[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi* Vol. 53, No. 12, pp. 407~414, 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油相成分の影響

金 谷 昭 子
(神戸女子大学家政学部)

昭和 54 年 5 月 1 日 受 理

Effect of the Components of Oil on the Stability of Lecithin-Oil-Water Emulsion

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

The effect of the nature of oils on the type and stability of emulsions was studied, when lecithin was used as the emulsifier.

The results obtained were as follows.

1) The O/W type emulsions are usually formed, in spite of the oil soluble properties of lecithin.

2) When nonpolar oils are used as the oil-phase, stable O/W type emulsions are formed.

3) In the case where the polar oils are used as the oil-phase, the stability of the emulsions depends on the nature of the hydrophobic group of the oil such as chain length, number of the double bond in the chain, and so on, rather than the nature of the polar groups.

4) The type of the emulsions formed by using vegetable oil as oil-phase is determined by the characteristics of the fatty acid of oil. When the oil of low saponification value and the oil of low iodine value are used as the oil-phase, W/O type emulsions were produced.

(Received May 1, 1979)

緒 言

マヨネーズは、レシチンを乳化剤とし、油を構成成分として高濃度に含む O/W 型エマルションである。マヨネーズをエマルションとしてみる立場からすでに前報⁽¹⁾において水相の pH やイオン強度がどのようにエマルションの安定性に関係するかを検討したが、今回は乳化剤であるレシチンと乳化される油の種類とに関する検討を行った。

一般に、エマルションと乳化剤の性質との関係については広く知られている⁽²⁾が、乳化剤と乳化される油の性質との関係については、若干の報告^(3,4)がある程度で系統的な研究は少ない。

レシチンは水に溶けず油に溶けるので、一般の乳化剤の性質からは W/O 型乳化をする⁽⁵⁾と考えられるが、レ

シチンをケロシンに溶かしたときには、O/W 型乳化を示すことはすでに報告⁽⁶⁾したとおりである。

本報告では、C₉ 化合物を中心とする低分子化合物と長鎖脂肪酸およびその誘導体を油相とした。長鎖脂肪酸の誘導体にはトリグリセリドである植物油も含まれている。実験の第 1 段階では、主としてこれらの油の極性基(親水基)の有無や極性基の種類とレシチンの乳化作用との関係をしらべた。また、第 2 段階では、疎水基の種類との関係を検討した。

実 験 方 法

1. 試料 1) 乳化剤：前報にも述べたが、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、乳化剤は油溶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) 水相：水相には脱イオン水のみを用いた。

3) 油相：前報^(1,6,7)では油相にケロシンを用いたが、本実験では極性基をもたない油、いわゆる無極性油と、極性基を有する油、いわゆる極性油を用いた。無極性油としてはケロシンの他に芳香族化合物であるベンゼン、脂環式化合物であるシクロヘキサン、脂肪族化合物である *n*-ヘキサンなどの C_6 化合物（一部 C_8 化合物を含む）をえらんだ。極性油は脂肪族化合物で、極性基およびアルキル基の異なる C_8 化合物と C_{18} モノエン化合物などである。これらの極性油は常温で液状の比較的高沸点低粘度のものである。実験の第1段階はこのような油を用いて、極性基をもたない油と極性基を有する油を比較し、さらに極性油については極性基の種類と関係をしらべた。Table I に示す諸種の化合物を用いた。

第2段階においては、主として油の疎水基の種類とレシチンの乳化作用との関係を知ることを目的とした。この段階では、一群の脂肪酸とトリグリセリドである植物精製油を油相として用いた。脂肪酸は鎖長の異なる $C_8 \sim C_{18}$ の飽和脂肪酸と、 C_{18} のオレイン酸およびリノール

酸、リノレン酸ならびに C_{22} のエルカ酸などの不飽和脂肪酸を用いた。これらのうち固体状のものについては、融点以上の温度で融解し、液状にしてその状態を維持できる温度で乳化した。一方、植物油は構成脂肪酸の大きさに関係するケン化価と、構成脂肪酸の二重結合の量をあらわすヨウ素価との異なる数種の油を用いた。

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 になるように調整する。乳化剤を含む油相と水相を 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整した。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が⁽⁸⁾、各種の影響をみるのに好都合である。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：ここでは既報⁽⁶⁾同様主として稀釈法によってエマルション型を判定した。

2) エマルションの分散粒子の大きさとその分布：本実験においては既報⁽⁶⁾のように顕微鏡法によって測定した。

3) 安定性の測定と決定：試料エマルションをガラス

Table I. Dependence of Oil-phase Component on the Type and Stability of Emulsions

Oil	Long aliphatic chain			Emulsion type			Stability		
	Functional group	No. of carbon atoms	No. of double bonds	Conc. of lecithin in oil (% wt/wt)			0.2	2.0	20.0
				0.2	2.0	20.0			
Nonpolar									
Kerosin				O/W	O/W	O/W	○	○	×
<i>n</i> -Hexane				O/W	O/W	O/W	○	○	○
Cyclohexane				O/W	O/W	O/W	○	○	×
Benzene				O/W	O/W	O/W	○	○	○
Polar									
<i>n</i> -Octyl alcohol	-OH	8		O/W	O/W	O/W	×	○	△
Octyl aldehyde	-CHO	8		O/W	O/W	O/W	△	○	○
Di-isobutyl ketone	-CO-	9		O/W	O/W	O/W	○	○	○
<i>n</i> -Caprylic acid	-COOH	8		O/W	O/W	O/W	△	○	○
Methyl- <i>n</i> -caprylate	-COO-	9		O/W	O/W	O/W	△	○	○
Oleyl alcohol	-OH	18	1	W/O	O/W	W/O	×	○	△
Oleic acid	-COOH	18	1	W/O	O/W	O/W	×	×	△
Linoleic acid	-COOH	18	2	O/W	O/W	O/W	×	×	○

○, stable; △, rather stable; ×, unstable.

Table II. Determination of Stability

Stability		Extent of phase separation
○	Stable	No separation in 2 weeks or 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.

密閉容器中に保存し、分散相分離を2週間にわたって観測した。分離の状況は乳化安定性をあらわす。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決定し、Table IIのように便宜上分類した。

4) 油/水界面の界面張力の測定：油/水界面の界面張力の測定は輪環法⁽⁹⁾によった。測定法は既報⁽⁸⁾のとおりであるが、Du Noüyの張力計（島津製作所製）を用いて測定した。測定温度は25°Cで、測定値は界面形成後3時間における値である。

5) 植物油構成脂肪酸の分布の測定：植物油の構成脂肪酸の分布が、レシチンによる乳化作用に関係すると考えられるので、GLCによって測定した。ガスクロマトグラフは島津製作所製、GC-6APF型（FID検出方式）、使用したカラムはガラスカラム3mm×3m、5%シリコンE71（Shimalite AW）80~100meshであった。カラム温度は200°C、注入口温度は250°Cであった。なお、メチルエステル化は三フッ化ホウ素-メタノール法で行った。

6) 植物油のケン化価およびヨウ素価の測定：植物油のケン化価の測定は基準油脂分析試験法によって行い、ヨウ素価の測定は同じく基準油脂分析試験法ウィイス法によった。

実験結果および考察

1. 油の極性とレシチンの乳化作用

1) 油の極性とエマルジョン型 油相として無極性油と極性油（上記）を比較した。

これらの油から得られたエマルジョンの型をTable Iに示す。無極性油のすべてがレシチン濃度のいかんにかかわらず、常にO/W型を示した。また、極性油のC₈化合物は極性基のいかんにかかわらず、常にO/W型エマルジョンが得られた。一方、C₁₈モノエン化合物を油相として得られたエマルジョンはW/O型を示す場合が

あった。C₁₈のジエン化合物であるリノール酸の場合は、O/W型を常に示した。すなわち、無極性油、極性油のC₈化合物およびC₁₈のジエン化合物を油相とする場合は、レシチン濃度のいかんにかかわらず常にO/W型エマルジョンが得られた。これに反し、C₁₈のモノエン化合物を油相とするときは、W/O型エマルジョンが得られる場合があった。

レシチン濃度が2%のときは、極性油においてもO/W型エマルジョンが得られた。W/O型が形成されたのは、油中のレシチン濃度が0.2%および20%で、しかもC₁₈のモノエン化合物の油の場合のみであった。これらの系はW/O型を示すと同時にきわめて不安定である場合が多かった。

2) 分散粒子の大きさとその分布におよぼす油の種類の影響 乳化直後のO/W型およびW/O型エマルジョンのうち、安定性の良好なものについて顕微鏡法で分散粒子径を測定した。粒子径の対数値に対して累積度数分布を確率目盛上にプロットしたところFig. 1に示すような結果が得られた。この図は、レシチン濃度が2% wt/wtの場合n-ヘキサン、オクチルアルコール、カプリル酸、オレイルアルコール、オレイン酸をそれぞれ油相としたときのエマルジョンの粒度分布である。Fig. 1に示すn-ヘキサンのような無極性油の場合、分布曲線は大体において直線性を示す。すなわち、一般に無極性油をレシチンによって乳化した場合に得られるエマルジョンの分散粒子の粒度分布は対数正規分布にほぼ近似している。

次に、極性油では、油の種類により対数正規分布にほぼ近似するものと、対数正規分布に近似せず複雑な粒度分布を示すものの2通りのタイプに分けられる。

まず、Fig. 1において水酸基をもつものについて比較したところ、オクチルアルコールの場合、レシチン濃度0.2、2.0、20.0% wt/wtにおいて、いずれも粒度分布は対数正規分布を示し、かつ粒子径の小さいところ分布が集中するようなエマルジョンが調製される。これに

対して、オレイルアルコールではレシチン濃度2%のもののみが測定できたが、その粒度分布も対数正規分布を示さなかった。

次にカルボキシル基をもつもの、すなわちカプリル酸とオレイン酸の場合を比較すると Fig. 1 のように疎水基の違いによるこの傾向は一層明らかであって、レシチン

Fig. 1. Globule Size Distribution of Emulsion Prepared with Nonpolar Oil and Polar Oil.

○, octyl alcohol; △, oleyl alcohol; ●, caprylic acid; ▲, oleic acid; □, *n*-hexane.

の濃度いかにかわらずカプリル酸の場合には対数正規分布をなし、オレイン酸の場合には対数正規分布を示していない。リノール酸の場合も粒度分布はオレイン酸と同様の傾向を示した。このように極性油のときの粒度分布のタイプは明らかに2通りに分けられる。1つは炭素数が C_8 の系の場合で、極性基の種類を問わず粒子径の小さいところに分布の集中した対数正規分布をなす油のグループで、他の1つは二重結合をもつ C_{18} の系で粒子径の大きいところで幅広い分布をもつ油のグループである。

このように、レシチンの乳化性能は油の種類によって異なっており、とくに極性油においては極性基の影響よりも疎水基であるアルキル基の鎖長の影響の方が大きい。

3) エマルションの安定性 調製したエマルションを約2週間静置し、分散相分離の程度によってエマルションの安定性を判定した。実験結果は Table I のとおりである。

一般に無極性油はレシチン濃度が2.0%で非常に安定であるが、20.0%になると不安定なものがあらわれる。極性油の場合、レシチン濃度2.0%では安定なものが多いが、不安定なものもあり、20.0%では安定なものが多い。例外もあるが2.0%で非常に安定なものは20.0%でも非常に安定なものが多い。

4) 油/水界面の界面張力 油/水界面の界面張力の測定結果を Table III に示す。レシチンの界面張力低

Table III. Interfacial Tension of O/W and A/O Interfaces (dyne/cm)

Oil	O/W				A/O			
	Conc. of lecithin (% wt/wt)				Conc. of lecithin (% wt/wt)			
	0	0.2	2.0	20.0	0	0.2	2.0	20.0
Nonpolar								
Kerosin	26.8	13.0	4.7	3.6	28.3	29.6	29.6	28.6
<i>n</i> -Hexane	41.7	2.9	4.0	2.2	21.7	21.7	22.5	23.1
Cyclohexane	41.6	21.3	3.2	2.0	28.4	27.4	28.5	27.3
Benzene	29.2	13.7	4.4	8.3	35.7	29.7	31.5	30.9
Polar								
<i>n</i> -Octyl alcohol	7.6	0.9	4.5	3.4	31.9	30.7	32.2	32.8
Octyl aldehyde	19.4	6.3	5.9	4.3	30.5	30.4	30.2	30.2
Di-isobutyl ketone	21.1	4.0	3.2	2.5	27.7	28.0	28.2	28.5
<i>n</i> -Caprylic acid	7.1	0.9	0.3	1.8	34.1	34.3	34.5	33.0
Methyl- <i>n</i> -caprylate	19.3	7.0	7.8	7.3	31.0	30.9	30.4	29.5
Oleyl alcohol	13.5	10.5	8.2	7.6	34.3	34.4	34.1	34.0
Oleic acid	13.1	7.6	7.1	7.2	37.8	37.0	37.1	35.4
Linoleic acid	14.0	8.0	6.8	5.4	38.2	35.9	35.4	33.7

Aging period : 3 hr.

下作用と乳化安定性との関係は必ずしも一致しない。レシチンを含んでいないとき、極性基を有する油の油/水界面の界面張力は無極性油/水界面の場合よりも低い。極性油の界面張力の低下は、極性基の親水性の強さの傾向⁽¹⁰⁾とよく一致している。また、同じ極性基を有し、疎水基の異なる油、例えばアルコールとカルボン酸では、疎水基の炭素鎖長の小さい方が界面張力が低くなっている。このことは炭素鎖長の小さい方が界面に配向しやすいことを示唆している。

一方、レシチンの界面張力低下作用は、無極性油/水界面における方が、極性油/水界面におけるよりも大きい。このことは、無極性油/水界面における方が、極性油/水界面におけるよりもレシチンが吸着されやすいことを物語っている。すなわち、極性基を有する油のときには、油自体が界面に配向しているため、レシチンが界面に吸着されにくいことを示していると考えられる。

なお、空気/油界面の界面張力は Table III のようで、レシチンは油に溶けているため他の油性活性剤における場合同様に表面に配向しない⁽¹¹⁾から表面活性を示さない。

なお、油相の粘度や水相に対する密度比も乳化分散に関連する⁽⁴⁾とも言われているが、本実験では乳化作用との関連をみることはできなかった。また、油の誘電率とレシチンの油中ミセルの大きさとの関係も知られている⁽¹²⁾ので、予備実験で検討してみたが乳化作用にはほとんど影響しなかったことも付記しておく。

2. 油の疎水基とレシチンの乳化作用

上述のように、レシチンの乳化作用には油の種類の影響が大きい。油の親水基の影響よりも疎水基の影響の方が大きいと思われるので、以下疎水基の異なる油について検討を行うことにした。用いた第1のグループの油

は $C_8 \sim C_{18}$ の飽和脂肪酸と、 C_{18} のモノエン酸、ジエン酸およびトリエン酸、 C_{22} のモノエン酸で構成される脂肪酸群である。第2のグループに属するのはトリグリセリドである植物油で、ケン化価とヨウ素価のことなる油である。

脂肪酸の鎖長は幾何学的な長さのほかに疎水性の大きさをあらわし、二重結合の数は立体構造の相違、すなわち疎水鎖の bulkiness⁽¹³⁾ に関係している。

1) 脂肪酸の鎖長および二重結合の数とレシチンの乳化作用 Table IV に各種の脂肪酸を油相としてレシチンによって乳化したとき得られたエマルジョン型を示す。炭素数が 12 のラウリン酸までは、いずれのレシチン濃度においても O/W 型乳化が行われ、炭素数が 14 のミリスチン酸以上では W/O 型乳化を示している。なお、 C_{14} 以上の飽和脂肪酸は融点も高く、室温で液状をしていないので、それぞれ融点よりも高い温度で実験を行った。温度の影響については念のために、レシチン濃度 2.0% でカプリル酸、ラウリン酸とミリスチン酸につき 80°C で乳化を行って比較してみたが、温度の影響はみとめられなかった。一方、炭素数が多くても二重結合がふえると、O/W 型の傾向がでてきている。

レシチンを用いないで、油を乳化したときのきわめて不安定な仮のエマルジョン型の傾向を、Table IV にレシチン濃度 0% として示した。油自体のエマルジョン型傾向はある程度みられ、レシチンで乳化するときもこの傾向がかなり支配的で、レシチンの影響は比較的小さい。

2) 植物油のケン化価、ヨウ素価とレシチンの乳化作用 ケン化価およびヨウ素価の異なる精製植物油を油相としてレシチンの乳化作用を比較した。用いた油とそれをレシチンによって乳化したときのエマルジョン型

Table IV. Dependence of Fatty Acid on the Emulsion Type

Fatty acid	No. of carbon atoms	No. of double bonds	Melting point (°C)	Emulsion type			
				Lecithin conc. in oil (% wt/wt)			
				0	0.2	2.0	20.0
Caprylic acid	8		16.7	very unstable (O/W)	O/W	O/W	O/W
Lauric acid	12		44.2	very unstable (O/W)	O/W	O/W	O/W
Myristic acid	14		53.9	very unstable (W/O)	W/O	W/O	W/O
Palmitic acid	16		63.1	very unstable (W/O)	W/O	W/O	W/O
Stearic acid	18		69.6	very unstable (W/O)	W/O	W/O	W/O
Oleic acid	18	1	10.9~11.5	very unstable	W/O	O/W	O/W
Linoleic acid	18	2	-5.2~-5.0	very unstable	O/W	O/W	O/W
Linolenic acid	18	3	-11.2~-11.0	very unstable	O/W	O/W	O/W
Erucic acid	22	1	33.5	very unstable	W/O	O/W	O/W

Table V. Dependence of Saponification Value and Iodine Value of Oils on the Emulsion Type

Oil	Saponification value	Iodine value	Emulsion type			
			Lecithin conc. in oil (% wt/wt)			
			0	0.2	2.0	20.0
Coconut	257.7	8.1	very unstable	W/O	O/W	O/W
Soybean	192.6	133.6	very unstable	O/W+W/O	O/W+W/O	W/O
Cotton seed	194.4	114.7	very unstable	O/W+W/O	W/O	W/O
Olive	189.1	86.1	very unstable (W/O)	W/O	W/O	W/O
Rape seed	176.6	99.3	very unstable (W/O)	W/O	W/O	W/O

Table VI. Fatty Acid Composition of Oil and Lecithin

Oil or lecithin	Fatty acid composition in percentage										
	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈₋₁	C ₁₈₋₂	C ₁₈₋₃	C ₂₀	C ₂₂₋₁
Coconut oil	7.9	6.5	45.0	19.9	10.1	4.0	6.6				
Soybean oil					15.7	4.1	25.6	48.8	5.9		
Cotton oil				1.7	22.5	1.8	19.3	54.1			
Olive oil					13.0	2.3	70.3	13.0			
Rape seed oil					6.8	1.7	29.7	21.1	7.7	8.6	23.4
Soybean lecithin					26.3	4.3	8.8	54.7	5.9		

を Table V に示した。ケン化価の大きいヤシ油は O/W 型傾向が強く、ケン化価の小さいナタネ油は W/O 型傾向が強い。また、同程度のケン化価をもち、ヨウ素価のことなる油についてみると、ヨウ素価の大きい油の方が O/W 型傾向を示し、ヨウ素価の低いオリーブ油は W/O 型傾向が強いことが表から明らかである。

次に、これらの油の脂肪酸分布をガスクロマトグラフによって測定した結果を Table VI に示す。ヤシ油はラウリン酸を多く含み、オリーブ油はオレイン酸を多く含み、ナタネ油（日本国内産の菜種より製取したもの）はエルカ酸を高率の構成脂肪酸としている。レシチンで乳化された場合の上記の脂肪酸自体のエマルジョン型の傾向とそれらを主要構成脂肪酸とする油のエマルジョン型の傾向とはよく一致している。

油自体のエマルジョン型傾向は不明瞭ながらいくらかみられるが、オレイン酸を多く含むオリーブ油と、エルカ酸を多く含むナタネ油は W/O 型傾向の強い油である。

3) 無極性油の鎖長とレシチンの乳化作用 以上のように、極性油の乳化に際しては、極性基の影響よりも油自体の疎水鎖の影響が大きいことが明らかになった。そこで、この項では無極性油の乳化の場合の炭素数の影響をしらべるため、1) で述べた炭素数の小さい無極性油以外にリグロイン、流動パラフィンをレシチンで乳化した。実験で用いたこれらの無極性油の炭素数は、リグロインが C₁₀、ケロシンが C₁₂~C₂₀、流動パラフィンは C₂₀

以上の炭化水素で構成され、その他のものは C₆ である。したがって、もし炭素数が問題となるならケロシン、とくに流動パラフィンはレシチンで乳化したとき、極性油のときと同様の挙動をするはずであるが、これらは安定な O/W 型エマルジョンを形成した。したがって少なくとも液状の無極性油をレシチンで乳化するときには、極性油を乳化する場合と異なり、炭素鎖の影響を受けないことが明らかとなった。

3. 油/水界面へのレシチンの吸着に関する総合的考察（仮説）

レシチンは親水性も強いが疎水性も強い界面活性剤で、その HLB (hydrophile-lipophile balance, 親水性-親油性バランス) は約 6~7⁽¹⁴⁾ といわれ、水に若干は分散はするが油溶性である。したがって W/O 型の乳化剤ということが予想される。このような乳化剤であるレシチンを用いて乳化される油の種類の影響についてしらべて、上記のような結果を得た。

以上のような実験結果をふまえて著者は、Shah⁽¹⁵⁾ のモデルを参考に、下記のような scheme を考えた。ちなみに Shah のモデルは空気/水界面における混合単分子膜について述べられたものであるが、著者の実験の系では、油/水界面にレシチンが吸着されていく場合の界面における油とレシチンの競合関係を考えている。彼は、単分子膜を構成する各成分の分子構造が空間を占有するときの競合の少ないほど充填がスムーズとなり、単分子

膜の凝縮状態がよいと述べている。彼のモデルではレシチンとコレステロールの混合膜について、レシチンの脂肪酸鎖の違いが空間占有の程度を左右し、混合膜の凝縮状態を変化させると説明している。そこで著者は、Shahのモデルの空気/水界面を油/水界面に置きかえて、界面におけるレシチンと油との関係を考察しようと試みたのである。その際、レシチンの疎水鎖は変化させず、油の種類すなわち疎水鎖の異なる油を用いて実験した結果からレシチンの界面への吸着配向の良否（エマルジョン型を目安に判定）を説明しようとしたのである。

はじめに、レシチンが吸着する以前の極性油/水界面の状態を考える。極性油が水相と接すると、まず界面付近の極性油が配向する。このとき、短鎖の $C_8 \sim C_{12}$ の疎水鎖をもつ油は疎水鎖間の凝集力が弱い。その油/水界面にレシチンが水を求めて吸着されていく場合、レシチンは界面にわりこんで吸着されやすい上に、これらの油とレシチンの疎水鎖間の空間的充填関係がよくて競合がおこりにくい。したがって、水に対して凸になりやすい（O/W型エマルジョンを形成しやすい）。炭素数が増すと油/水界面に配向している油の炭素鎖間の凝集力も強くて、レシチンが入りこみにくく、しかも油の疎水鎖とレシチンの疎水鎖が空間的に競合して水に対して凹になる傾向が生ずる。

不飽和脂肪酸のときは、その二重結合の存在によって、疎水鎖が構造的に屈折して bulky となり、レシチンは比較的入りこみやすくなる。 C_{18-2} では、疎水鎖の実質的な長さも短くなるので、レシチンは入りこみやすい上に、空間的に油と競合しにくいので、 C_{18} や C_{18-1} などよりも水に対して凸になりやすい。

要するに、レシチンによって極性油を乳化するに当たって、極性油/水界面におけるレシチンの吸着については、極性油の疎水鎖とそこへわりこむレシチンの疎水鎖の空間的な競合関係が大きな意義をもつものと考えられる。

無極性油のときは油分子が親水基をもっていないから油/水界面へレシチンは水を求めて油分子とは競合せずに無競争で界面に配向する。レシチンの疎水鎖自体がいくら bulky でもエマルジョン型は O/W 型をとりやすくなるものと考えられる。

要 約

レシチンの乳化作用と乳化される油の種類との関係を

しらべた。

無極性油と種々の極性基をもつ油と種々の疎水基をもつ油を油相とし、これらに乳化剤であるレシチンを 0.2, 2.0, 20.0% wt/wt 溶解した。水相には脱イオン水を用いた。油相と水相を容積比 1:1 として、一定条件で攪拌乳化してエマルジョンを調製して、エマルジョン型、乳化安定性その他を測定した。その結果、次のようなことが明らかになった。

(1) レシチンの乳化作用は油の性質の影響をうける。レシチンは疎水性の大きい乳化剤であるが、一般には O/W 型エマルジョンをつくりやすい。

(2) 無極性油では炭素鎖の構造にあまり関係なく、安定な O/W 型エマルジョンをつくる。

(3) 極性基を有する油では極性基の影響よりも疎水基の効果が大きく、エマルジョン型や安定性および分散粒子の粒度分布が異なった。

(4) レシチンを加えずに脂肪酸を油相としてエマルジョンをつくるときは、脂肪酸の疎水鎖が大きくなると W/O 型エマルジョンをつくる傾向がでてくる。しかし疎水鎖に二重結合が多くなると O/W 型エマルジョンをつくりやすくなる。これらのエマルジョンは不安定であるが、そのエマルジョンの型はレシチンを加えて乳化したときの型と一致する。

(5) 植物油を乳化するときは、ケン化価が小さい油やヨウ素価の小さい油は、W/O 型をつくる傾向が強く、構成脂肪酸の影響が大きい。

(6) 以上の結果を説明するような仮説を提案した。

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。

また、試料油の一部をご提供くださいました豊年製油株式会社に謝意を表します。

本報告の一部は、昭和 50 年 7 月、日本農芸化学会(札幌)大会において発表した。

- (1) 金谷昭子：農化，53，401 (1979)。
- (2) ジャーマン：エマルジョンの科学，朝倉書店，東京，1971，p.12。
- (3) W.C. Griffin：J. Soc. Cosmet. Chem.，5，249 (1954)。
- (4) 野呂俊一，高村 彰，小石真純：工業材料，24，No. 3，16 (1976)。
- (5) W.D. Bancroft：J. Phys. Chem.，17，514 (1913)。
- (6) 金谷昭子，角田万里子：農化，49，75 (1975)。

- (7) 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.
 - (8) Kenneth J. Lissant: "Emulsion and Emulsion Tehnology part 1," Marcel Dekker, Inc., New York, 1974, p.43.
 - (9) P. L. Du Noüy: *J. Gen. Physiol.*, **1**, 521 (1919).
 - (10) 中垣正幸: 表面状態とコロイド状態, 東京化学同人, 東京, 1968, p.57.
 - (11) Jan Donbrow: *J. Pharm. Pharmacol.*, **15**, 825 (1963).
 - (12) B. E. Pennock, D. E. Goldman, G. K. Chacko, S. Chock: *J. Phys. Chem.*, **77**, 2383 (1973).
 - (13) 北原文雄: 油化学, **17**, 140 (1968).
 - (14) 蓼沼四郎: 食品工業, **11**下, 74 (1967).
 - (15) Dinesh O. Shah: "Surface Chemistry of Lipids: Advance in Lipid Research," Vol.8, Academic Press, New York, 1970, p.390.
-