[*Nippon Nogeikagaku Kaishi* Vol. 53, No. 12, pp. 401~406, 1979]

レシチンで乳化したエマルションの安定性におよぼす水相の pH とイオン強度の影響

金 谷 昭 子

(神戸女子大学家政学部)

昭和 54 年 4 月 16 日 受 理

Effect of the pH and Ionic Strength of Water-phase on the Stability of Lecithin-Oil-Water Emulsion

Akiko KANATANI

Department of Home Science, Kobe Women's College,
Suma-ku, Kobe 645

Emulsions of lecithin-oil-water were prepared at various pH by adding HCl and NaOH. The concentrations of lecithin in oil-phase (kerosin) were 0.2, 2.0 and 20.0% wt/wt.

It was found that the emulsions at large ionic strength in water-phase are unstable. On the other hand, in the range of the low ionic strength value, the emulsions are comparatively stable. The emulsion stability is higher in basic pH range than in acidic pH range. As the concentration of lecithin in oil-phase increases, this tendency becomes more remarkable. At the pH around 11 to 12, soap in water-phase, resulted from saponification of lecithin, is assumed to affect on stability of emulsion, but the stability becomes lower at higher pH emulsion. In conclusion, emulsifying action of lecithin is affected more strongly by ionic strength in water-phase than pH of water-phase.

(Received April 16, 1979)

緒 言

マヨネーズは欧米では広く用いられ、各家庭で少しずつ異なった処方ものがつくられている。エマルションの基礎的な研究についてはすぐれた書物^(1~4)がある。しかしながら、マヨネーズについての系統的な研究は少ない。

マヨネーズは植物油を主体にして、これを乳化剤によって乳化して製造されている。一般に、マヨネーズの良好な乳化安定性は、マヨネーズに適当な流動性や触感を与えるとともに、保存性をよくすることによって良品質のマヨネーズとするものである。

著者らはマヨネーズについてこれまで多くの研究^(5~7)を行ってきた。マヨネーズは卵黄（レシチンを含む）、油、食酢、からし等を材料とする成分的に複雑な系である。したがって、その乳化安定性を論議するために、レシチンを唯一の乳化剤とする単純化したエマルション系

について調べることにした。レシチンの乳化作用に関してはレシチン濃度の影響⁽⁸⁾についてはすでに報告したが、pH⁽⁹⁾、油の種類⁽¹⁰⁾、乳化温度⁽¹¹⁾などが関係することはすでに指摘した。

エマルションは油相、水相ならびに乳化剤の3要素によって成り立っている。本報ではこのうち水相のみを変化させ、乳化剤と油相は固定した。すなわち、酸およびアルカリを添加して pH を変化させたり添加する塩濃度をかえモデル化したエマルションを調製し、その乳化安定性を実験的に検討した。緩衝溶液についてはイオン強度の影響を主として検討した。次報以下では、油相の種類を変化させた際の結果を発表する。これらの基礎的な実験成績は最終的には良品質のマヨネーズをつくるための基礎資料となる。

実 験 方 法

エマルションの3要素である乳化剤、油相、水相につ

いて項目別に試料の面から述べる。次に3つの要素を用いたエマルションの調製を説明する。最後に調製されたエマルションの物性の測定方法について述べる。

1. 試料 1) 乳化剤：マヨネーズにおいて乳化剤として用いられるのは主に卵黄レシチンであるが、本実験では入手しやすい大豆レシチン（和光試薬1級）を用いた（リン脂質として65%含有）。なお、リン脂質以外の成分の影響をさけるため、本品をアセトン処理し、その不溶分（リン脂質）を用いて実験を行った結果もほぼ同様であることは予備実験で確認した。この際、乳化剤は油性であるため油相中に溶かした。

なお、大豆レシチンはいくつかの容器に分けて密封して deep freezer に保存し、用時に必要量を解凍して用いた。

2) 油相：マヨネーズにおいては油の容積分率が最も大きく、かつ重要であるので、油相の油の種類を変えて検討した。

初期の実験ではケロシン（和光試薬，bp 180～185°C）を用いた。このケロシンはマヨネーズでは用いられない油であるが、本実験ではモデル化した系について検討している関係上、油として安定、かつ不揮発性であるため取扱いやすく、入手しやすいので用いた。

3) 水相：水相については、水素イオン濃度および添加塩濃度の影響について検討した。この場合、水素イオン濃度は pH メーター（日立堀場製，MV-5 型）により室温（20～25°C）で測定した。塩濃度は添加量をもって示した。

水相についての検討に当って、一定の pH 条件の設定に緩衝溶液を用いると便利ではあるが、後述するようにエマルション系の安定性へのイオン強度の影響が大きく、系が著しく不安定となり目的とするエマルションが得られなくなる。したがって、pH の調整は HCl および NaOH で行い、pH 1～13 を pH として約1ずつ変化させた。緩衝溶液についてはイオン強度を変えてイオン強度の影響をしらべた。

2. エマルションの調製 まず、乳化剤であるレシチンを油相中に溶かし、レシチン濃度として 0.2, 2.0, 20.0% wt/wt になるように調製する。乳化剤をふくむ油相と水相を 1:1 の容積比にして、高速攪拌機（特殊機化工業製，TK ホモミクサー HV-M 型）で 6000rpm, 10 分間攪拌乳化して試料エマルションを調製した。なお、油相：水相の容積比を 1:1 にしたのは、エマルシ

ョンとしてこの容積比のものはむしろ不安定な系ではある⁽¹²⁾が、水相の pH, 塩濃度などの影響をみるのに都合である。かつまた、攪拌乳化しやすく分散の均一なエマルション試料が得やすいからである。

試料エマルションは、調製直後にガラス容器に密栓し室温に保存した。

3. エマルションの物性の測定 1) エマルション型の判定：マヨネーズは分散相である油を高濃度にくくむ水中油滴型のエマルションである。本報のモデルによって調製されたエマルションのエマルション型を決定する方法は稀釈法⁽¹³⁾、電気伝導度法⁽¹⁴⁾、色素法⁽¹⁵⁾などである。ここでは主として稀釈法によってエマルション型を判定した。試料エマルションが水によって稀釈された場合は水中油滴型（O/W 型）で、水で稀釈されなかった場合は油中水滴型（W/O 型）である。この方法で不明瞭な場合は電気伝導度法および色素法を援用した。

2) エマルションの分散粒子の大きさや分布の測定：分散粒子の大きさを測定する方法は Coulter Counter 法⁽¹⁶⁾や顕微鏡法⁽¹⁷⁾などがある。ここでは松本ら⁽¹⁸⁾によって考案された液相遠心沈降法を原理とする粒度分布測定装置（ユニオン技研製，Particle Analyser PA 101）を用いて測定した。その原理は例えば 50% グリセリンで稀釈した試料エマルションを遠心操作してその間の光学密度（optical density：粒子直径の2乗に比例する）の変化を記録しそれを解析して分散粒子の面積基準の粒度分布を求めるのである。

一方、同時に試料エマルションを 50% グリセリンで稀釈して顕微鏡写真を撮影し、上記の方法による測定値と比較した。

3) 安定性の測定と判定：試料エマルションをガラス密閉容器中に、室温（20～25°C）保存し、分散相分離を2週間にわたって観測した。乳化安定性は分離の状況に結びつけられる。すなわち、分散相分離が著しいものは不安定で、分離のみられないものは安定であると判定した。これを Table I のように便宜上分類した。

4) 油／水界面における界面張力の測定：油／水界面の界面張力は乳化分散を左右する因子の一つと考えられる⁽¹⁹⁾。本実験では垂直板法（Wilhelmy 法⁽²⁰⁾）による界面張力計（島津製作所製，ST-1 型）を用いて測定した。乳化に際しての攪拌操作が10分間行われるところから、界面形成後10分における界面張力値と、数時間ないし十数時間後の平衡界面張力を測定した。

Table I. Determination of Stability

Stability		Extent of phase separation
◎	Fairly stable	No separation in 2 weeks
○	Stable	No separation in the 1st week, but a little in the next week
△	Rather stable	A little separation in the 1st week
×	Unstable	No separation immediately after the preparation, but considerably in the 1st week
*	Very unstable	Separation sets in immediately after the preparation

At room temperature.

Table II. Effect of pH of Water-phase Used for Preparation on Stability of Emulsion

Concn. of lecithin in oil (% wt/wt)	pH of water-phase													water (pH: 5.6~6.1)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
0.2	*	×	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	○
2.0	*	×	○	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○	△	◎
20.0	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	×

◎, fairly stable; ○, stable; △, rather stable; ×, unstable; *, very unstable.

実験結果

1. 水相の pH とレシチンの乳化作用との関係

前記のように、水相の pH を HCl および NaOH を用いて 1 から 13 の範囲に調整した。この場合もし緩衝溶液を用いると、pH そのものの影響以外に後述するように緩衝溶液に含まれるイオンの影響が同時に現われ、pH だけの影響をみることはできない。

ケロシンに溶解したレシチン濃度が 0.2, 2.0, 20.0% wt/wt の油相と、pH を HCl と NaOH で 1~13 に変化させた水相とを容積比 1:1 で乳化調製したところ、得られたすべてのエマルジョンは O/W 型であった。これらのエマルジョンの安定性を Table II にまとめて示した。表の右端に脱イオン水を水相としたときのエマルジョンの安定性を参考のために示した。ここで注意すべきことは、レシチン濃度が 20.0% の場合には pH 12, 13 をのぞけばエマルジョンの安定性が悪いことである。この現象の一部については指摘したが⁽⁴⁾その機序については後に考察したい。以下水相の pH とレシチンの乳化作用の関係について説明する。

表にみるように、pH 7 付近ではエマルジョンの乳化安定性に差はみられない。しかし、pH が 7 から遠ざかるにつれ、エマルジョンは不安定になる傾向を示している。とくに、pH 1 付近の強い酸性側では乳化はほとんど行われなかった。しかし、アルカリ側ではレシチンの濃度によってエマルジョンの安定性が異なる。すなわち、レシチンが低濃度 (0.2%) のときには pH の影響を

大きく受けたがレシチン濃度が大きくなると (2.0%, 20.0%), pH が高くても安定化される傾向がみられた。とくにレシチン濃度が 20.0% のときは一般に不安定であるが pH 12, 13 ではむしろ安定になった。このレシチン濃度とアルカリ側でのエマルジョンの安定化傾向については、後に述べる考察の項でくわしく述べる。

2. 緩衝溶液および NaCl の濃度とレシチンの乳化作用との関係

水相の pH を HCl と NaOH のみで規制すると、緩衝作用がないので、実際にエマルジョンを作った場合の pH は変化していると考えられる。そこで、緩衝溶液を用いて pH の影響を検討した結果が Table III である。

イオン強度が、0.001, 0.01, 0.1 の pH 5, 7, 9 の緩衝溶液を作り、それを水相とし、レシチンを 2.0% 含むケロシンを油相として乳化したときの結果を示している。エマルジョン型はいずれも O/W 型であった。pH 5, 7, 9 というのは、前項の実験ではエマルジョンが安定な

Table III. Stability Change of Emulsion against the Ionic Strength of Water-phase

pH	Buffer	Ionic strength		
		0.001	0.01	0.1
5	Acetate	○	×	*
	Citrate	○	×	*
7	Tris	○	×	*
	Phosphate	○	×	*
9	Tris	○	×	*
NaCl solution		○	×	*

Remarks: Conc. of lecithin, 2.0% wt/wt. ○, stable; ×, unstable; *, very unstable.

領域である。この pH 領域では緩衝溶液を用いた実験でもイオン強度が 0.001 以下であれば、エマルションは安定であった。しかし、pH にかかわらず、緩衝溶液の種類にもよらずに、イオン強度が 0.001 を越えるとエマルションは著しく不安定になった。一方、強い酸性側や強いアルカリ側で同じく 0.001 以下のイオン強度の小さい緩衝溶液をつくることは不可能である。このような pH においてイオン強度の大きい pH 緩衝溶液を用いて乳化実験を行ったところ得られたエマルションはきわめて不安定であった。NaCl についても、イオン強度 0.001 以下では緩衝溶液の場合と同様の結果が得られた。この他に CaCl_2 および MgCl_2 についても実験を行ったが、NaCl よりも若干不安定化の効果が大きかったが大差はなかった。さらに、Table III の示す結果とは別に、イオン強度が 0.001 の緩衝溶液に NaCl を加えてイオン強度を高くして乳化実験を行った場合にも同様に不安定となった。

これらの結果は、pH そのものではなくてイオン強度が問題になることを示している。前項で pH の極端に低い場合と高い場合にエマルションが不安定になったのは pH 7 付近に比べて H^+ あるいは OH^- 濃度が高いためと解釈できるが今後さらに研究を要するであろう。

Fig. 1. Effect of pH of Water-phase on Globule Size Distribution of Emulsions. pH 4: $\blacktriangle$, 0.2%; $\bullet$, 2.0%; $\blacksquare$, 20.0 (% wt/wt). pH 11: $\triangle$, 0.2%; $\circ$, 2.0%; $\square$, 20.0 (% wt/wt).

Fig. 2. Median Globule Diameter of Emulsion against pH of Water-phase for the Various Concentrations of Lecithin in Oil. $\triangle$, 0.2%; $\circ$, 2.0%; $\square$, 20.0 (% wt/wt).

3. 分散粒子の大きさとその分布

上記のようにして得られた O/W 型エマルションの分散油滴の大きさの分布を対数確率紙上にプロットして見たのが Fig. 1 である。すなわち、横軸に粒子の大きさの対数を取り、縦軸に累積度数分布をとる。この両者の関係は直線性を示し、粒子の大きさの分布が対数正規分布をなすことを明らかに示している。また、各エマルションの粒子直径のメディアンを、水相の pH に対してプロットすると Fig. 2 となり、安定性と似た傾向を示す。すなわち、レシチン濃度 0.2% と 2.0% について言えばエマルションの安定性のよいものは概して粒子直径のメディアンが小さい。

4. 油/水界面の界面張力と水相の pH との関係

油/水界面の室温 25°C における界面張力の測定結果を、水相の pH に対してプロットした結果が Fig. 3 である。まず、Fig. 3-(1) には界面形成 10 分後の界面張力測定値を示した。一方、Fig. 3-(2) は数時間ないし十数時間後に得られた平衡界面張力値を示した。

Fig. 3-(1) の測定値は油滴の分散に関係する。一方、Fig. 3-(2) の平衡界面張力値は、レシチン濃度が 0.2% のときには pH によって相当の変化がみられるが、粒子直径との関係でみられるような乳化安定性との関係は論じ難い。

考 察

実験結果の 1. で述べたように、水相の pH を HCl と NaOH のみで規制したときは、生成したエマルションの pH は変化しているはずである。しかし、エマルション自体の pH について信頼しうる測定値を得ることは実際

Fig. 3. Interfacial Tension between O/W Interface against the Concentration of Lecithin in Oil. (1) The aging period is 10 min, (2) Static interfacial tension. $\times$, 0; Δ , 0.2; $\circ$, 2.0; $\square$, 20.0 (% wt/wt).

上きわめて困難である。そこで、pH の変化がおこらないようにするために、緩衝溶液を水相としたエマルジョンの調製を試みた。しかし、Table III に示したように、緩衝溶液としての能力があまり期待できないイオン強度が小さい場合には安定なエマルジョンが得られたが、緩衝溶液として十分な働きをしているイオン強度が大きい場合には、pH 7 付近であってもエマルジョンは不安定かあるいは著しく不安定（エマルジョンが短時間で完全に解消する）であった。したがって、実験結果 1. の pH による影響は多分に HCl や NaOH のイオン強度の影響として理解すべきものが含まれているであろう。

次に 1. においてレシチン濃度が 20.0% で、pH が 12 または 13 の場合には、安定したエマルジョンが得られた。このことは、次のように解釈すれば一応理解できるであろう。

すなわち、レシチンと NaOH とで石ケンが生成され、ここに生じた石ケンによって乳化作用が補強されると考えられる。

なお、実際のマヨネーズではイオン強度がレシチンに影響を与える範囲であるはずである。これは、タンパクの作用によって打ち消されているものと予測される。今後検討する予定である。

要 約

マヨネーズの乳化剤であるレシチンの乳化作用に影響を与える諸因子のうち、本報ではイオン強度および pH の影響について調べた。

pH またはイオン強度を調整した水相と、レシチンをケロシンに 0.2, 2.0, 20.0% wt/wt 溶解した油相を容

積比 1:1 で加え、一定条件で攪拌乳化して得られた O/W 型エマルジョンについて次の結果が得られた。

(1) pH を HCl および NaOH で調整した水相の pH が強い酸性 (1~2) および強いアルカリ性の場合には不安定となった。(イオン強度の小さいところでは、水相の pH による差はほとんどみられなかった。)

レシチン濃度が 20.0% wt/wt の時は、pH が 12, 13 の場合のみ

安定なエマルジョンが得られた。これは、レシチンと NaOH とが反応して石ケンを作り、レシチンや NaOH が消費されてその活性が低下し、さらにできあがった石ケンが乳化作用を補強したためであろう。

(2) 水相の pH を、緩衝溶液によって規制すると、エマルジョンの一番安定する 2.0% wt/wt レシチン濃度であっても、緩衝溶液のイオン強度が増せば、エマルジョンは pH に関係せず不安定となることが判明した。したがって上記の HCl や NaOH のみで pH を規制した場合の結果は、実質上は pH 7 付近ではイオン強度が低く、強い酸性側やアルカリ性側では、HCl や NaOH のイオン強度が高かったことによるものと理解すべきであろう。

以上の結果より、イオン強度が高い場合は、レシチンの極性基が水相のイオンによって影響され、その活性の低下がおこるものと解釈される。

終りにのぞみ、ご指導を賜りました大阪府立大学農学部教授渡辺武彦先生に深謝いたします。

本報告の概要は、昭和 51 年 10 月、日本農芸化学会関西・西日本支部合同大会において発表した。

- (1) W. Clayton: "The Theory of Emulsions and Their Technical Treatment," 4th Ed., Blakiston, New York, 1943.
- (2) P. Becher: "Emulsions Theory and Practice," 2nd Ed., Reinhold, New York, 1965.
- (3) P. Sherman: "Emulsion Science," Academic Press, London and New York, 1969.
(チャーマン著、佐々木恒孝、花井哲也、光井武夫訳: エマルジョンの科学、朝倉書店、東京、1971).

- (4) Kenneth J. Lissant : "Emulsions and Emulsion Technology," (in two parts) Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.
- (5) 金谷昭子, 石原敏子 : 農化, **36**, 928 (1962).
- (6) 金谷昭子, 石原敏子 : 農化, **37**, 342 (1963).
- (7) 金谷昭子 : 調理科学, **1**, 204 (1968).
- (8) 金谷昭子, 角田万里子 : 農化, **49**, 75 (1975).
- (9) 金谷昭子 : 日本農芸化学会関西支部・西日本支部合同大会 (高知) 講演要旨集, 1976, p.20.
- (10) 金谷昭子, 角田万里子 : 日本農芸化学会大会 (札幌) 講演要旨集, 1975, p.404.
- (11) 金谷昭子, 福岡恭子, 久木山真希子 : 日本農芸化学会大会 (名古屋) 講演要旨集, 1978, p.369.
- (12) Kenneth J. Lissant : "Emulsions and Emulsion Technology part 1," Marcel Dekker, Inc., New York, 1974, p.43.
- (13) T.L. Briggs : *J. Phys. Chem.*, **18**, 34 (1914).
- (14) S.S. Bhatnagar, : *J. Chem. Soc.*, **117**, 542 (1920).
- (15) T.B. Robertson : *Kolloid-Z.*, **7**, 7 (1910).
- (16) シャーマン著, 佐々木恒孝, 花井哲也, 光井武夫訳 : エマルジョンの科学, 朝倉書店, 東京, 1971, p.172.
- (17) シャーマン著, 佐々木恒孝, 花井哲也, 光井武夫訳 : エマルジョンの科学, 朝倉書店, 東京, 1973, p.160.
- (18) S. Matsumoto and S. Fukushima : *J. Texture Stud.* **5**, 29 (1974).
- (19) S.I. Taylor : *Proc. R. Soc.*, **A 146**, 501 (1934).
- (20) L. Wilhelmy : *Ann. Physik*, **119**, 186 (1863).