

助成番号 0743

食品乳化剤のエマルション膜形成に及ぼす添加塩効果

池田 宜弘

福岡女子大学人間環境学部環境理学科

概要 本研究では、食品エマルションなどのエマルション状態に及ぼす添加塩の効果を明らかにすることを旨とし、エマルション系で形成される液体薄膜(エマルション膜)への添加塩効果について検討を行った。まず、最初に、安定な単独のエマルション膜が作成可能な一般的なイオン性界面活性剤(テトラデシルトリメチルアンモニウム)と無機塩(NaBr)の系で、油相中での水相薄膜形成に及ぼす添加塩効果について研究を行った。実験では、薄膜の界面間相互作用によって生じる膜張力変化($\Delta\gamma^f$)を塩濃度の関数として測定し、エマルションの膜構造がコモン黒膜からニュートン黒膜へと泡膜と同様な転移を起こすことが明らかとなった。この転移は、添加塩のイオンの遮蔽効果によって界面の静電的な相互作用が減少することに起因している。さらに、油相の存在しない泡膜系で得られた結果と比較したところ、添加塩によって生じる薄膜形成の界面間相互作用エネルギーの減少は泡膜よりエマルション膜のほうが少ないこと、すなわちエマルション膜への添加塩の効果が泡膜と比較するとエネルギー的に小さいことが明らかとなった。さらに、膜構造の転移を詳細に解析するため、転移濃度前後で $\Delta\gamma^f$ を様々な温度で測定した。得られた結果の解析から、転移と同時に膜表面の界面過剰エントロピーやエネルギーが、微小に、しかし、不連続に減少していることがわかった。この結果は、添加塩の効果により、C14TABとNaBrで形成された分子膜の膜構造も、薄膜の膜厚の変化に伴って、より凝集した状態へ変化していることを示している。次に、実際に食品乳化剤の成分であるジパルミトイルフォスファチジルコリン(DMPC)で安定化された油相膜のエマルション膜について研究した。 $\Delta\gamma^f$ の概算値は、C14TABの水相膜と比較すると絶対値にして大きな値となった。しかしながら、DMPCエマルション膜は非常に不安定で、今回の研究では、 $\Delta\gamma^f$ の濃度・温度依存性を求めることはできなかった。実際に食品乳化剤として使用されるレシチンなどは、リン脂質化合物の混合物であり、安定な膜について研究を進めるためには、数種のリン脂質を混合することなどを検討する必要があると思われる。

1. 緒言(研究目的)

マーガリン・ドレッシング・マヨネーズ・バターなどエマルションを利用した加工食品が我々の身の回りに存在し、それらの食品においては、本来は二相に分離して混和しない2種の液相(あるいは固相)を、一つの相を微小粒子としてもう一つの相の中に分散させて、食品としての有効性を発揮させている。しかしながら、たとえば、マヨネーズなどにおいては、長期の保管あるいは温度の変化などにより、分散している油相が遊離し景観を損なうだけでなく、マヨネーズ本来の味わいが損なわれてしまう。このように、加工されたエマルション食品においても、その他の化粧品エマル

ションや工業エマルション製品と同様に、エマルションの安定性は重要な問題である。^{1,2)}

ところで、エマルションの状態は様々な観点から議論することができるが、その一つに界面化学的な視点からの考察が可能である。特に、微小な液滴が分散する系では、界面の面積が非常に大きくなり、その結果として、界面のエネルギーあるいは界面間に働く相互作用が系の状態を左右する。さらに、エマルションの崩壊へ進行する過程においても液滴界面間の相互作用が関与するいくつかの現象から構成されている。^{3,4)} その一つの過程に、液滴の凝集と合一の過程がある。特に、合一過程は、液滴間に形成され

た薄膜が崩壊し、二つ以上の液滴が大きな液滴へと変化する過程であり、エマルションが崩壊する最終段階の過程である (Fig. 1)。しかしながら、もし、ここで液滴間に形成される液体薄膜が安定に存在する系 (実際には界面に吸着し形成された界面活性剤あるいは乳化剤の 2 分子膜によって安定化された薄膜系) であれば、二つの液滴は合一することなく、結果的にエマルション状態が維持されることになる。すなわち、エマルション系の安定性には、この液体薄膜の構造及び安定性が一つの重要な要因となっていると考えることができる。

これまで、液体薄膜に関する研究は、界面化学の分野では様々な観点から研究が進められてきている。特に、界面活性剤の吸着し 2 分子膜が形成された界面間の相互作用については、DLVO 理論などを用いて理論的に吟味され、その中で静電的な相互作用が添加塩の濃度に依存して変化することが示されている。^{1, 3-5)} すなわち、塩濃度はこの薄膜の状態を大きく左右する一つの因子である。しかしながら、これらの研究は、空気中で形成される液体薄膜である泡膜 (いわゆるシャボン玉の膜) の状態に注目した研究が大部分であり、エマルション系で観測される油相中の水相の薄膜 (O/W 型エマルション系での薄膜) や水相中の油相の薄膜 (W/O 型エマルション系での薄膜) に関する研究は泡膜研究と比べると研究例がはるかに少ない。^{6,7)} これは、泡膜と比較して、単独なエマルション膜を安定に形成させてその物性を測定することが非常に困難であることに起因している。しかしながら、使用する界面活性剤 (乳化剤) の純度、測定に使用する器具の工夫、さらには薄膜形成に関与する二相の相互溶解平衡などに十分な注意を払うことで、いくつかの系で安定な (あるいは準安定な) エマルション膜を単独で形成し、その物性を測定することは

可能である。

本研究では、エマルション膜形成の基本的なメカニズムを探り、さらに添加塩の影響について定量的な評価を行うことを目的として、形成される安定なエマルション膜の物性の一つである膜張力 γ^f を測定し、界面間相互作用やその相互作用の原因となる界面構造あるいは 2 分子膜構造について検討を行なった。薄膜の膜張力は、もし正確な測定ができればその熱力学的な解析から薄膜の状態あるいは形成のメカニズムを解明するための熱力学量を算出することができるため、⁸⁻¹⁰⁾ 重要な薄膜物性の一つである。しかしながら、エマルション膜においては、これまで膜張力測定はほとんどなされてなく、この観点からも本研究における結果は乳化現象の解明に役立つ新しい知見が与えらる。本研究では、(1) 薄膜形成への添加塩の基本的な影響を明らかにするために、一般的な界面活性剤であるテトラデシルトリメチルアンモニウムブロマイド (C14TAB) を用いて安定化された水相の泡膜及びエマルション膜形成に対して添加塩 (NaBr) がどのような効果を及ぼすかを膜張力測定等から検討し、さらに、(2) 食品で利用される乳化剤のレシチンに含まれる成分であるジパルミトイルホスファチジルコリン (DMPC) を用いて油相のエマルション膜形成について検討を行なった。

2. 研究方法

2.1 試薬

イオン性界面活性剤であるテトラデシルトリメチルアンモニウムブロマイド (C14TAB) は、購入試薬 (Sigma 社) をアセトンとエタノールの混合溶媒から 3 回再結晶を繰り返すことにより、精製して使用した。ジパルミトイルホスファチジルコリン (DMPC) は購入試薬をそのまま利用した。

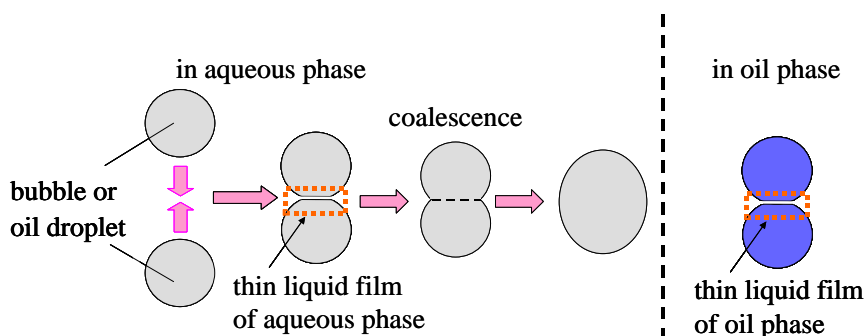


Fig. 1. Illustration of thin film formation and coalescence process

また、添加塩の臭化ナトリウム(和光純薬工業)は、表面活性な有機物を完全に除去するために、500°Cで約5時間加熱してから使用した。また、油相として利用したドデカン(和光純薬工業)およびベンゼン(和光純薬工業)は、減圧蒸留あるいは常圧での蒸留により精製した。水は、アルカリ性条件下で過マンガン酸カリウムを添加して蒸留を3回繰り返すことにより精製した。

2.2 実験装置

薄膜は、Fig. 2a に示してあるような構造のガラスキャピラリーを利用した Scheludko-Exerowa 型薄膜形成セル⁷⁾を利用して作成された。操作としては、薄膜形成の液相をシリンジ内に入れ、テフロン製アダプターで側管と接続した後、液をキャピラリー内に側管から押し出すことによってキャピラリー内に液を保持させた後、再度、液を吸い出すとキャピラリー内にある液滴のメニスカス部分の中央に比較的厚さのある薄膜が形成される。形成された薄膜はその後、界面間相互作用により平衡状態の膜厚へと自発的に薄膜化し、最終的に安定な薄膜(黒膜)が形成される。泡膜形成の場合は、蒸気相中で薄膜形成を行うが、エマルション膜の場合は、O/W 型エマルション系の膜(水相薄膜)ではシリンジ内に水相を入れた後キャピラリーを油相に挿入して薄膜を形成し(Fig. 2b)、W/O 型エマルション系の膜(油

相薄膜)の場合はシリンジ内に油相を入れた後キャピラリーを水相に挿入して薄膜を形成した。

2.3 膜張力の測定方法

薄膜の膜張力 γ^f は、薄膜表面の界面張力 γ に起因して膜全体に働く張力であり、薄膜形成において界面間に相互作用が働かない場合は、通常の界面張力の和、すなわち 2 倍の界面張力の値 2γ となるが、エマルション膜形成などにおいて、界面間相互作用の結果として決まった厚さの安定な薄膜が形成される場合は、 2γ とは異なる膜張力となる。この場合、Fig. 2a のような装置で薄膜が形成される時には、メニスカス部分を形成するバルクな液体界面と接する領域で有限な角度が観測される。したがって、膜張力 γ^f 、あるいは 2γ を基準としたときの膜張力変化(または薄膜化に伴う膜張力変化) $\Delta\gamma^f = \gamma^f - 2\gamma$ は、メニスカス部分の界面張力(一般的なバルク界面の界面張力)と接触角を測定することによって、求めることができる(Fig. 3)。本研究では、界面張力は懸滴法を利用して油相中でガラスキャピラリー先端に水相液滴を形成し測定した。また、接触角は Expansion 法と呼ばれる方法を用い、^{7, 11)} Scheludko-Exerowa によって考案された薄膜形成セル内で薄膜形成に伴う薄膜のサイズ変化を測定することによって求めた。

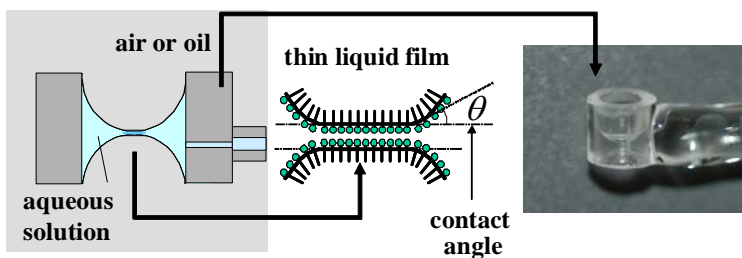


Fig. 2a. Glass capillary for thin liquid film formation



Fig. 2b. Photograph of setup for emulsion film

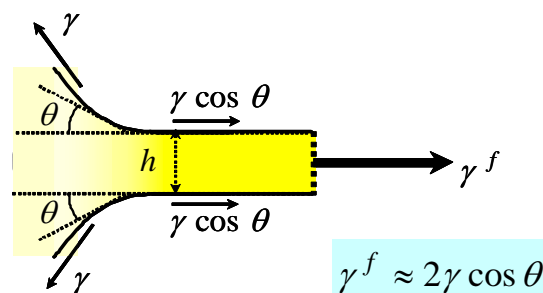


Fig. 3. Force balance between the film tension γ^f and the bulk interfacial tension γ

3. 研究結果

3.1 薄膜形成に対する添加塩の効果(薄膜形成の状態図)

Fig. 4 に、C14TAB 系で界面活性剤濃度を一定として、膜張力を求めるために測定された接触角の添加塩濃度変化を示してある。接触角がある塩濃度を境に急激に増加する結果が得られた。この変化は、薄膜の状態がコモン黒膜(CBF)からニュートン黒膜(NBF)へ転移することに起因するものであり、同様の結果は、種々の油相中で形成されたエマルジョン膜においても観測された。さらに、泡膜系で界面活性剤濃度を変化させて測定した結果、この転移を示す塩濃度は界面活性剤の濃度によらずほぼ一定の値を示し、C14TAB 系の泡膜系において Fig. 5 のような膜形成の

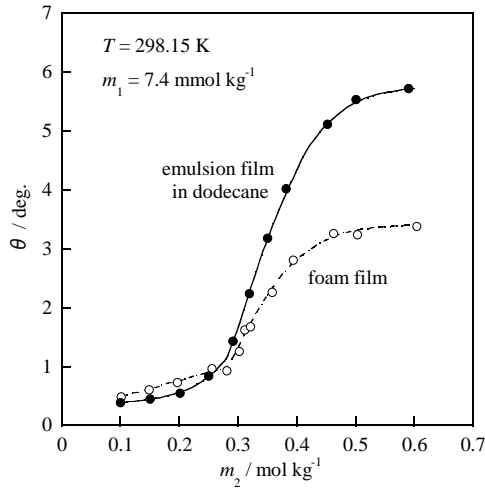


Fig. 4. Contact angle vs. salt concentration plots at C14TAB concentration of 7.4 mmol kg^{-1}

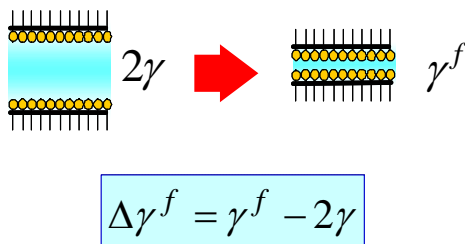


Fig. 6. Film tension change with thin film formation

状態を表す図が得られた。

3.2 膜張力変化の測定について

C14TAB 系において、薄膜形成の熱力学変化を求めるために、添加塩濃度および温度を変化させて接触角および界面張力を測定し、薄膜の膜張力変化 $\Delta\gamma^f = \gamma^f - 2\gamma$ を求めた (Fig. 6 参照)。まず、Fig. 7 には、一定の C14TAB 濃度 (CMC 以上) における $\Delta\gamma^f$ の添加塩濃度依存性の結果が示されてある。低塩濃度領域の CBF 膜形成と高塩濃度領域の NBF 膜形成の両方で $\Delta\gamma^f$ の値は負となっているが、特に NBF 形成においては塩濃度の増加とともに $\Delta\gamma^f$ の値は顕著に減少している。また、泡膜系と比較すると、エマルジョン膜系での $\Delta\gamma^f$ の絶対値の値は全濃度領域において小さい値となっている。

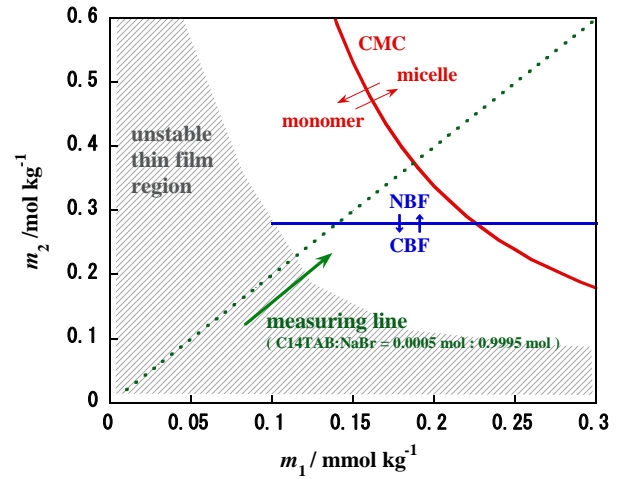


Fig. 5. Aggregation in foam system as a function of C14TAB concentration (m_1) and NaBr concentration at 298.15 K

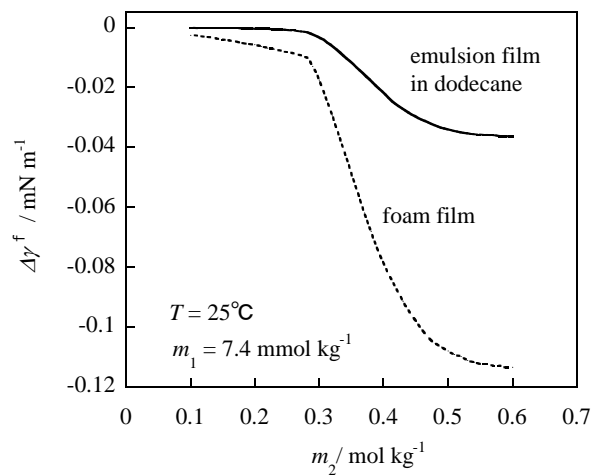


Fig. 7. Film tension change vs. salt concentration curves

さらに、薄膜形成において形成される界面活性剤や乳化剤の2分子膜構造に関する知見を得る目的で、熱力学的な解析が比較的容易に実施できる CMC 以前の濃度領域において、Fig. 5 の点線に沿って濃度を変化させ、CBF から NBF への転移に伴う接触角の変化を温度を変化させて測定し (Fig. 8)、さらにその結果から、膜張力変化 $\Delta\gamma^f$ の濃度および温度依存性を見積もった。その結果、 $\Delta\gamma^f$ は、CBF 領域では濃度・温度依存性は小さいが、NBF 領域では、界面活性剤 (乳化剤) + 添加塩の全濃度の増加とともに減少し、温度の増加とともに増加する (絶対値が小さくなる) 結果が得られた。

以上の結果は、エマルション膜形成を熱力学的に解析する上で、重要な結果であり、これまでの界面化学分野の研究においてもほとんど得られていない結果である。

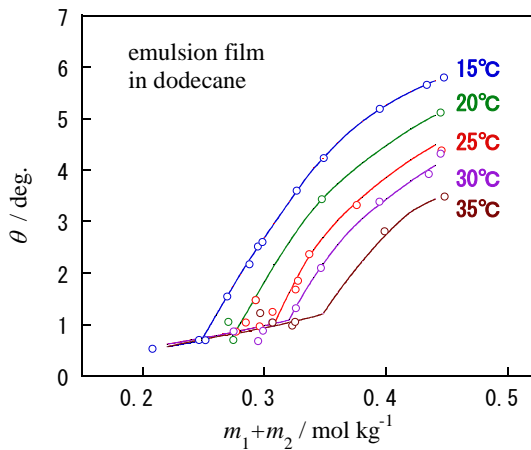


Fig. 8. Contact angle vs. molality curves at various T

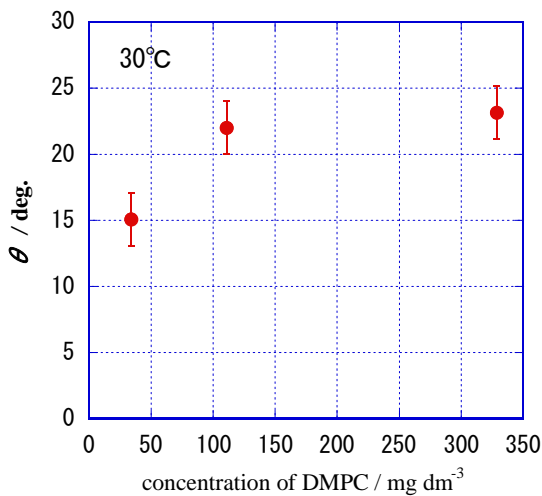


Fig. 10. Contact angle vs. concentration plots at 303.15 K

3.3 DMPC 系におけるエマルション膜形成

レシチンの成分である DMPC を用いて、C14TAB とは異なる型の W/O 型エマルション系で形成されるエマルション膜 (油相薄膜) に関する知見を得る目的で、接触角測定を実施した。しかしながら、DMPC による安定なエマルション膜形成は非常に困難で、ほとんどの場合、薄膜の形成過程で膜が破裂するか膜が形成されたとしても数分以内で破裂した。このため、C14TAB と同程度の精度で膜張力の濃度変化などの知見を得ることは困難であった。特に、界面張力測定においては平衡値に到達するのに数日かかるなどの問題も確認された。その中で、ベンゼンに DMPC が溶解した系では、黒膜形成を観測することができ (Fig. 9)、接触角の値が 20° 前後であること (Fig. 10)、および DMPC の濃度が高くなると界面張力が約 2.0 mN m^{-1} まで減少し、その後ほぼ一定となることがわかった。

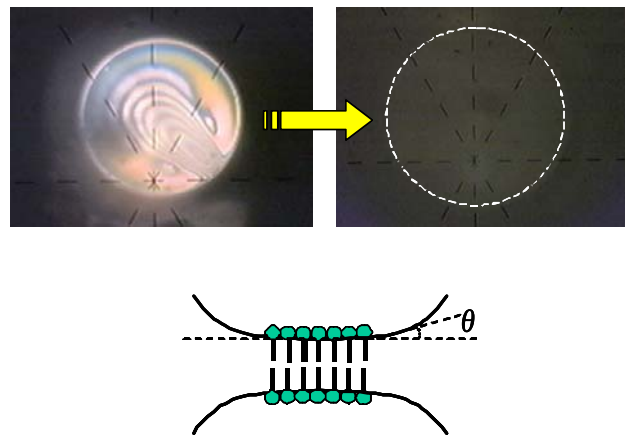


Fig. 9. Formation of black film of DMPC-benzene solution in water phase at 30°C

4. 考 察

4.1 エマルション膜形成における添加塩効果

エマルション膜においても泡膜の場合と同様にコモン黒膜(CBF)からニュートン黒膜(NBF)への転移が起こっていることが確認された。界面間相互作用に関するDLVO理論によれば、界面間の相互作用エネルギー F は、ファンデルワールス力・静電的反発力・水和力に起因する相互作用エネルギー(それぞれ F_{vw} , F_{el} , F_{hd})の和として、⁵⁾

$$F = F_{vw} + F_{el} + F_{hd}$$

のように表される。そして、添加塩の濃度増加により、界面に形成される電気二重層でのイオン拡散層の厚みが減少し、結果として静電的相互作用(反発的相互作用)エネルギー F_{el} が減少するため、膜厚が変化することが予測されるが、ここでの結果はその添加塩の効果がエマルション膜の場合においても同様に働いていることを示している。

ところで、界面熱力学の関係式を展開すると次式が導出される。

$$\Delta\Delta f^P \approx \Delta\gamma^f$$

ここで、 $\Delta\Delta f^P$ は、薄膜化に伴う界面過剰ヘルムホルツ自由エネルギー変化であり、DLVO理論での相互作用エネルギー F と近似的に等しいとみなすことができる。したがって、Fig. 6の $\Delta\gamma^f$ の値の相違は、界面間の相互作用の相違を表していると考えられる。すなわち、エマルション膜における界面間相互作用が、泡膜と比較すると弱い相互作用であることが分かる。この結果は、油/水/油の界面間におけるファンデルワールス力が空気/水/空気の界面間と比較すると、大きく減少すること(約 1/10)に起因している。しかしながら、この場合、DLVO理論によれば黒膜が転移する添加塩の濃度にも大きな変化が見られるはずであるが、転移濃度にはそれほど大きな相違が見られていない。この理由を検討していくと、エマルション膜においては、油相の影響により界面での界面活性剤の集合状態に変化を生じ、静電的相互作用(反発的相互作用)にも大きな変化が生じていると結論付けることができる。このように、添加塩の薄膜構造への影響については、泡膜とエマルション膜で定性的には同様な影響が見られるが、定量的な観点からすると明確な相違が生じていると考えられる。

4.2 薄膜の構造変化に伴う界面熱力学量変化

添加塩のエマルション膜形成への効果を明確にするためには、薄膜表面(薄膜と周囲の相との界面)の状態を明らかにすることは重要である。そこで、熱力学的な解析が容易なCMC以前の濃度領域において、泡膜やエマルション膜の膜張力を濃度および温度の関数として測定し、薄膜化に伴って生じる界面活性剤(乳化剤) + 添加塩の全表面密度変化および薄膜表面での過剰エントロピー変化を求めた。得られた結果がFig.11とFig.12に示してある。得られた結果は、CBFからNBFへの膜構造の転移が生じると、全表面密度変化の微小な増加や界面過剰エントロピーの減少が生じていることを示している。この結果は、添加塩効果によりCBFからNBFへの転移が生じる(薄膜の膜厚変化が生じる)と、その薄膜表面においても界面構造(あるいは界面活性剤(乳化剤)と添加塩による2分子膜の構造)の変化が同時に起こっていることを示している。さらに、泡膜とエマルション膜では、界面の熱力学量変化に相違が見られる(エマルション膜系の変化量が小さい)が、これにはエマルション膜において、界面間相互作用が弱いこと、および油相と界面に吸着している界面活性剤分子が相互作用していることが影響していると考えられる。

4.3 DMPCのエマルション膜形成とその界面間相互作用

結果に記述したように、DMPC単独による安定な薄膜形成は非常に困難であった。食品乳化剤として利用されるレシチンは、他のリン脂質も混ざった混合乳化剤系であり、安定な薄膜形成においては、数種の脂質分子が混合した2分子膜形成が重要となると考えられる。しかしながら、接触角測定の結果、高濃度条件で20°前後の値が得られていることから、W/O型エマルション系における油相薄膜の場合にも一定の厚さを有する安定な薄膜(油黒膜)が形成されると考えられる。さらに、今回得られている接触角と界面張力の結果から、 $\Delta\gamma^f$ を見積もると約0.24 mN m⁻¹となり、C14TABと比較して、絶対値の値はかなり大きい。すなわち、リン脂質などが添加されて形成される油薄膜における界面間は、水相薄膜と比較してかなり強く相互作用している状態にあると考えられる。

さらに、詳細な膜形成を明らかにするためには、より安定な薄膜形成の条件を見つけて、実験を行う必要がある。

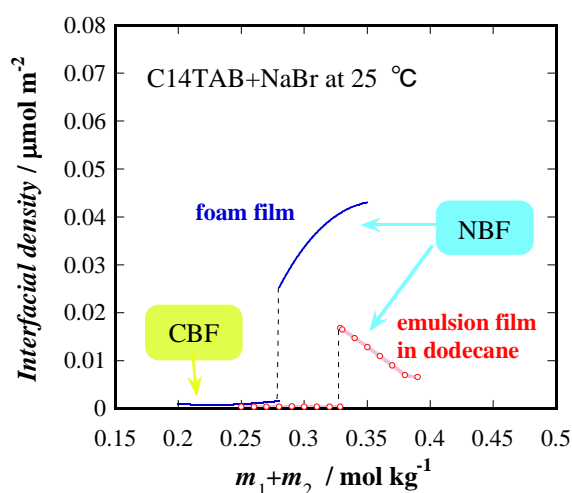


Fig. 11. Interfacial density change of film formation vs. concentration plots at 298.15 K

5. まとめおよび今後の課題

本研究において、これまで詳細な研究がなされていなかったエマルション膜形成における添加塩の効果について、膜形成における界面間相互作用変化、2分子膜の界面密度変化、界面における過剰エントロピー変化などの熱力学量変化に関する情報を得ることができた。これらの情報は、膜構造の変化や膜形成のメカニズム、薄膜の安定性などを考える上で重要な情報であり、さらに、食品エマルションなどのエマルション系における乳化剤の機能や添加塩効果を解明していくためにも有用な情報である。したがって、ここでの研究手法を、実際の様々なエマルション系で形成される薄膜に対して適用することで、これまで得られていない新しい熱力学的観点からのエマルション形成の詳細な議論が可能になると思われる。ただし、実際の食品乳化剤が種々の界面活性物質の混合物であることから、実際の系での現象をとらえるためには、混合乳化剤によって安定化されるエマルション膜の挙動に関する知見も必要となると考えられる。

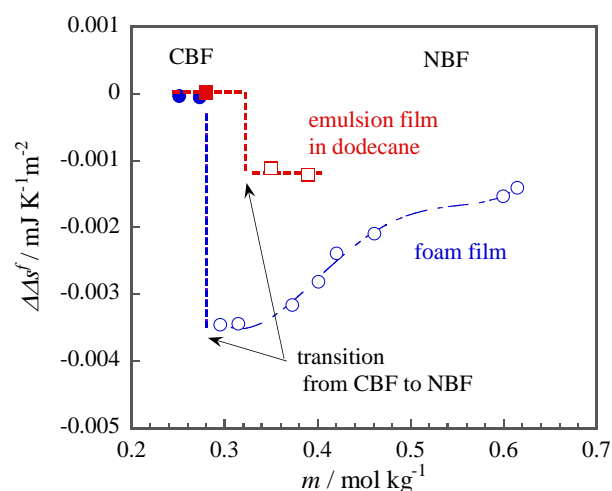


Fig. 12. Interfacial entropy change of film formation vs. concentration plots at 298.15 K

文献

1. 古澤邦夫監修、「新しい分散と乳化の科学と応用技術の新展開」、(テクノシステム) (2006)
2. 戸田義郎、門田則昭、加藤友治、「食品乳化剤」、(光琳) (1997)
3. 'Modern Aspects of Emulsion Science', ed. B. P. Binks, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.
4. J. Bibette, F. Leal-Calderon, V. Schmitt, P. Poulin, 'Emulsion Science', Springer, 2002.
5. J. Israelachvili, 'Intermolecular and Surface Forces 2nd ed.', Academic Press, London, 1992.
6. 'Foams (Surfactant Science Series vol. 57)', eds. R. K. Prudhomme, S. A. Khan, Marcel Dekker, New York, 1995.
7. D. Exerowa, P. M. Kruglyakov, 'Foam and Foam Films', Elsevier, Amsterdam, 1998.
8. M. Aratono, T. Toyomasu, N. Ikeda, T. Takiue, J. Colloid Interface Sci., (1999), **218**, 412.
9. H. Iyota, R. Krustev, H.-J. Mueller, Colloid Polym. Sci., (2004), **282**, 1329.
10. N. Ikeda, R. Krustev, H.-J. Mueller, Adv. Colloid Interface Sci., (2004), **108-109**, 273.
11. R. Krustev, H.-J. Mueller, Langmuir (1999), **15**, 2134.

No. 0743

Salt Effect on the Emulsion Film Formation with Food Emulsifiers

Norihiro Ikeda

Faculty of Human Environmental Science, Fukuoka Women's University

Summary

In this study, the stable single emulsion film has been investigated to understand the effect of salt on the emulsion system such as food emulsion. At first, the fundamental effect of added salt on the emulsion film formation has been investigated by using ionic surfactant of tetradecyltrimethylammonium bromide (C14TAB) and NaBr. The change in the film tension caused by the interaction between the thin film interfaces ($\Delta\gamma^f$) has been measured as a function of salt concentration. The result shows that, as observed for foam films, the transition of the structure of emulsion film takes place from the common black film (CBF) to the Newton black film (NBF), which is attributable to the decrease in the electrostatic interaction by shielding effect of added salt ions. By comparing the result with the one of foam film system, it is also confirmed that the decrease in the total interaction energy of thin film formation caused by added salt is smaller in the emulsion film than in the foam film. Furthermore, the detailed thermodynamic analysis for the transition of film structure from CBF to NBF has been performed by measuring $\Delta\gamma^f$ at various temperatures around the salt concentration of transition. From the analysis of the results it is shown that the interfacial excess entropy and energy decrease slightly but discontinuously with the transition. This suggests that the structure of the interfacial bilayer of C14TAB formed with NaBr becomes more condensed one together with the decrease in the film thickness. Secondly, the emulsion film of oil stabilized by dipalmytoylphosphatidylcholine (DMPC), which is practically used in some food emulsions, has been investigated. The $|\Delta\gamma^f|$ value has been roughly estimated and is clarified to be much larger than the corresponding one of the aqueous film of C14TAB system. However the emulsion film of DMPC is not so stable to investigate the concentration and temperature dependences of $\Delta\gamma^f$.