholas, *J. Soc. Chem. Ind.*, **49**, 119 (1930)
- Davies, *J. Dairy Research.*, **3**, 254 (1932)
- Clark, Archibald, *Trans. Roy. Soc. Can.*, **III 26**, 87 (1932); *C.A.*, **26**, 2755; **27**, 1649
- Padoa, Spada, Giorm, *Biol. Applicata Chim. Aliment.*, **3**, 121 (1933); *C.A.*, **28**, 5851
- Cousin, Creach, *Bull. Soc. Pharm.*, **75**, 12 (1933)
- Deleans, Mezincesco, *Bull. Soc. Biol.*, **17**, 1805 (1933); *C.A.*, **30**, 2585
- Dastur, Giri, Indian, *J. Med. Research*, **25**, 427 (1937); *C.A.*, **32**, 4616
- 小野, 日農化, **15**, 1085 (1939); **15**, 1161 (1939)
- Young, Hhu, *J. Biol. Chem.*, **155**, 137 (1944)
- Zakharow, *Byull. Eksptl. Biol. Med.*, **14**, (1), 76 (1942); *C.A.*, **38**, 4624
- Loury, Becker, *Bull. Matieres Grasses Inst. Co-*

- lonial Marseille*, **29**, 25 (1945); *C.A.*, **40**, 5582
 19) Hagen, Clagett, Helgeson, *Science*, **110**, 116 (1949)
 20) Ravazzoni, *Farm. Sci. e. tec. (Pavia)*, **6**, 588 (1951)
 21) Longenecker, Haley, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2156 (1937)
 22) Lusena, McFarlane, *Can. J. Research*, **23 F**, 202 (1945); *C.A.*, **39**, 4159
 23) 北原, 米糠油技研報告, 昭和 25 年 3 月

- 24) Loeb, Morris, Dollear, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 738 (1949)
 25) 岡村, 日特, 181,048 (1949)
 26) 片山, 玉木, 本誌, **2**, 139 (1953)
 27) 川口, 農村工業, **12** (4), 23 (1948)
 28) 木村, 本誌, **8**, 385 (1959)
 29) 木村, 本誌, **9**, (1960)

化粧用クリームのリオロジー特性 (第3報)

やわらかい物質に対する針入度に関する研究

神戸博太郎*・中西幸夫** 鈴木一成***

Rheological Properties of Some Cosmetic Creams. III.

Studies on the Penetration into Soft Materials

Hirotaro KAMBE, Yukio NAKANISHI and Kazushige SUZUKI

Abstract

Rheological properties of some cosmetic creams were compared with penetrometer (Kambe and Murakami, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **63**, 208 (1960), in Japanese). Cleansing cream of W/O type shows plastic behavior, but cold cream of O/W type has a rather soft surface and shows slight recovery for elasticity. Varnishing cream, which is a suspension of large amount of solid fatty acid is comparatively fluid and soft at its surface. These behaviors are fitted to the condition of application in each case.

1. 緒 言

化粧に用いられるクリームは一般に皮膚の表面に塗布されるものであるから、そのリオロジー特性にはおのずから一定の基準と範囲とがあるはずである。しかし一口にクリームといっても種々の呼び名があるように、使用目的によってその特性に多少の差異が認められる。これらの特性の判断、ひいてはこれに基づく品質の判定は従来主として実際に皮膚に塗ってみて感覚的に判断されているが、やわらかい物質を指先で押し抜けてゆく過程は明らかにレオロジー的なものであるので、レオロジカルな測定との比較を試みることも重要である。

神戸, 村上是前報¹⁾において、新たに考案したテンピン型の針入度計(針入度テンピン)を用いて、種々のやわらかい物質のレオロジー特性の特徴を求める方法を示した。そしてさらにこの方法を市販のクレンジングクリームに適用し、この種のクリームが塑性的挙動を示すものであることを指摘した。

本報においては化粧に用いられる代表的クリームとし

て、W/O型のエマルジョンであるクレンジングクリームのほかに、O/W型のコールドクリーム、および固体脂肪酸を多量に含むサスペンションであるバニシングクリームについて同様な測定を行ない、これらのレオロジー特性を比較した結果について報告する。

2. 実 験

2.1. 試料 試料は市販品およびこれに近い組成を持つ試作クリームである。

クレンジングクリームは市販品で、鉱油を主成分とし、これにパラフィン、ワセリン、ワックスなどの固体成分を溶解し、乳化剤を用いて水滴を分散させクリーム状としたもので、W/O型のエマルジョンである。

試作のO/W型コールドクリームは逆に鉱油を水中に分散させたもので、油滴が細かく均一であり、増潤剤を加えないとやわらかすぎてクリーム状となりにくい。そこで増潤剤としてグリセリル・モノステアレート、ステアリン酸ナトリウムなどを加え、さらに少量のポリオキシエチレン・ジステアートを添加したものである。

この際ポリオキシエチレン・ジステアレートは微量でも非常に大きな増潤効果を示すので、0.1%以下の濃度で少し添加量を変えてその効果を調べてみた。

* 東京大学理工学研究所 (現在航空研究所, 東京都目黒区駒場町), *Inst. Sci. & Tech., Univ. of Tokyo*

** 同上 (現在協同油脂株式会社辻堂工場)

*** 中山太陽堂化学研究所 (大阪市浪速区水崎町)