―論文―

乳化剤無添加のジアシルグリセロールで調製した油中水滴型エマルションの乳化特性に及ぼす塩類の影響

緑川　真理　　大橋きょう子　　島田　淳子

Effect of Salt Type on the Emulsifying Properties of Water-in-oil Emulsions Prepared with Diacylglycerol without an Emulsifier

Mari Midorikawa　Kyouko Ohashi　Atsuko Simada

The effect of various types of salt on the properties of water-in-oil emulsions prepared with diacylglycerol (DAG) without the addition of an emulsifier was examined. Aqueous salt solutions containing 0, 0.025, 0.05, 0.1, 0.25M and 0.5M concentrations of NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, Na_2SO_4, K_2SO_4 and $MgSO_4$ were each separately used as aqueous phase. The same volume of DAG and each salt solution was emulsified at 10,000 rpm for 5 min. The emulsion stability, the particle-size distribution and the flow behavior of each emulsion were measured. The emulsion stability was markedly increased by the addition of all types of salt tested, the stability depended on salt concentration up to 0.1M. In spite of the combination of different anion, this effect was stronger for those salts having a divalent cation than a monovalent cation. On the other hand, the particle-size distribution of the all of the emulsions was similar, regardless of the type of salt or its concentration. A high salt concentration had a greater effect and increased for those salts having a divalent cation than a monovalent cation on flow behavior. From these results, we thought that divalent cations in the emulsions would have strengthened the film of the oil-water interface.

1. 緒言

近年わが国では脂質の摂取が増加の傾向にあり、肥満及びそれを原因として引き起こされる疾患が健康上の大きな問題となっている。この問題を防ぐべく、食用油自体の研究開発が進められている[1)]。近年開発された食用油ジアシルグリセロール（DAG）は、一般の油脂であるトリアシルグリセロール（TAG）から脂肪酸が一つ外れた構造であり、体内で消化吸収された後に再合成されにくいことから注目されている。DAGの代謝のメカニズム及びBMIや腹部脂肪量の低減など人体における効果の報告[1)2)3)]は数多く存在するが、一般家庭で誰もが日常的に行う調理特性の研究は数少なく、不明な点が多い。

筆者らは先に、マヨネーズを想定した濃厚水中油滴型エマルションの系においてDAGはTAGに比べ油水界面を作りやすく、少量でマヨネーズ様の物性を形成し得ること[4)]、調味料及び食塩添加が粘性を有意に高めること[5)]を報告した。

また、DAGはTAGと異なり、乳化剤が存在しなくても油中水滴型エマルションになりやすいこと、その安定性は塩類により高まることを報告[6]した。しかし、塩の種類及び塩濃度の変化と乳化安定性との関係については、検討すべき点として残されていた。

そこで、本研究は、水と油のみの単純乳化系における塩の種類及び塩濃度が乳化安定性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 試料及び実験方法

（1）試料

1）試料油

脂肪酸組成及びトコフェロール含量をほぼ同一にそろえた調整TAG及びDAGを用いた。（共に ㈱ 花王より提供）

脂肪酸組成、トコフェロール含量、比重、表面張力、界面張力及び粘度の値をTable 1に示した。

2）その他の試料

塩化ナトリウム（NaCl)、塩化カリウム（KCl)、塩化カルシウム二水和物（$CaCl_2 \cdot 2H_2O$)、塩化マグネシウム六水和物（$MgCl_2 \cdot 6H_2O$)、硫酸ナトリウム（Na_2SO_4)、硫酸カリウム（K_2SO_4）及び硫酸マグネシウム七水和物（$MgSO_4 \cdot 7H_2O$）（全て試薬特級、和光純薬製）を用いた。硫酸カルシウムは難溶性のため、本報告では使用しなかった。水は脱イオン水を用いた。観察用オイルとして、10%（w/v）SYグリスターCR-500（坂本薬品）含量DAGを用いた。

Table 1. General properties of the TAG and DAG oil samples

Property	Sample	
	TAG	DAG
Fatty acid composition (%)		
C 16 : 0	5.7	3.1
C 18 : 0	2.2	1.3
C 18 : 1	36.2	37.8
C 18 : 2	46.7	48.6
C 18 : 3	8.2	8.5
C 20 : 1	0.9	0.7
Total	100.0	100.0
Tocopherol content (ppm)	1,058	1,029
Specific gravity (20℃)	0.914	0.926
Surface tension (25℃) (mN/m)	35.0	34.5
Interface tension(25℃) (mN/m)	23.5	12.5
Viscosity(20℃) (mPa･s)	63.8	78.6

（2）試料エマルションの調製

油相：水相＝1：1の容量割合で、水相における各塩類の濃度は0、0.025、0.05、0.1、0.25及び0.5Mとした。水和物である試薬も用いたが、そのままの分子量で濃度を変化させた。TAG及びDAG10mℓと各塩類水溶液10mℓをエクセルホモジナイザーED-3型（日本精機製作所）を用いて、10,000rpmで5分間攪拌し、36種類の試料エマルションを調製した。

（3）乳化安定性の評価

島田ら[6]は、本実験と同条件で調製した試料エマルションがDAGと塩類水溶液のみで調製されているにも関わらず、20℃で7日間静置しても全く分離しなかったことを報告した。そこで本報告は、試料エマルションを調製後直ちに10mℓ容ネジ口試験管に移し、70℃に設定したプログラム温度調節器SS-K-300型（いすゞ製作所）中に静置し、分離の様子を観察した。本報告では、水層の分離開始時間を測定し、安定性の尺度とした。一試料につき、10回行った。

（4）粒度分布測定

試料エマルションを調製後、直ちにその極少量をスライドガラスに取った。そこに試料エマルションの約倍量の観察用オイルを加え、静かにカバーガラスを載せた。

システム生物顕微鏡BX41型（オリンパス工

学工業）を用いて粒子径分布及び平均粒子径を一試料につき、約500～1,300個ずつ計測した。得られた画像を解析ソフトWin ROOF（三谷商事）で解析した。一試料につき、5箇所から試料を採取後測定し、それを10回行った。

（5）流動特性の測定

半径12㎜の3°コーンをセットしたコーンプレート式回転粘度計TV-20型（東機産業）を用いた。試料エマルションを調製後直ちに、その0.5mℓをシリンジで計り取って、コーンとプレート間に充填し、20℃で測定した。ローターの回転数を0.5～50rpmまで上昇下降させ、指針指示を自動記録させた。

（6）流動特性の解析

測定で得られた値を流動解析ソフトVA2000（東機産業）で解析した。試料エマルションのずり速度上昇カーブについて解析した結果、測定値は両対数グラフ上で直線に近似でき、Hershel Bulkleyの方程式に当てはまることが認められたので、下記の式に当てはめて粘性係数及び流動性指数を算出した。

$$S-S_0=K\cdot D^n$$

ここで、Sはずり応力（Pa）、S_0は降伏値（Pa）、Kは粘性指数（Pa・s）、Dはずり速度（s^{-1}）、nは流動性指数である。

降伏値については、小谷ら[7]に従い、Cassonの式より下記のCasson降伏値を算出した。

$$\sqrt{S} = \sqrt{S_c+\mu_c\cdot D}$$

ここで、S_cはCasson降伏値（Pa）、μ_cはCasson粘度（Pa・s）である。

3．結果及び考察

（1）乳化安定性の評価

TAGと各塩類水溶液の混合液は、ホモジナイザーで攪拌後、一時的に乳化状態を呈したが、いずれもすぐに分離した。DAGは構造上、TAGから脂肪酸が1つ外れており、OH基を有することから、両親媒性を持ち合わせているため、DAGエマルションは比較的安定であった。これより、以下DAGの測定のみ行った。

DAGエマルションの塩濃度変化における分離開始時間の平均値をFig. 1に示した。塩添加によって、全ての試料エマルションの安定性は高まった。特に、$CaCl_2$と$MgCl_2$の効果は著しく、0.025Mでは無添加エマルションと比較すると、安定性は4.5倍となった。安定性は0.1Mまで増大し、それ以上塩濃度が増加しても、大きな変化はみられなかった。他の塩類についても、同様の濃度依存性が認められた。アニオンがCl^-の塩で比較すると、2価の$CaCl_2$及び$MgCl_2$が1価のNaCl及びKClより分離時間が遅かった。アニオンをSO_4^{2-}のとした場合も同様の傾向にあり、$MgSO_4$がもっとも安定性が高く、次いで、Na_2SO_4、K_2SO_4の順であった。アニオンで比較すると、Cl^-がSO_4^{2-}より分離時間が遅かった。

この理由として、濃度ではなくイオン強度が影響するのではないかと考え比較した。しかし、同イオン強度の0.17M $MgCl_2$、0.13M $MgSO_4$、0.5M NaClを比較しても$MgCl_2 > MgSO_4 >$ NaClであり、イオン強度の影響はみられなかった。

MLSHEL P. ARONSONらは、油中水滴型エマルションに塩類を添加することによって、粒子の凝集が抑制され、安定性が高まること[8]を報告している。しかし、この報告はTAGを用いて、乳化剤存在下で行ったものであり、乳化剤のないW／O系における塩類の著しい効果については過去に全く報告されていない。

（2）DAGエマルションの粒度分布測定

エマルションは粒子の分散系であり、分散粒

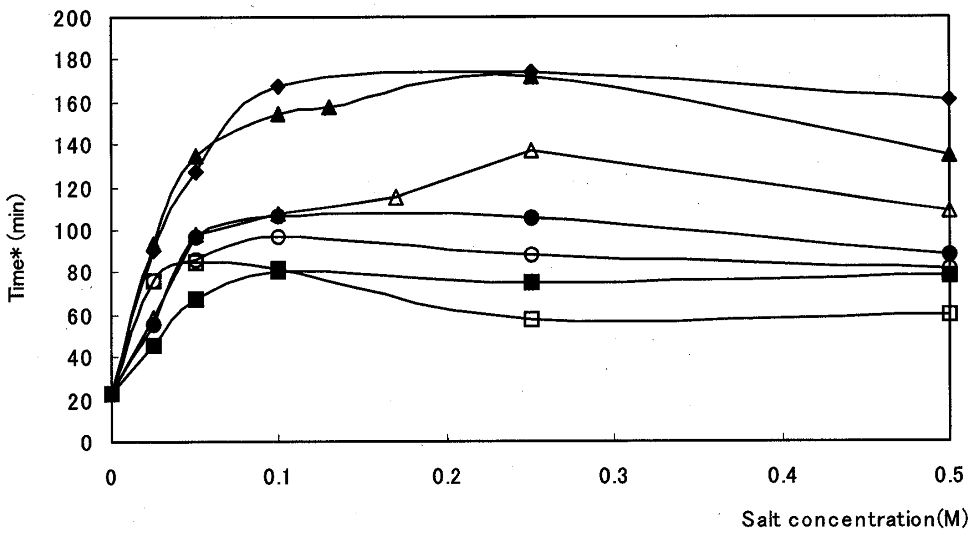

Fig. 1 The time vs the salt concentration of the DAG emulsions during storing at 70℃.
●NaCl, ■KCl, ◆$CaCl_2$, ▲$MgCl_2$, ○Na_2SO_4, □K_2SO_4, △$MgSO_4$
* The time at which the aqueous layer began to separate

子の径及びばらつきが小さい程、一般に乳化安定性が高い。そこで、試料エマルションの粒度分布測定を行った。

試料エマルションの各塩濃度における平均粒子径及び標準偏差をFig. 2に示した。DAGと水から調製したエマルションの平均粒子径及び標準偏差は、0.025M Na_2SO_4の間でのみ有意差があった。しかし、他の全ての塩類、全ての濃度のそれとの間に有意差は認められなかった。

Na_2SO_4については、今後検討していく点ではあるが、その他に有意差が認められなかったことから、粒子径以外の原因がDAGの乳化安定性に影響すると考えられる。エマルションの安定性は粘性の増加も大きく関与するため、流動特性について測定した。

(3) DAGエマルションの流動特性

NaClの濃度の異なるエマルションの流動特性の結果をFig. 3に示した。その他の塩に関してはTable 2にその特性をまとめた。

試料エマルションの流動曲線はいずれも、若干であるが降伏値をもち、塑性挙動を示した。下降カーブと上昇カーブの差はごくわずかであり、いずれの試料もチクソトロピー性はみられなかった。NaCl添加エマルションのずり応力は、DAGと水から調製したエマルションのそれより大きく、また、NaCl濃度の増加により、一層高まった。

また、他の全ての塩において、粘性係数及び降伏値が増加し、流動性指数は減少した。この変化は、濃度が高くなるほど大きい傾向がみられた。塩の種類について濃度別に比較すると、2価のカチオンを有する塩が1価のカチオンを有する塩より粘性係数が大きい傾向にあった。アニオンで比較すると、粘性係数は、Cl^-がSO_4^{2-}より大きかった。これらは、前項の乳化安定性の評価の結果と同様の傾向にあった。そこで、乳化安定性の結果と粘性係数との関係を検討した。結果をFig. 4に示した。横軸に分離開始時間Sを対数で示し、縦軸に粘性係数を示している。K_2SO_4の場合を除き、直線状に近似できた。特に、$CaCl_2$溶液で調製されたエマルションの決定係数R^2は0.989と最も高い値を示した。Cl^-イオンを有する塩の決定係数は0.930以上であり、

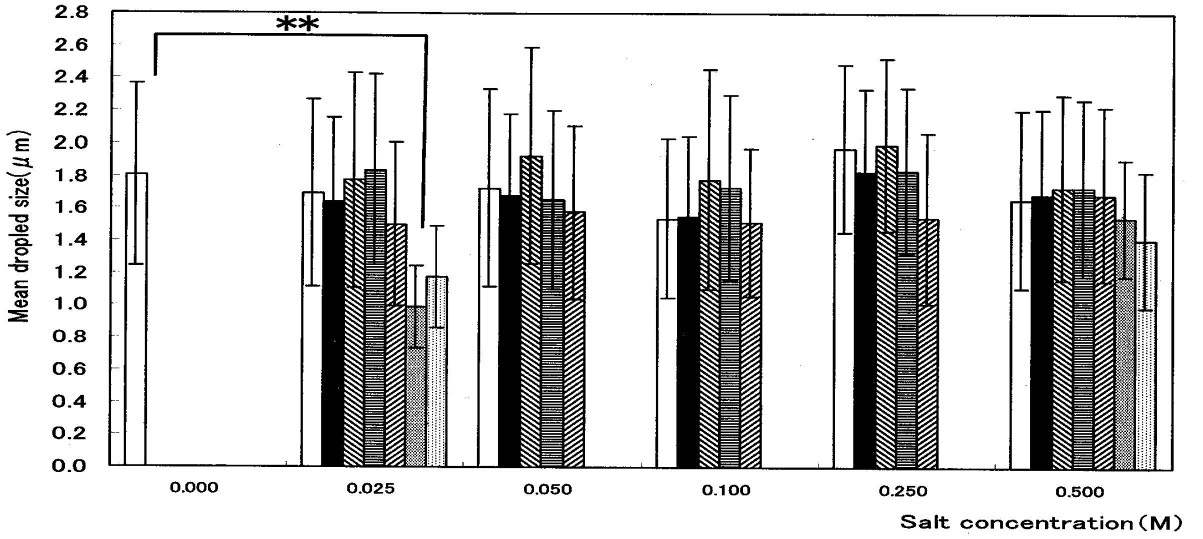

Fig. 2 Mean dropled sizes and their standard deviations for emulsions prepared with DAG using various concentration of salt solutions. ** $p<0.01$

□ NaCl, ■ KCl, ▧ $MgCl_2$, ▤ $CaCl_2$, ▨ $MgSO_4$, ▩ Na_2SO_4, ▦ K_2SO_4

乳化安定性と粘性の相関が高かった。一方、K_2SO_4以外のSO_4^{2-}を有する塩の決定係数は0.854～0.923であり、やや低かった。以上より、エマルションの乳化安定性の違いには、エマルションの粘度が大きく関与することが認められた。

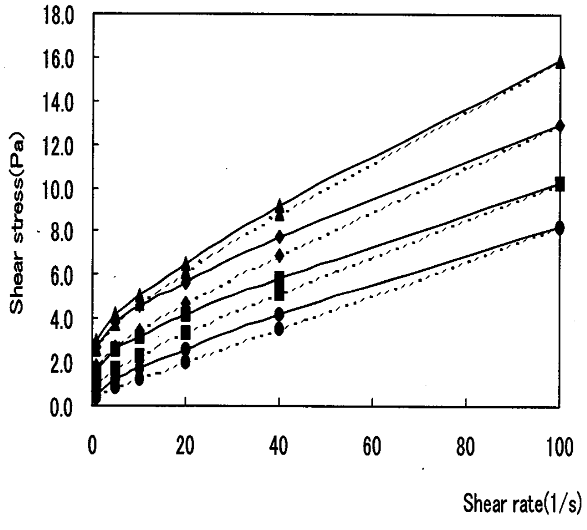

Fig. 3 Flow curves for emulsions prepared with DAG using NaCl solutions.

● 0M, ■ 0.025M, ◆ 0.1M,
▲ 0.5M, — up curve, --- down curve

試料エマルション中にイオンが存在すると、界面において電気二重層が形成し、電気二重層の厚さは2価のカチオンを持つ塩類が1価のカチオンを持つ塩類より、また、イオン濃度が高くなるほど薄くなることが知られている[9]。その結果、粒子間の距離が縮み、粒子が密になることによって[10]、エマルションの構造が強くなり、乳化安定性が高まると考えられる。以上の現象は、本質的には水系の理論であるが、非水系においても溶媒が若干電離する場合に適用される[11]。DAGは分子内にOH基を有しており、若干の極性を有し、TAG以上にプロトンの影響を受けると考えられる。以上より、本研究の試料エマルションにおいては、DAG中に若干の水分が溶解しており、界面にイオンを持つ溶媒和層が形成していると考えられる。この点に関して、現在検討中である。

Table. 2. Consistency index, Flow behavior index and Casson's yield for emulsions prepared with DAG using various concentration of salt solutions (20℃)

Salt	C(M)	K(Pa･s)	n	Sc(Pa)	Salt	C(M)	K(Pa･s)	n	Sc(Pa)
H_2O	0	0.486	0.588	0.305					
NaCl	0.025	1.417	0.373	1.23	Na_2SO_4	0.025	1.33	0.401	1.034
	0.05	1.998	0.385	1.6		0.05	1.451	0.386	1.163
	0.1	2.286	0.339	1.965		0.1	1.529	0.375	1.261
	0.25	2.461	0.357	2.057		0.25	1.539	0.373	1.268
	0.5	2.496	0.358	2.082		0.5	1.626	0.374	1.33
KCl	0.025	1.555	0.424	1.174	K_2SO_4	0.025	1.334	0.374	1.101
	0.05	2.01	0.386	1.611		0.05	1.685	0.362	1.389
	0.1	2.121	0.377	1.724		0.1	1.792	0.355	1.491
	0.25	2.536	0.355	2.129		0.25	1.839	0.346	1.564
	0.5	2.673	0.352	2.256		0.5	1.679	0.372	1.378
$CaCl_2$	0.025	2.033	0.393	1.611	$MgSO_4$	0.025	1.46	0.433	1.099
	0.05	2.287	0.37	1.864		0.05	1.659	0.412	1.286
	0.1	2.66	0.347	2.249		0.1	2.01	0.382	1.62
	0.25	2.751	0.346	2.312		0.25	2.156	0.375	1.756
	0.5	2.845	0.343	2.409		0.5	2.238	0.366	1.841
$MgCl_2$	0.025	1.938	0.397	1.519					
	0.05	2.342	0.367	1.917					
	0.1	2.578	0.354	2.149					
	0.25	2.825	0.342	2.4					
	0.5	2.899	0.341	2.464					

C; Concentration　K; Consistency index　n; Flow behavior index　Sc; Casson's yield value

4．要約

DAGと水相のみから形成されたエマルションの乳化安定性に及ぼす塩類の種類と濃度の影響を検討し、以下の結果を得た。

1）塩添加によって、全ての試料エマルションの安定性は高まった。安定性は、塩濃度0.1Mまでは濃度の増加に伴って増大し、それ以上塩濃度が増加しても大きな変化はみられなかった。2価のカチオンを持つ塩類の安定性は1価のそれより大きく、アニオンから比較すると、Cl^-がSO_4^{2-}より乳化安定性を高めた。

2）エマルションの平均粒子径及び標準偏差は、実験に用いた塩類では0.025M Na_2SO_4の場合を除き、無添加のエマルションとの間に有意差は認められなかった。また、塩濃度の間についても同様であった。

3）試料エマルションの粘性は、塩添加によって大きくなった。また、塩濃度が高くなるに伴って、粘性は大きくなった。2価のカチオンを持つ塩類は1価のそれより大きく、アニオンから比較すると、Cl^-がSO_4^{2-}より大きくなった。これは、乳化安定性の評価と同様の傾向であった。

本稿を終えるに当たり、実験にご協力頂いた本学生活科学科國井玲子氏、香田美根氏、山本香織氏に謝意を表すと共に、油脂試料の調製にご協力・ご助言を頂きました花王株式会社ヘルスケア第1研究所の皆様に厚く御礼申し上げます。

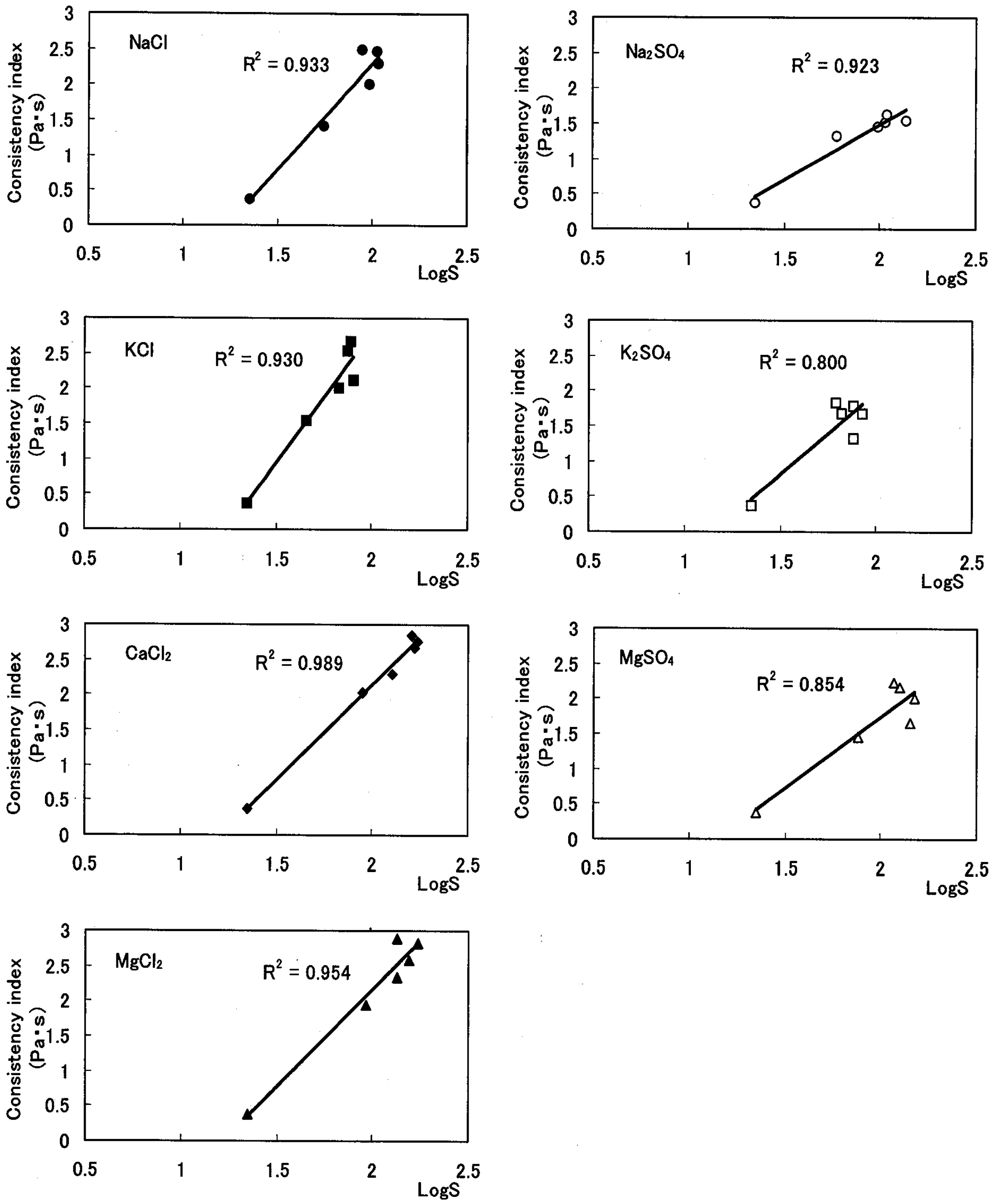

Fig. 4 Consistency index vs logarithm of the time for emulsions prepared with DAG using various concentration of salt solutions

引用文献

1）板倉弘重，ジアシルグリセロール油の食事治療への応用，栄養－評価と治療，19，4，504-511（2002）

2）長尾智紀，内藤幸雄，脂質栄養と成人病－調理油としてのジアシルグリセロールの効果－日本食生活学会誌，10，2，19-26（1999）

3）㈳日本食品工業編，食品工業における科学・技術の進歩（V），光琳，47-69（1992）

4）大橋きょう子，島田淳子，濃厚な水中油滴型エマルションの系におけるジアシルグリセロールの乳化特性，日本調理科学会誌，35，2，132-138（2002）

5）大橋きょう子，島田淳子，ジアシルグリセロールで調製したマヨネーズ様エマルションに及ぼす調味料の影響，日本家政学会誌，55，4，297-303（2004）

6）SHIMADA,A., OHASHI,K., Interfacial and Emulsifying Properties of Diacylglycerol, Food Science Technolgy Resertch, 9, 142-147（2003）

7）小谷スミ子，宮本勲，香西みどり，畑江敬子，島田淳子，高圧処理した卵黄の流動特性，日本家政学会誌，51，10，905-912（2000）

8）MICHAEL P.ARONSON and MICHAEL F.PETKO, Highly Concentration Water-in-Oil Emulsions:Influence of Electrolyte on Their Properties and Stability, J. of Colloid and Interface Science, 159, 134-149（1993）

9）ERIC DICKINSON，食品コロイド入門，幸書房，193－204（1998）

10）西成勝好，矢野俊正，食品ハイドロコロイドの科学，朝倉書店，87-89（1990）

11）北原文雄，渡辺昌，界面電気現象－基礎・測定・応用－，共立出版，117-140（1972）

（みどりかわ まり　昭和女子大学大学院生活機構研究科生活機構学専攻 院生）
（おおはし きょうこ　昭和女子大学生活科学部生活科学科 助教授）
（しまだ あつこ　昭和女子大学大学院生活機構研究科生活機構学専攻 教授）

受理年月日　平成16年9月30日
審査終了日　平成16年11月30日