O/W エマルション中の油相結晶化における ショ糖脂肪酸エステル添加効果の DSC 測定

葛城 俊哉^{*1}・金子 直樹^{*2}・佐藤 清隆^{*2}

^{*1} 三菱化学株式会社横浜総合研究所 (〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田 1000)

^{*2} 広島大学生物生産学部 (〒739-8528 広島県東広島市鏡山 1-4-4)

DSC Study of Effects of Addition of Sucrose Fatty Acid Esters on Oil Phase Crystallization of Oil in Water Emulsion

Toshiya KATSURAGI^{*1}, Naoki KANEKO^{*2} and Kiyotaka SATO^{*2}

^{*1} Yokohama Research Center, Mitsubishi Chemical Corporation
(1000 Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken 227-8502)

^{*2} Faculty of Applied Biological Science, Hiroshima University
(1-4-4 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima-ken 739-8528)

Abstract : Differential scanning calorimetry (DSC) was conducted to clarify the crystallization behavior of n-hexadecane dispersed in oil-in-water emulsions (n-hexadecane : water = 20 : 80). Tween 20 was used for emulsification and four sucrose fatty acid esters ; sucrose laurate (L-195), sucrose palmitate (P-170), sucrose stearate (S-170) and sucrose oleate (O-170) were added to n-hexadecane. Crystallization temperature (T_c) of n-hexadecane in the emulsion system was 3.4°C and the melting temperature (T_m) was 17.4°C. T_c and T_m were 16.9°C and 18.5°C for bulk n-hexadecane, respectively. P-170 and S-170 addition resulted in considerable increase in T_c of n-hexadecane/water emulsions but L-195 had only slight effect. O-170, possessing oleic acid moieties as its hydrophobic portion had no effect on T_c of n-hexadecane/water emulsions. In bulk liquid, none of the sucrose esters showed any effect on T_c or T_m of n-hexadecane.

With the addition of P-170 and S-170, small endothermic peaks appeared at 3.6°C and 4.1°C (on heating) and exothermic peaks at -3.2 and -3.0°C (on cooling) appeared in addition to the crystallization and melting peaks of n-hexadecane. These peaks corresponded to phase transitions of molecular aggregates formed emulsion interfaces. The mechanisms for acceleration of crystallization of n-hexadecane and molecular aggregate formation are discussed with consideration to interface adsorption and mesophase formation due to sucrose fatty acid ester addition in n-hexadecane.

Key words : DSC, n-hexadecane, sucrose fatty acid ester, emulsion, crystallization

1 緒 言

水中油型 (oil-in-water = O/W) エマルションの形成や安定性の機構に関する研究は、従来より液状油を用いて行われてきた。しかし、実際の食品や化粧品における O/W エマルションは、乳製品を始めとして、分散媒である油相の融点以下で使用される例も多く、それらの多

くのケースで油相の結晶化という問題がエマルションの機能や安定性の上で重要な問題となっている。例えば、ホイップクリームはエマルション由来の固体脂によって凝集した油滴によって、気泡が安定化される¹⁾。また、乳化・殺菌工程後の冷却速度や冷却後の温度管理は、粘度や粒径を始めとしたエマルションの物性や安定性に大きな影響を与えるが、これは油相の結晶化現象が大きく関与していると考えられる²⁾。その原因として、エマルション中の油脂結晶が粗大化すると界面を破り、凝集の

連絡者：葛城俊哉

要因となることが指摘されている^{3),4)}。このように、O/W エマルション中の油相の結晶化は実用的にも重要であるが、その基礎的な知見は極めて乏しい。したがって、O/W エマルション中の油相の結晶化のメカニズムを明らかにすることは極めて重要である⁵⁾。

Walstra らによれば、ミルク中の乳脂は大きな過冷却を起こし、特に粒径が小さいほど顕著である⁶⁾。また、最近では超音波測定によって、エマルションにおける油相の結晶化挙動を、非破壊で「その場観察」的に評価する方法が開発されている。Povey らは、それを用いて油滴の結晶化温度を測定し、油相の結晶化の際には大きな過冷却が生じることから、エマルション内の油相の結晶化は、均一核形成によるものであることを考察している⁷⁻¹⁰⁾。また著者らも同様の手法を用いて、パーム油エマルション中で大きな過冷却が起こることを報告している¹¹⁾。さらに、Tween 20/n-ヘキサデカン/水よりなる O/W エマルションにおける、親油性のショ糖パルミチン酸エステルの添加が、n-ヘキサデカンの結晶化に及ぼす影響を、超音波音速法によって詳細に検討した¹²⁾。その結果、ショ糖パルミチン酸エステルがエマルション中の n-ヘキサデカンの結晶核形成を促進し、その一方で結晶成長そのものは抑制することが確認された¹²⁾。本研究では、示差走査熱分析 (DSC) によって、n-ヘキサデカンの O/W エマルション中の結晶化挙動と、それに対する 4 種類のショ糖脂肪酸エステルの添加効果を観察し、超音波音速測定による結果と比較検討した。

2 実 験

2.1 試料

n-ヘキサデカンは Sigma 社から、純度 99.9% 以上のものを購入した。また、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートとしては Sigma 社の Tween 20 を使用した。また親油性のショ糖脂肪酸エステル (SE) としては、三菱化学フーズ (株) 社のリョートーシュガーエステル L-195 (ラウリン酸エステル)、同 P-170 (パルミチン酸エステル)、同 S-170 (ステアリン酸エステル)、および同 O-170 (オレイン酸エステル) を用いた。いずれも平均エステル化度は 5.5 であった。

2.2 エマルションの調製

エマルションの調製は、n-ヘキサデカン：水 (蒸留水) = 20:80 (体積比) に、Tween 20 を全重量の 2% となるように加えて行った。Tween 20 は、油相と混合する前に、水相に分散して使用した。また、SE は水相と混合する前に、60°C に加熱して溶融した n-ヘキサデカンに、油相に対して 0~1.0 wt% となるように分散させた。まず、60°C にて、水相に対して油相を徐々に混合しながら、TK ホモミキサー Mark II (特殊機化工業 (株)) を用いて 4000 rpm、5 分間の予備乳化を行った。その後、

60°C に加温したマイクロフルイダイザー (MCP-110, Ma.Haskel Inc. 社製) を用いて、8.5 kg/cm² にて 4 回均質化を行って、平均粒径が 0.8±0.1 μm となるようにエマルションを調製した。

2.3 示差走査熱量 (DSC) 測定

調製したエマルション、n-ヘキサデカン、および SE の DSC 測定は、DSC-8230 および DSC-8240 (いずれも理学電気 (株) 社製) を用いて行った。基準試料としては Al₂O₃ を用い、アルミニウム密封セルを用いて測定を行った。昇温および冷却は、いずれも 2°C/min の速度で行った。

2.4 粒径測定

エマルションの粒径は、(株) 島津製作所社製の粒度分布測定装置 SALD-2000 A、および 2000 J を用いて測定した。

3 結 果

バルク状態の n-ヘキサデカンの結晶化温度 (T_c) は 16.9°C、融点 (T_m) は 18.5°C となり、過冷却度 (ΔT = T_m - T_c) は 1.6°C であった (Table 1)。

しかし、エマルションでは、T_m が 17.4°C であるのに対して、T_c は 3.4°C となり、ΔT は 14°C と大きくなった (Fig. 1)。

この結果は、エマルション状態の n-ヘキサデカンの超音波測定の結果と一致した¹²⁾。

SE の添加は、バルク状態では、±0.2°C の測定誤差を考慮すると、融解・結晶化のいずれにおいても大きな影響を及ぼさなかった (Table 1)。一方、エマルションでは、Fig. 2 に示すように、SE が無添加の場合には単一であった T_c と T_m のピークが、P-170 の添加によって複数出現し、さらに T_c の上昇が観察された。また、冷却過程におけるピークの挙動は複雑であり、P-170 の濃度によって、異なる数・温度のピークが観察された (Fig. 2a)。

すなわち P-170 の添加濃度が 0~0.2% の範囲では、まず 7°C のピークが増加した。続いて、0.2~0.4% では、9°C のピークが増大し、7°C のピークは縮小した。さらに、0.4~1.0% の添加濃度では、9.5°C のピークおよ

Table 1 Crystallization (T_c) and Melting (T_m) Temperature of Bulk n-hexadecane with Various Sucrose Esters Measured by DSC (°C).

sucrose ester	conc.	T _c	T _m
none	0	16.9	18.5
L-195	1.0%	16.7	18.5
P-170	1.0%	16.3	18.3
S-170	1.0%	16.2	18.4
O-170	1.0%	16.7	18.3

Fig. 1 DSC Thermopectaks of n-hexadecane in Bulk and Emulsion State.

び 10°C 以上の温度域に出現する多数のピークの増大が見られ、9°C のピークは次第に縮小した。一方、昇温過程においては (Fig. 2b)、0.2% 以上の P-170 添加濃度

で、無添加と同じ 18°C 付近の T_m のピーク (以下 T_1) に加えて、16°C 付近 (以下 T_2) と 3.4°C の小さなピーク (以下 T_3) の 2 本が新たに観察された。 T_3 に対応すると思われるピークは、冷却過程においても、P-170 を 0.2% 以上添加した系で -3.2°C に観察された。昇温過程におけるこれらの T_1 , T_2 , および T_3 のピークのエンタルピー値 (ΔH) を、Fig. 3 に示した。

T_2 と T_3 (Fig. 3a) は、P-170 濃度が 0.2% 以上で観察され、その吸熱量 (ΔH) は、いずれのピークも P-170 の添加濃度が 0.4% まで増大し、それ以上の濃度では変化は緩やかとなった。 T_1 と T_2 の ΔH の合計は、P-170 濃度が 0.6% までほぼ一定で、それ以上の濃度で減少したが、 T_2 の大小に関わらずほぼ一定の値を示した (Fig. 3b)。これより、 T_2 は n-ヘキサデカン結晶の融解に伴うピークであることが確認された。一方、 T_3 については、SE の添加濃度により変化が見られなかった。このことは、このピークに対する n-ヘキサデカンの関与が小さいことを推測させる。また、P-170 を添加しない場合は、 T_3 は観察されないことから、Tween 20 や水の相転移のピークでないことも明らかである。さらに、P-170 の T_c/T_m は約 52°C (Table 2) であり、P-170 単独の相転移としては、 T_3 の出現する温度は低すぎる。

Fig. 4 は S-170 を添加した、n-ヘキサデカンの O/W エマルションの DSC 曲線である。この場合も P-170 を

Fig. 2 DSC Cooling (a) and Heating (b) Thermopectaks of n-hexadecane/Water Emulsions with the Addition of P-170.

Fig. 3 Variations in Enthalpy (ΔH) of Endothermic Peaks of n-hexadecane/Water Emulsions with the Additives of P-170 in Heating Process; (a) T_2 and T_3 peaks, and (b) total amount of T_1 and T_2 peaks.

Table 2 Crystallization (T_c) and Melting (T_m) Temperature of Sucrose Esters Measured by DSC ($^{\circ}\text{C}$).

sucrose ester	T_c	T_m
L-195	17.9	10.7
P-170	52.6	52.1
S-170	58.2	56.2
O-170	n.d.	n.d.

n.d. : not detected.

添加した場合と同様に、S-170の添加によって、エマルジョン中のn-ヘキサデカン T_c のピークは、複数観察されるようになり、さらに添加濃度の上昇に伴って上昇する傾向を示した。しかし、S-170はP-170よりも低濃度で T_c を上昇させる効果が見られた。すなわち、0~0.1%の濃度域では、5.5 $^{\circ}\text{C}$ のピークが大きくなり、0.1~0.4%の濃度域では、7.5 $^{\circ}\text{C}$ のピークが増大し、さらに0.4%以上の添加濃度では、8 $^{\circ}\text{C}$ のピークと、10 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度域の多数のピークが増大が見られた (Fig. 4a)。

また、昇温過程でも、P-170添加時 (Fig. 2b) と同様に、S-170の添加によって、2本のピークが新たに観察され (Fig. 4b)，それが出現する最小添加濃度は、P-170を添加した場合が0.2%であったのに対して、S-170では0.1%であった。これらの昇温過程における

Fig. 4 DSC Cooling (a) and Heating (b) Thermo peaks of n-hexadecane/Water Emulsions with the Addition of S-170.

3つの吸熱ピークを、P-170のとき同様に T_1 、 T_2 、 T_3 と定義して、各ピークの吸熱量(ΔH)をS-170の添加濃度に対してプロットしたものをFig. 5に示す。上述したように、 T_2 および T_3 のピークは、S-170添加濃度が0.1%で出現し、その吸熱量は、S-170の添加濃度の上昇に伴って増大した。しかし、S-170の添加濃度が0.4%に達すると、 T_2 と T_3 の吸熱量の大きな増大は見られなかった (Fig. 5a)。

T_1 、 T_2 、 T_3 に現れた転移挙動を、P-170とS-170と比較すると、 T_1 および T_2 は、両方の場合でほぼ同じ温度に出現した。また、 T_1 と T_2 の吸熱量の合計は (Fig. 5b)、多少の変動はあるが、 T_2 の大小に関わらずほぼ一定の値を示した。これは、 T_1 と T_2 が、 n -ヘキサデカン結晶の融解に対応するピークであることを示すものである。しかし、S-170を添加した場合には、 T_3 は、冷却過程で -3.0°C (Fig. 4a)、昇温過程で 4.1°C (Fig. 4b)に現れ、P-170より高温側に観察された。これはP-170とS-170の T_c/T_m の違い (Table 2)を反映している可能性があり、 T_3 ピークに対するSEの関与を示唆しているものと思われる。すなわち、 T_3 は、SEを構成成分の一部とする何らかの構造体の転移のピークである可能

性が高い。

Fig. 6はL-195を添加したときのエマルジョンのDSC曲線であるが、1.0%添加で T_c ピークがブロードになったが、P-170やS-170を添加した場合のような、大きな T_c の上昇はみられなかった。また、 5°C 以下では吸熱、発熱いずれのピークも観察されなかった。

また、ここには示さないが、O-170を添加した場合は、1.0%までの濃度域では、昇温・降温のDSC曲線において、無添加の場合との違いは観察されなかった。

4 考 察

4.1 ショ糖脂肪酸エステル添加による会合体形成と鑄型効果の可能性

SEを添加した n -ヘキサデカンを乳化して得られたエマルジョンのDSC測定において、昇温過程で $3\sim 4^\circ\text{C}$ 、冷却過程で -3°C 付近の温度域に観察されたDSCの吸熱・発熱ピークが観察された。このピークは、 n -ヘキサデカンの T_c を上昇させる効果を持つS-170およびP-170を添加した場合に検出された。このDSCピークは、乳化系を構成する、水、 n -ヘキサデカン、Tween 20、SEのそれぞれの固有の相転移とは異なる温度に現れる。したがって、このピークは、SEを含む何らかの構

Fig. 5 Variations in Enthalpy (ΔH) of Endothermic Peaks of n -hexadecane/Water Emulsions with the Additives of S-170 in Heating Process; (a) T_2 and T_3 peaks, and (b) total amount of T_1 and T_2 peaks.

Fig. 6 DSC Heating Thermopeaks of n -hexadecane Emulsions with the Additive of L-195.

造体の転移に対応している可能性が高い。なぜならば、このピークは、SEの添加で引き起こされることが、その出現温度がSEの T_c/T_m の影響を受けていると考えられるためである。本実験で得られた結果から、 T_3 のピークは、界面で形成される Tween 20 と SE からなる会合体 (aggregate) の熱的転移に対応するもの (以下、この温度を T_{ag} と定義する) である可能性が高いと思われる。

この T_{ag} の吸熱量は SE 添加濃度に依存して増大するが、P-170、S-170 のいずれを添加した場合も、添加濃度 0.4% まで漸増し、それ以上の濃度では変化が小さくなった (Fig. 3a, Fig. 5a)。 T_{ag} の ΔH が一定になるのは、界面における会合体の量が飽和するためと考えられる。また、 T_{ag} が出現する最小の添加濃度は、P-170 を添加した場合では、0.2% であり、S-170 では添加濃度 0.1% であった。これは、S-170 の疎水基であるステアリン酸が、P-170 の疎水基であるパルミチン酸よりも、炭素数が 2 つ多いために、S-170 の方が P-170 よりも疎水基が大きく、Tween 20 と会合体を形成するのに必要な濃度が低下したためと考えることができる。

注目されることは、この T_{ag} ピークの吸熱量は、昇温過程で観察された、 T_2 として定義したピークの吸熱量と、SE に対する濃度依存性が類似していたことである (Fig. 3a, Fig. 5a)。 T_2 が n-ヘキサデカンの結晶の融解に伴うピークであることは、 $T_1 \cdot T_2$ ピークの吸熱量の合計が、 T_2 の吸熱量の大小に関わらず、大きな違いがない (Fig. 3b, Fig. 5b) ことから推定される。したがって、 T_3 ピークが Tween 20/SE の会合体の熱転移によると考えた場合、 T_2 はこの会合体を鋳型として形成される、n-ヘキサデカンの結晶の融解ピークであると考えられる。この結晶は、本来の T_m よりも低い温度で融解が起きることから、パルクの n-ヘキサデカンと異なる結晶の性質を有していると思われる。 T_c の上昇効果に乏しい L-195 および O-170 を添加したエマルションでは、 T_3 のピークは検出されなかったが、同時に、 T_2 ピークも検出されなかった。このことは T_{ag} のピークと T_2 ピークの発生の原因が共通していることを裏付けている。

4.2 ショ糖脂肪酸エステルエマルションの油相に対する添加効果

著者らは超音波測定を用いて、エマルション中の n-ヘキサデカンの T_c が、P-170 の添加によって上昇したことを報告しているが¹²⁾ (Fig. 7a)、このことは DSC 測定によって裏付けられた。この T_c 上昇効果は、n-ヘキサデカンの結晶成長速度が P-170 の添加により抑制されていることから、核形成速度が上昇したためと考えられる¹²⁾。

すなわち、Tween 20 のみで乳化された n-ヘキサデカンは均一核形成により結晶化するため、著しい過冷却を

Fig. 7 (a) Ultrasonic Velocity Values (V) of n-hexadecane/Water Emulsions of Pure and P-170 Added Systems, and (b) Increase in Crystallization Temperature (T_c) Defined in (a) with Increasing P-170 Concentration.

起こすが、そこに SE を添加することで、不均一核形成が生じ、 T_c の上昇が起きる。超音波測定によって得られたエマルション中の n-ヘキサデカンの T_c は、SE の添加濃度に対して、(1) 添加濃度がごく低いときには急激に上昇し、(2) それ以上の添加濃度では、ほぼ一定となり、(3) さらに添加濃度を上げると再び急激に上昇する、という 3 段階の変化を示した¹²⁾ (Fig. 7b)。本実験の DSC 測定によっても、その傾向は確認された。SE の添加によって、 T_c が上昇する 3 つの段階におけるエマルションの DSC 曲線を超音波測定の結果と比較検討し、SE の添加がエマルション中の n-ヘキサデカンの T_c に及ぼす影響について、Fig. 8 のモデルを用いて次のように考察した。

P-170 を添加した場合、0.2% 以下の添加濃度では、冷却時の DSC 曲線において 7°C に発熱ピークが新たに検出される (Fig. 2a)。この添加濃度範囲では、超音波測定では T_c の急激な上昇が観察される (Fig. 7b)。これは、SE が低濃度のときには、界面に単分子もしくはオリゴマーとして吸着し、不均一核形成によって n-ヘキサデカンの結晶化を促進したためと考えられる。この濃度域では、昇温過程において融解ピークは一つしか検

Fig. 8 Models of Nucleation and Crystal Growth of n-hexadecane in the O/W Emulsions at Various Concentration of SE (P-170).

出されないで、n-ヘキサデカン、バルクと同じ結晶状態で結晶化すると考えられる (Fig. 8b)。一方、0.2%以上の添加濃度では、昇温過程および冷却過程の双方において、DSC 曲線に T_{ag} のピークが出現し、昇温過程では、 T_2 ピークが新たに出現する。この領域では、SE が界面で Tween 20 と会合体を形成しはじめ、それを鋳型として n-ヘキサデカンの結晶化が、促進されるものと思われる。この段階の冷却過程の DSC 曲線では、 9°C に発熱ピークが出現する (Fig. 2a)。これは、会合体を鋳型として核形成された、n-ヘキサデカンの結晶化に対応するものと推測される (Fig. 8c)。また、 T_{ag} 付近で超音波測定においても急激な音速の上昇が見られ、これは会合体の固化に対応したものと思われる (Fig. 7a)。

ここまでの2段階における SE の添加効果は、界面における n-ヘキサデカンの結晶核形成の促進と考えられる。McClements らも、異なる脂肪酸を疎水基とするポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルを用いて乳化したエマルション中の n-ヘキサデカンの結晶化を、DSC を用いて検討し、界面の界面活性剤分子が、油相の結晶核形成を促進する可能性を報告している¹³⁾。

さらに P-170 の濃度が上昇し、0.4% になると、 T_{ag} の ΔH はほぼ一定となる (Fig. 3a)。これは、P-170 と Tween 20 よりなる会合体が、界面において飽和することを示すと思われる。これより P-170 の添加量が上昇

すると、P-170 は界面だけでなく、油相中へも分散し始める。SE は油に対して単分子分散しにくい^{14), 15)}、この場合は逆ミセルとして分散すると思われる。P-170 や S-170 の T_c は、n-ヘキサデカンに対して非常に高いので (Table 2)、この逆ミセルは冷却に伴ってエマルションの油相中で容易に固相転移を起こすと考えられる。固相転移を起こした P-170 の逆ミセルは、不均一核形成によって n-ヘキサデカンの結晶核形成を促進させるために、n-ヘキサデカンの T_c は、さらに上昇する (Fig. 8d)。したがって、超音波測定では、いったん 10°C に収束した T_c が再び上昇を示す (Fig. 7b)。DSC 曲線においても、P-170 を添加した場合、0.4% 以上の濃度域で 10°C 以上に複数のピークが出現し、添加量の増加に伴って、そのピーク値が顕著に増大している (Fig. 2a)。これらのピークは、P-170 の逆ミセルによって促進された、n-ヘキサデカンの結晶化に対応していると思われる。この領域では、 T_2 ピークの大きな増加は見られないため (Fig. 3a)、第1段階と同様にバルクと同じ結晶状態に結晶が生じていると考えられる。

ところで、逆ミセルは油相内部から結晶化を促進するので、バルク系でも結晶化の促進が観察されるはずであるが、バルクの n-ヘキサデカンでは、SE による T_c 上昇効果は観察されなかった (Table 1)。これは、バルクの n-ヘキサデカンでは、 T_c と T_m に大きな違いがなく、過冷却の度合いが少なかったためと考えられる。しかし、

大きな過冷却を起こす油脂では、バルク系でも T_c の高い P-170 や S-170 のような SE が T_c を上昇させ、L-195 や O-170 では効果が見られなかったことが Yuki らによって報告されている¹⁶⁾。これは、P-170 や S-170 が、油水界面のみならず、油相内部から油の結晶化を促進する性質があることを裏付けている。このことは、この第3段階における n-ヘキサデカンの結晶状態が、バルクと同じであることから推測される。

5 総 括

n-ヘキサデカンに対する4種類の親油性のショ糖脂肪酸エステル (SE) の添加濃度を 0.01 から 1.0% wt% まで変えた DSC の実験により、n-ヘキサデカンに対して、P-170 および S-170 はバルク系では T_c に大きな影響を与えず、エマルション系でのみ大きな T_c 上昇効果をもたらすことが判明した。これはエマルションの超音波測定で観察された結果と一致している¹²⁾。しかしながら、P-170 と S-170 の添加が、n-ヘキサデカンの固化・融解現象を複雑化し、その結果として n-ヘキサデカンの核形成が促進されることが、DSC によって初めて明らかになった。

エマルション中の n-ヘキサデカン結晶化に及ぼす SE の効果は、ごく低濃度での界面における結晶核形成、それに引き続く SE と親水性界面活性剤 (Tween 20) の複合体を鑄型とした異なる結晶形の結晶形成、さらに界面の会合体が飽和した後の、SE の逆ミセルによる油相中の油相内部からの核形成の3段階に分けられると考えられる。しかし、SE と Tween 20 による会合体の形成を明確に示すデータは、現時点では得られておらず、今後の検討課題となっている。これらのことを更に詳細に検討するためには、n-ヘキサデカン、Tween 20, SE, および水からなる系における相挙動の解析検討、強力 X 線源等を用いたエマルション中の油相結晶化の X 線回折実験などが必要と思われる。

(受付: 1999 年 9 月 8 日, 受理: 1999 年 12 月 3 日)

文 献

- 1) 日高 徹, “食品用乳化剤 第2版” 幸書房 (1991) p.127.
- 2) 野田正幸, 山本晴敬, 日本食品工業学会誌, 4, 327 (1994).
- 3) V. Boekel, P. Walstra, *Colloids Surf.*, 3, 109 (1981).
- 4) K. Boode, C. Bisperink, P. Walstra, *Colloids Surf.*, 61, 55 (1991).
- 5) 佐藤清隆, 上野 聡, 矢野淳子, 日本油化学会誌, 47, 1099 (1998).
- 6) P. Walstra, T. Van Vliet, W. Kloek, “*Advanced Dairy Chemistry Vol. 2, Lipids, Second Edition*”, ed., P.F. Fox, Chapman & Hall, London (1995) p. 179.
- 7) E. Dickinson, D.J. McClements, M.J.W. Povey, *J. Coll. Interface Sci.*, 142, 103 (1991).
- 8) J. Coupland, E. Dickinson, D.J. McClements, M. Povey, C.R. Mimmerand, “*Food Colloids and Polymers, Stability and Mechanical Properties*” ed., E. Dickinson, P. Walstra, Roy. Soc. Chem., Cambridge (1993) p. 243.
- 9) D.J. McClements, E. Dickinson, S.R. Dungan, J.E. Kinsella, J.G. Ma, M.W. Povey, *J. Coll. Interface Sci.*, 160, 293 (1993).
- 10) D.J. McClements, S.R. Dungan, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 71, 1385 (1994).
- 11) 甫立善明, 上野 聡, 矢野淳子, 吉本則之, 葛城俊哉, 佐藤清隆, 日本油化学会誌, 45, 1333 (1996).
- 12) N. Kaneko, T. Horie, S. Ueno, J. Yano, T. Katsuragi, K. Sato, *J. Crystal Growth*, 197, 263 (1991).
- 13) D.J. McClements, S.R. Dungan, J.B. German, C. Simmoneau, J.E. Kinsella, *J. Food Sci.*, 58, 1148 (1993).
- 14) M.A. Pes, K. Aramaki, N. Nakamura, H. Kunieda, *J. Coll. Interface Sci.*, 178, 666 (1996).
- 15) 國枝博信, 中村尚代, フレグナンスジャーナル, 4, 32 (1995).
- 16) A. Yuki, K. Matsuda, A. Nishimura, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 39, 236 (1990).

[報文] O/W エマルション中の油相結晶化における ショ糖脂肪酸エステル添加効果の DSC 測定

葛城 俊哉^{*1}・金子 直樹^{*2}・佐藤 清隆^{*2}

*1 三菱化学株式会社横浜総合研究所 (〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田 1000)

*2 広島大学生物生産学部 (〒739-8528 広島県東広島市鏡山 1-4-4)

示差走査熱分析 (DSC) により、水中油型 (O/W) エマルション (油:水=20:80) 中に乳化分散させた *n*-ヘキサデカンの結晶化挙動を検討した。乳化には Tween20 を使用し、*n*-ヘキサデカンには、4 種類の親油性のショ糖脂肪酸エステル: ショ糖ラウリン酸エステル (L-195), ショ糖パルミチン酸エステル (P-170), ショ糖ステアリン酸エステル (S-170), およびショ糖オレイン酸エステル (O-170) を添加した。バルクの *n*-ヘキサデカンの結晶化温度 (T_c) および融解温度 (T_m) が、それぞれ 16.9℃と 18.5℃であったのに対しエマルション中では、 T_c は 3.4℃, T_m は 17.4℃であった。P-170 と S-170 の添加 O/W エマルション中の *n*-ヘキサデカンの T_c を大幅に上昇させたが、L-195 の効果はわずかであった。オレイン酸が疎水基である O-170 は、O/W エマルション中の *n*-ヘキサデカンの T_c に影響を及ぼさなかった。しかし、これら 4 種類のショ糖脂肪酸エステルは、バルクの *n*-ヘキサデカンの T_c と T_m には影響を及ぼさなかった。

O/W エマルションにおいて、P-170 および S-170 を添加した場合には、DSC に加熱過程では、それぞれ 3.6℃ および 4.1℃ に吸熱ピークが、また冷却過程では、それぞれ -3.2℃ と -3.0℃ に発熱ピークが、*n*-ヘキサデカンの結晶化または融解のピークに加えて観察された。これらのピークは、エマルション界面で形成される分子会合体の相転移に対応していた。*n*-ヘキサデカンの結晶核形成促進および分子会合体形成のメカニズムを、ショ糖脂肪酸エステルを *n*-ヘキサデカンへ添加したことによって起きる O/W エマルション界面への吸着と、分子会合体の形成を考慮して考察した。

(連絡者: 葛城俊哉) Vol.49, No.3, 255 (2000)

[ノート] Amount of *n*-3 Fatty Acid in Freshwater Fish Found in Northeast Thailand

Siriporn LAWAN^{*1}, Winai DALAN^{*2}, Suwana PUNYACHEWIN^{*3}
and Thawatwong LAWAN^{*4}

*1 Department of Food Technology and Nutrition, Faculty of Technology, Mahasarakham University
(Mahasarakham Province, 44000, Thailand)

*2 Fat and Oil Research Center, Faculty of Allied Health Science, Chulalongkorn University

*3 Department of Research Center, Faculty of Public Health, Mahidol University

*4 Computer Center, Mahasarakham University

タイ北部で多く採れる淡水魚の *n*-3 脂肪酸含量を調査した。15 種類の淡水魚に対してガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、学名 *Channa striata* (通称名 Striped Snake-Head Fish) が EPA 及び DHA の最も良い供給源であり、13.11% の EPA 及び 10.49% の DHA を含んでいた。1 日あたり *Channa striata* 185.7g を採取すれば、米国食品栄養委員会 (Food and Nutrition Board of National Research Council) の *n*-3 脂肪酸推奨量 (1g/日) に相当した。*Channa striata* は *n*-3 脂肪酸含量が高いので、この淡水魚は健康食品としての可能性が存在する。

(連絡者: Siriporn LAWAN) Vol.49, No.3, 263 (2000)