食品の状態と物性を追う

——食品化学におけるエマルジョン研究の一断面

松本幸雄*

水と油とがまざり合い、白く濁った何の変哲もないエマルジョン。だが、そこには食品のような非平衡系の状態と物性との関係を探る糸口がかくされているようである。多成分系の複雑な状態を研究するためのモデルを演じるエマルジョンの研究も、O/W 型のような二相系から W/O/W 型のような多相系へと展開を見せつつある。

今からちょうど 60 年前の *Journal of Physical Chemistry* に、“Studies in Emulsions” と題する論文⁽¹⁾ が掲載されている。著者は Seifriz という生化学者であるが、彼はその頃、当時のカイザー・ウィルヘルム研究所の Freundlich のところで、コロイド化学の勉強をしていたらしい。上記の論文には、「エマルジョンが転相する過程で分散粒子内部に分散媒成分が分散した多相状態が現われる場合がある」と指摘している部分があるが、実はこの状態が本稿でとり上げようとする主題である。なお、エマルジョンの転相とは、いくつかの原因で O/W 型から W/O 型へ、あるいはその逆のコースでエマルジョンの型が突然変化する現象をいう。クリームがチャージングによってバターに品質を変えるのも、一種の転相である。

エマルジョン研究の目的

多相エマルジョン状態の発見から 40 年を経た 1965 年、Herbert⁽²⁾ は免疫反応の研究において被検体に抗原を投与する際の剤形に、多相エマルジョンが有用であることを示唆した。続いて 1968 年、Engel ら⁽³⁾ は糖尿病の治療のために投与されるインシュリンを W/O/W 型多相エマルジョン（油膜に包まれた水粒子が水中に分散した状態）の内水相に保持させ、これを実験動物に経口投与して血中糖濃度の変化を調べたところ、表 1 に示すような結果を得た。この結果は、投与されたインシュリンの何割かは胃中の分解酵素の作用を受けず、腸管から吸収されたことを意味する。これを契機に、Seifriz の発見は実際的应用の場に登場させられることになる。

W/O/W 型エマルジョンはマイクロカプセルやリポソームと同等の小胞体分散系であり、通常の乳化操作で容易かつ安価に調製し得る可能性が注目されたのであろう、主に医薬品製剤学分野と化学工学の液膜分離操作において実用化への試みがなされたが^(4,5)、いくつかの報文や特許を除いて、多相エマルジョンが“物”として大々的に実用的評価を受けたという話は筆者の耳には未だ伝わっていない。エマルジョンは水と油とがまざり合った非平衡系であり、それぞれの用途に合わせながら安定な状態をつくるのが恐ろしく困難であるのがその理由であろう。通常のエマルジョンであれ、多相系であれ、組成や外的諸条件を一定にしても、乳化操作の結果生成するエマルジョン状態を決める因子は複雑多岐であり、また詳細な考察⁽⁶⁾をもってしても、エマルジョンは早晚相分離する運命にある状態であるとの結論しか得られない。

むしろ筆者の興味は、生化学者 Seifriz が一時期にせよ、なぜコロイド化学を学びエマルジョン状態を研究の対象にしたのか、という点にある。もはやその真意を質す術もないが、複雑な生体系の“状態”をエマルジョン状態を通して理解しようとする意図があったのではない

表 1 インシュリンの経口投与による血中のブドウ糖量の変化と剤形との関係⁽³⁾

剤形	血中のブドウ糖量			
	ラット		トビネズミ	
	投与前	投与60分後	投与前	投与60分後
W/O/W 型 エマルシヨ	83±2mg%	35±3%減	89±3mg%	57±6%減
水 溶 液	76±5mg%	4±6%減	88±8mg%	4±8%減
コントロール*	82±2mg%	6±5%減	76±3mg%	2±9%増

* Sachio MATSUMOTO, 大阪府立大学農学部

* インシュリンを含まない W/O/W 型エマルシヨ

か、というのが筆者の臆測である。生体の多様な機能も、いずれは成分の状態との関連において総合的に理解されなければならない。実は 30 年間の研究生活の中で、筆者も“物”よりは“状態”を研究の対象にしなければならない状況に立たされたことが何度もある。この種の経験から、“物”であるところの食品に対する筆者の最大関心事はその“状態”にある。素材を含めて食品の大部分は種々の水溶性および脂溶性各成分からなる非平衡系であり、しかも感覚的に評価される食べ物の味は、成分の分散状態によって微妙に現われる物性に負うところが大きい⁽⁷⁾。また、調理の難しさは、食文化を背景に一定規範の非平衡状態をつくることにあるとも解釈されよう。したがって、筆者も食品の状態を非平衡系の典型であるエマルション状態を通して理解しようとしている一人であり⁽⁸⁾、本稿の主題である多相エマルションも、このような経緯の中でめぐり合ったエマルション状態の一つである⁽⁹⁾。

エマルション状態の概念

非平衡系モデルとしてのエマルションに内包されるものは何か、という重要な質問にまず答えねばならない。

通常のエマルションは水中に油が分散した O/W 型とその逆の W/O 型があるが、いずれも水と油とが接する界面の面積は大きい。界面は各液相を構成する分子の分子間力の均衡が崩れた自由エネルギーの高い場所であるから、外力により分散させられた液滴は互いに合一して界面積を小さくしようとする現象が自発する。その過程は、まず分散媒中を熱運動エネルギーで遊泳（並進拡散）する液滴が互いに接近する確率に律せられる。液滴が互いに 200~300 Å の距離まで接近するとファンデルワールス引力によって衝突し、合一にいたる。この引力の根源は分子間に作用する分散力（電気双極子が誘起されて生じる双極子間の相互作用）なる近距離力であるが、この力には加成性が成立するので、ぼう大な数の分子からなるコロイド粒子間にはこれが遠達力として作用する。

界面自由エネルギーを小さくするために自発するもう一つの現象は、界面に対する吸着である。食品のように生体成分からなる系では、界面に積極的に吸着して界面自由エネルギーを低下させる作用をもつ物質（界面活性物質）が多種存在するから⁽¹⁰⁾、液滴の表面はこれらの吸

着膜で覆われることになる。その結果、各液滴表面には吸着イオンとその対イオンからなる拡散電気二重層が形成され*、これが液滴間に静電的斥力をもたらす。

結局、互いに接近した液滴間にはこれら引力と斥力とが同時に作用することになるが、そこでは何が起こるのであろうか？ DLVO 理論⁽¹¹⁾によれば、引力と斥力の総和としてのポテンシャルエネルギーを液滴間距離の関数として計算すればよい。もし、電気二重層の電位が高く斥力が大きければ、液滴間にエネルギー障壁が形成され（引力は一定と考える）、液滴が接近してもたやすく合一することはできない。反応速度論的にいえば、活性化された液滴のみがこの障壁を越えて合一するが、その確率はボルツマン因子により律せられる。したがって、寿命の長いエマルションは、エネルギー障壁を越える確率が低く、合一速度が緩慢な状態にあると理解すべきである。また、このような液滴間の相互作用は、非ニュートン流動のようなエマルションバルクの物性に対し微妙に影響する⁽¹²⁾。

さて、食品素材はすべて生体起源のものであるから、食品の非平衡状態は細胞組織、すなわち膜分散系を通して理解されなければならない部分もあるだろう。膜分散系モデルとして生化学分野で用いられる一枚膜リポソームは、多量の調製が容易ではない材料であり、そのサイズは細胞組織に擬するには小さすぎる。そこで多相エマルションに注目するようになったが、とりわけ筆者らの目的からして、油膜に包まれた水粒子（内水相）が水分散媒（外水相）中に分散した W/O/W 型をその対象とする必然性があった。水の膜に包まれた油が油中に分散したもう一つの O/W/O 型多相エマルションも存在するが、以後 W/O/W 型に限ってその生成条件や分散状態について述べる。

W/O/W 型エマルションの生成⁽¹³⁾

筆者らが検討している W/O/W 型エマルション状態の生成条件には、3 通りある。

その第 1 は、親油性乳化剤を含む油を親水性乳化剤水溶液と混合し、機械的に攪拌するだけの単純な操作においてこの種のエマルションが生成する場合である⁽¹⁴⁾。親

* 非電解質の吸着においても、水の部分解離によって生じるヒドロニウムイオンとヒドロキシイオンとの電気二重層の形成を考えなければならない。

油性乳化剤量が親水性のそれに比して多いとき、特にその生成率は高いが、要するにこの現象は多相エマルションの調製に必ずしも特殊な操作を必要としないことを示唆する。またエマルション系のレオロジー的性質を解析する上で、これまで多相状態の併発に気づけなかったために生じる困難さがあったようである。単純な乳化操作において自然発生した小胞体にとり込まれた分散媒の量を補正することにより、エマルションの粘性挙動の定量的な理解が可能になった例⁽¹⁵⁾が最近ある。

第2は Seifriz⁽¹⁾ が観察したエマルションの転相過程で、W/O/W 型分散が生成する場合である。効率よく通常エマルションを転相させるため、筆者⁽¹⁶⁾ が設定したのは、親油性乳化剤を含む油に親水性乳化剤水溶液を少量ずつ添加しながら緩慢な攪拌を続ける操作で、その初期には例外なく W/O 型エマルションが生成するが、水相添加がある臨界量を越えると系は突如 O/W 型に転相する。このとき、両乳化剤の種類と量比の選択が図1に示すような範囲にあれば、水相添加量の増加とともに図2のような経過をたどりながら W/O 型から W/O/W 型分散を生じ、やがて通常の O/W 型エマルションへとその相状態を変えてゆく。これを多相平衡系の相図に擬するなら、W/O/W 型エマルションは O/W 型と W/O 型

のあたかも中間相の状態と考えることができよう。最近、筆者のグループ⁽¹⁷⁾は、オリーブ油に食品用乳化剤の1つであるテトラグリセリル縮合リシノレート (TGCR) を溶解し、これに乳化剤を一切含まない水相を加えながら攪拌を続けるだけで W/O 型から O/W 型への転相が起こり、その過程で効率よく W/O/W 型分散が生成することを見いだした。図3は、このときの転相に必要な水相添加量と TGCR 濃度との関係に対し、W/O/W 型分散生成率の目安になる単位体積試料中の油膜面積を示したものである。このような系は、成分的に低カロリークリームなどの食品分野に応用するためのベースになり

図2 転相による W/O/W 型分散の生成領域⁽¹⁶⁾

図3 転相による食用基剤としての W/O/W 型分散生成領域^(17,18)

ϕ_{aq} : ブドウ糖水溶液の体積分率, TGCR: テトラグリセリル縮合リシノレート (食用乳化剤)

図1 転相において W/O/W 型分散の生成に必要な親水性乳化剤に対する親油性乳化剤 (Span 80) のモル比⁽¹⁶⁾
Span 80: ソルビタンモノオレート, SDS: ドデシル硫酸ナトリウム, CTABr: セチルトリメチルアンモニウムブロミド, Tween 80: ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート

図 4 二段階乳化における両乳化剤の量比と W/O/W 型分散生成率との関係⁽¹⁹⁾

1: Tween 80 および POE-オレイルエーテル, 2: POE-ラウリルエーテルおよびエステル, 3: Tween®20, 4: POE-ノニルフェニルエーテル (POE; ポリオキシエチレン)

得る⁽¹⁸⁾.

その第3は、筆者ら⁽¹⁹⁾が二段階乳化法と称するところの意図的な W/O/W 型エマルジョン調製法である。すなわち、親油性乳化剤を用いてまず通常の W/O 型エマルジョンを調製し、ついでこれを親水性乳化剤水溶液中に機械的に分散させると、最初の W/O 型系の分散相である水粒子が分散媒である油相に包まれたまま水中に分散する。図4に例を示すように、親油性乳化剤量が親水性のそれに比べて多いときにその生成率は高い。この場合の特徴は内水相と外水相とを成分的に区別できる点にあり、前出の Herbert⁽²⁾ や Engel ら⁽³⁾もこの方法で抗原やインシュリンを内水相に溶解保持させたようである。また筆者ら⁽²⁰⁾は、この方法を応用して一枚膜リソームと同等で大型の脂質小胞体調製法を提案したことがある。

以上を総合すると、W/O/W 型エマルジョンを生成させるための条件として、①乳化に際し親油性乳化剤を比較的多量使用すること、および②乳化剤の親油性部位は使用する温度で融解状態にあること、の2点が挙げられる。すなわち、乳化剤が水相中に多量ミセル溶解することなく油/水界面で緊密な吸着膜をつくり、その吸着膜がフレキシブルであるための条件である⁽¹³⁾。

油膜の薄膜化現象⁽²¹⁾

W/O/W 型エマルジョンを生成させるための操作の如何にかかわらず、生成系の状態はいずれも同じである。

図 5 薄い油膜に包まれた W/O/W 型エマルジョンの内水相の顕微鏡写真 (位相差型使用) 転相 (A) および二段階乳化 (B) により生成した系

図 6 内水相表面の油膜の薄膜化現象^(13,21) 油膜調製後4秒 (A), 7秒 (B) および35秒 (C)。矢印は薄膜化した部分

特に、内水相を覆う油膜は油相量に無関係に W/O/W 型分散生成直後から薄膜化し、どの場合も約 1 分間で定常状態にいたる状況が必ず見られる。その結果、図 5 のように、内水相を包む油膜は少なくとも光を干渉しない厚さのものであり、なお剰余の油相は油膜に局在し、あるいは単純な油滴となって外水相中に分散する。図 6 に示したのは、水中でマイクロシリンジを用いて調製した水粒子表面の油膜の状態を検鏡した結果であるが⁽²¹⁾、油膜形成後 35 秒で膜面の 90% 以上が薄膜化することがわかる。

油膜の薄膜化の過程について、次のようなステップを考えることができる。

- 1) 油膜形成直後から膜の両面に作用する静水圧によって、膜内に排液が起こる。
- 2) 排液によって膜が薄くなるとともに、膜の両面間にファンデルワールス引力が作用するようになり、薄膜化が一層進行する。
- 3) 膜両面の乳化剤吸着層の融解状態にある疎水性部位が互いに接近するとエントロピー的な斥力が作用し、やがてこれがファンデルワールス引力と平衡になる。

このような考え方が妥当であるならば、薄膜化した油膜の厚さは定常状態において 100 Å 程度のものであろう。

薄膜化した油膜の水透過性

W/O/W 型エマルジョンの油膜が水を透過させる現象は、系のレオロジー物性において常識的な説明が不可能な、短時間で起こる著しい変化が観測されることから気づいたものである^(22,23)。

この種のエマルジョンを調製する際、内外両水相にブドウ糖のような低分子の溶質を溶解させておくと、生成系の内外両水相は油膜を介して等張の状態にある。これに純水を加えると外水相の溶質のみが希釈される結果、内外水相間に溶質の濃度勾配が生じる。これが浸透圧の原因になり、外水相の水は油膜を透過して内水相に移動し、内水相はどんどん膨潤する。あるいは、生成系をブドウ糖水溶液のような低分子物質の水溶液で希釈すると、水は逆に内水相から油膜を通して外水相へ移動し、内水相は収縮する。このような現象が W/O/W 型エマルジョンの物性に著しい変化をもたらすのは当然である。

なお、本稿での数式の使用はできるだけ避けたいが、

上述の内水相が膨潤や収縮する速度 dv/dt は、次の関係を用いて表わすことができる。

$$dv/dt = P_0 A (g_2 c_2 - g_1 c_1) \bar{V} \tag{1}$$

ここで P_0 は油膜の水透過係数、 A は油膜面積、 $\bar{V}$ は水の部分分子容積、括弧内は内外水相間の溶質の濃度勾配、 g は各溶質の浸透圧係数である。したがって、設定された条件下で W/O/W 型エマルジョンの各小胞体についてその体積変化を検鏡測定すると、(1) 式の関係から油膜の水透過係数 P_0 を求めることができる⁽²⁴⁾。表 2 は、一連の試料の油膜について得られた P_0 の値の一例であるが、その他の結果も併わせると、油膜の水透過係数 P_0 の値はおおよそ 5×10^{-4} cm/sec 前後になる。ちなみに、この値は脂質黒膜やリポソームなどの脂質二分子膜のそれ ($10^{-3} \sim 10^{-4}$ のオーダー) とほぼ同等である。油膜の水透過機構について、はじめの頃、筆者ら⁽²⁵⁾ は油膜中の親油性乳化剤逆ミセルが水を可溶化して膜内を運搬する型式か、油膜の薄膜化した部分を水が透過する型のいずれかであろうと考えたが、現在は水透過係数の値と前述の油膜薄膜化現象に対する考察とを総合して、むしろ後者をとりたい⁽¹³⁾。しかし、Florence ら⁽²⁶⁾ は自らの実験結果と併せて前者の型式を支持している。

油膜の水透過係数の値が判明すれば、内水相の体積変化を粘度測定で追跡することにより、単位体積試料中の

表 2 W/O/W 型エマルジョン油膜の水透過係数⁽²⁴⁾

油相成分	A^* (10^{-3} cm ²)	dv/dt^{**} (10^{-10} cm ³ sec ⁻¹)	P_0 (10^{-4} cm sec ⁻¹)
n-ヘプタン	5.54	1.29	7.73
	4.78	1.21	8.40
	2.38	0.59	8.27
			平均 8.13
n-デカン	2.83	0.54	6.35
	1.81	0.33	6.01
	1.08	0.20	6.18
			平均 6.18
ケロシン	3.96	0.61	5.10
	2.46	0.39	5.23
	1.96	0.33	5.55
			平均 5.29
流動パラフィン	3.85	0.71	6.13
	3.02	0.43	4.78
	2.29	0.28	4.11
			平均 5.01

* 内水相膨潤初期の油膜面積
 ** 内水相の膨潤初期速度

油膜面積を逆に見積もることができる。すなわち、希薄な W/O/W 型エマルジョンの相対粘度 η_{rel} は、次式で表わせる^(23,27)。

$$\ln \eta_{rel} = a(\phi_w + \phi_o) / [1 - \lambda(\phi_w + \phi_o)] \quad (2)$$

ここに ϕ_w と ϕ_o はそれぞれ内水相と油相の体積分率、 a と λ は定数であり、実験的に $a=2.5$ 、 $\lambda=1.5$ が得られているから、(2)式は次のように書ける。

$$\phi_w = \frac{[(1-1.5\phi_o)\ln \eta_{rel} - 2.5\phi_o]}{(2.5+1.5\ln \eta_{rel})} \quad (3)$$

したがって、試料粘度から内水相体積分率 ϕ_w が計算されるから、純水で希釈した W/O/W 型エマルジョン（内水相に溶質を含む）の粘度変化を精度よく追跡して $d\phi_w/dt$ を求めれば、次の関係から単位体積試料中の油膜面積 $\bar{A}$ の値が評価できる⁽²⁸⁾（(1)式参照）。

$$\bar{A} = \frac{d\phi_w}{dt} / P_0 \bar{V} (g_2 c_2 - g_1 c_1) \quad (4)$$

図 1~3 に示されている油膜面積は、このようにして評価された値である。

W/O/W 型エマルジョンの安定性

エマルジョンは非平衡系であるから、その安定性は前述のように速度論的に評価されなければならない。分散液滴の合一速度が実用上問題にならない程度に緩慢であれば、その系の安定性は良と判断されるのが普通である。一方、W/O/W 型エマルジョンの場合は、その形態的特徴の故に、分散状態の安定性は内水相を覆う油膜の持続性によって評価されるべきであろう。油膜が順次破壊されることにより、W/O/W 型分散を特徴づける内水相は必然的に徐々に消滅するからである。

筆者ら^(28,29)は、油膜の持続性測定法として、前述の内外水相間に浸透圧勾配を与えたときの粘度変化から、単位体積試料中の油膜面積を試料熟成期間中を通してチェックする方法を提案している。すなわち、内外水相が等張になる条件で調製された試料を熟成させ、その期間中定期的にその試料の一部をサンプリングして所定量の純水で希釈し、この希釈による試料粘度の増加を測定することにより内水相体積の増加速度を求め、(4)式から油膜面積を計算する方法である。

さて、この方法による結果の一例⁽¹⁶⁾を、転相法で調製した内外水相にブドウ糖を含む 3 種類の W/O/W 型エマルジョンについて図 7 に示したが、1 カ月の熟成に対

図 7 W/O/W 型エマルジョン油膜の持続性⁽¹⁶⁾

図 8 予想される W/O/W 型エマルジョン油膜周辺の状態模式図

し非イオン性の Tween 80 系試料を除いて油膜面積は変化しない。Tween 80 系の熟成初期にみられる油膜面積の減少は、小胞体の凝集によって生じたものであり、内水相の消滅によるものではないから、どの試料も油膜の持続性はきわめて良好であるといえる。同様の結果は、濃度勾配をつくるため内外水相にブドウ糖や蔗糖を溶解させた他の W/O/W 型エマルジョンについても得られることから、これらの油膜は少なくとも準安定状態

にあると考えられるので、さきの薄膜化現象および水透過性と併せて推定される油膜の構造やその周辺の状態は図8に示すようなものである。

一方、内外水相に中性糖類のかわりに中性塩類、酢酸やクエン酸のような有機酸とそれらの塩などの電解質類を溶解させると生成した油膜が不安定化する事実⁽³⁰⁾を挙げなければならない。確かに、電解質類は界面の電気二重層の厚さとその電位を減少させ、前述の界面間の静電的斥力を低下させて分散系の分散状態を不安定化させることは事実であるが、きわめて薄い油膜の持続性に遠達性の静電気が直接影響する状況は考えにくい。種種の実験の中で、油膜の力学的強度を増すような極性脂質や油膜表面の保護コロイドになるような水溶性高分子の試料に対する添加を試みても、油膜の破壊速度をやや抑制する程度の効果しか認められない⁽²⁹⁾。むしろ、乳化剤の種類の選択および親油性親水性両乳化剤の量比の微妙な調整により、電解質類との共存に耐え得る油膜が生成することが、最近の実験から示唆されている。

*

ここに述べた一連の研究は、食品の状態を一般化して理解するための前提をなすものであると筆者は考えており、これが将来食品研究のごく一端としていささかなりとも役立ち得ることを期待するが、ことさらその重要性を主張するつもりもない。食品研究は、利益追求を至上とする経済合理主義の枠組みからはみ出した部分を含めて多様な視点と価値観を内包する分野であり、人々の食生活に一層精神的な充足をもたらすことを目指して展開される地道な領域である。

ただ、このような研究分野にある一農学徒として、また昭和一桁世代の一人として繰り返し主張したいのは、食べ物は科学的、経済的な認識にかかりにくい性格を有するものであるという点である⁽³¹⁾。お金さえ出せば、ご馳走は食べられる。しかし、質素な膳であっても、母や妻や恋人の心づくしの手料理に心はずませるときの人間としての心情をお金で買うことはできない。生卵や豆腐を投げ合っては笑いころげる人々の姿をブラウン管を通して見るにつけ、あるいは肥満対策や健康食品が市井で論じられる状況に接するにつけ、日本人の精神的飢餓が今深刻な状態にあることを憂慮せざるを得ないのである。

本稿で引用した筆者らの研究に対し、文部省科学研究費およ

び食品科学振興財団からの援助を受けた。ここに記して深く感謝する。

文 献

- 1) W. Seifriz : *J. Phys. Chem.*, **29**, 738 (1925).
- 2) W. J. Herbert : *Lancet*, **2**, 771 (1965).
- 3) R. H. Engel, S. J. Riggi & M. J. Fahrenbach : *Nature*, **219**, 856 (1968).
- 4) S. S. Davis : *Chem. & Indust.*, **30**, 683 (1981).
- 5) A. T. Florence & D. Whitehill : *Intern. J. Pharm.*, **11**, 277 (1982).
- 6) 松本幸雄 : '乳化系の安定性', "食品工学基礎講座", 桐栄良三, 矢野俊正編, 第9巻, 光琳, 執筆中.
- 7) 松本幸雄 : '食品物性研究の構造と方法', "食品の物性 第7集", 山野善正編, 食品資材研究会, 1981, p. 1.
- 8) 松本幸雄 : 農化誌, **57**, 333 (1983).
- 9) 松本幸雄 : 化学と生物, **12**, 670 (1974).
- 10) 真鍋 敬, 奥山典生 : 油化学, **26**, 578 (1977).
- 11) 渡辺 昌 : '界面電気現象とコロイド安定性', "食品の物性 第5集", 松本幸雄編, 食品資材研究会, 1979, p. 135.
- 12) 松本幸雄 : 表面, **20**, 80 (1982).
- 13) S. Matsumoto : 'W/O/W-type multiple emulsions', in "Nonionic Surfactants", ed. by M. J. Schick, Marcel Dekker, New York, in press.
- 14) 牧野 博, 福井 尚, 松本幸雄 : 第3回コロイド・界面化学討論会講演要旨集, 1984, p. 410.
- 15) 上野朝子, 松本幸雄 : 第38回コロイド・界面化学討論会講演要旨集, 1985, p. 418.
- 16) S. Matsumoto : *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 362 (1983).
- 17) S. Matsumoto, Y. Koh & A. Michiura : *J. Disp. Sci. Technol.*, in press.
- 18) 高 裕明, 道浦亜紀, 松本幸雄 : 日本食品工業学会 第32回大会講演要旨集, 1985, p. 47.
- 19) S. Matsumoto, Y. Kita & D. Yonezawa : *J. Colloid Interface Sci.*, **57**, 353 (1976).
- 20) S. Matsumoto, M. Kohda & S. Murata : *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 149 (1977).
- 21) S. Matsumoto : 'Formation and stability of W/O/W emulsions', in "Macro and Microemulsions", ed. by D. O. Shah, ACS Symposium Series, No. 272, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1985, p. 415.
- 22) S. Matsumoto & M. Kohda : 'Rheological properties of W/O/W-type multiple-phase systems', in "Food Texture and Rheology", ed. by P. Sherman, Academic Press, London, 1979, p. 437.
- 23) S. Matsumoto & M. Kohda : *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 13 (1980).
- 24) S. Matsumoto, T. Inoue, M. Kohda & K. Ikura : *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 555 (1980).
- 25) 喜多淑子, 松本幸雄, 米澤大造 : 日化誌, **1978**, No. 1, p. 11.
- 26) A. T. Florence & D. Whitehill : *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 243 (1981).
- 27) Y. Kita, S. Matsumoto & D. Yonezawa : *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 87 (1977).
- 28) S. Matsumoto, T. Inoue, M. Kohda & T. Ohta : *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 564 (1980).
- 29) 松本幸雄, 北山哲史, 高 裕明 : 油化学 (英文), **34**, No. 9 (1985).
- 30) S. Matsumoto & P. Sherman : *J. Texture Stud.*, **12**, 243 (1981).
- 31) 松本幸雄 : 日化コロイド・界面化学部会ニュースレター, **9**, No. 3, 6 (1984).