

## 蠶油分散系の研究 (其二)

### 蠶油エマルジョンに就て

金子英雄  
山本賢市

#### 1. 緒言

第一報としては蠶体煮沸水溶液の性質を測定したるに多くの點に於て純エマルジョンの性質と異なりたるを見たり。次に蠶油を水中に乳化剤を用ひて分散し純エマルジョンを作りその性質を他の油類のそれと比較せり。

#### 2. 蠶油原料の精製

粗製蠶油一立に稀硫酸 (比重 1.38) 80c.c. を加へ逆流冷却装置並びに攪拌器を具ふるフラスコ中に入れ絶えず攪拌しつゝ約一時間 100° C 内外に温めて混和せしむ。液の外観殆んど黑色となるに到りて加熱を止め、液を分液漏斗に移し熱湯を以て數回洗滌して硫酸を除き去る。

後放置して油中に分散せる水分を除く。次に油をビーカーに移し蒲原粘土 120 g を加へて徐々に温度を上げて 120°~130° C に至りて止む。その間絶えず攪拌す。放置して粘土を沈下せしめ減壓漏斗を用ひて濾過して精製す。

#### 3. 蠶油量と乳化率

先づ最初乳化剤を用ゐずに蒸溜水に次の割合に蠶油を加へて全容を 100 c.c. となし、手にて 500 回振盪し二時間室温にて放置せる結果乳化率 (%) は次の如し。乳化率は乳化されずに水面に分離聚積せる油の量より間接に求めたり。

(A) 精製蠶油

加へたる蠶油量 (c.c.)	乳 化 率	乳化量(c.c.)
0.3c.c.	50%	0.15c.c.
0.4	40	0.16
0.8	30	0.24
1.0	27	0.27
2.0	22	0.44
3.0	16	0.50
4.0	12	0.48

(B) 粗蠶油

加へたる蠶油量 (c.c.)	乳 化 率	乳 化 量
0.3c.c.	55.8%	0.17c.c.
0.4	57.5	0.23
0.5	45.0	0.23
1.0	32.8	0.38
2.0	27.5	0.55
3.0	20.4	0.61
4.0	15.7	0.63

精製せざる粗蠶油は精製せるものよりも乳化され易くいづれも蠶油量 4% まで加へたる時は乳化量は添加蠶油量の増すにつれて増加す。

#### 4. 乳化剤の影響

蝟油の含量は 2% として之れに種々なる乳化剤を加へて前述の如く乳化せしめたる結果は次の如し。

(A) 精製蝟油  
(乳化劑量は乳狀液 100 c.c. 中の含量)

乳 化 劑 \ 乳 化 劑 量	0	0.02瓦	0.04瓦	0.1瓦	0.2瓦
カゼイン	27%	84%	90%	91.25%	88.5%
糊精	—	87.5	89.75	88.75	81.0
油酸曹達	—	82.5	90.25	87.3	82.7
アラビヤゴム	—	79.0	82.15	85.5	90.75
セリシン	—	73.5	82.2	84.17	80.12
セリシン A	—	67.8	82.2	85.5	84.75
セリシン B	—	79.15	82.2	83.75	75.5
アルブモーズ	—	73.0	85.0	82.2	79.0
ゼラチン	—	67.0	76.5	81.0	78.3
マルセイユ石鹼	—	82.75	83.7	80.25	78.3

但セリシンはセリシン A 及びセリシン B の混合物なり。

エマルジョン 100 c.c. 中に乳化剤 0.04~0.1瓦含有せらるゝ時最大の乳化力を示し、カゼイン、糊精、油酸曹達、アラビヤゴム及びセリシン等は周知の如く良好な乳化剤なり。而してかかる乳化剤含量に於てはセリシン A の乳化力はセリシン B のそれより大なり。

次に粗製蝟油に對する結果は次の如し。

(B) 粗製蝟油

乳 化 劑 \ 乳 化 劑 量	0	0.02瓦	0.04瓦	0.1瓦	0.2瓦
カゼイン	32.8%	87.0%	94.58%	90.0%	80.8%
油酸曹達	—	83.2	91.35	90.1	86.0
糊精	—	88.5	90.5	89.5	87.8
アラビヤゴム	—	88.0	90.0	89.5	94.4
アルブモーズ	—	81.2	88.3	95.0	89.5
マルセイユ石鹼	—	85.3	86.0	85.5	82.9
セリシン	—	80.25	83.2	81.5	79.25
セリシン A	—	77.0	79.0	81.5	87.7
セリシン B	—	83.5	84.0	79.1	74.5
ゼラチン	—	82.5	83.6	82.9	80.8

蝟油の乳化に對してはセリシン及びゼラチンの作用略類似す。更らに其の乳化力より比較すればセリシン A はアラビヤゴムにセリシン B はゼラチンにその行動類す。

### 5. 油粒子の大きさ

カゼインを乳化剤として用ゐた蝟油の oil in water エマルジョンを限外顯微鏡下で眺むれば油分散粒子は球状を呈し盛んにブラウン運動をなす。その大きさ及び酸、アルカリの影響は次の如し。但し  $v$  はエマルジョン 10 c.c. に對して添加せる 1/10 規定の HCl 又は NaOH 溶液量 (c.c.) を示す。

## HCl の 影 響

v	精製 蛹油 (分散油含量 0.92%)	粗製 蛹油 (分散油含量 0.93%)
0	1~5 $\mu$ (直徑)	1~5 $\mu$ (直徑)
0.1	1~5.5 $\mu$	1~5 $\mu$
0.5	1~8 $\mu$	1.2~5.6 $\mu$
1.0	2.5~3.5 $\mu$	2~6 $\mu$
2.0	2.5~12.5 $\mu$	2~10 $\mu$
5.0	3~16 $\mu$	2.5~15 $\mu$

蛹体煮沸水溶液と反対に通常のエマルジョンの如く酸添加によりて乳化剤の保護層の破壊によりて不安定化して油分散粒子は次第に大粒子となる。而して蛹油エマルジョンの油粒子の大きさは略牛乳中のそれに等し。

## NaOH の 影 響

v	精製 蛹油 (分散油含量 0.92%)	粗製 蛹油 (分散油含量 0.93%)
0	1~5 $\mu$ (直徑)	1~5 $\mu$ (直徑)
0.1	1~5 $\mu$	1~5 $\mu$
0.5	1~5 $\mu$	1~5 $\mu$
1.0	1~5.5 $\mu$	1.2~5 $\mu$
2.0	1~6 $\mu$	1.5~5.5 $\mu$
5.0	1~6 $\mu$	2~6 $\mu$

エマルジョン中にアルカリの添加によりても油粒子の大きさはアルカリ濃度の増加につれて徐々に増す。その増し方は酸添加の場合に比して極めて少なり。之れ次の界面張力の變化に於て見る如く一面に於てはアルカリは油粒子の分散性を高めむとするに由ると考へらる。粒子の大きさへの酸及びアルカ

リの影響は通常のエマルジョンの場合と同様なり。

## 6 エマルジョンの界面張力

エマルジョンの生成とその界面張力とは密接な関係を有すれどもエマルジョンの安定度は必ずしも界面張力の低きことと一致せず。牛乳の常温に於ける界面張力は 52.8 ダイン/cm. であり多くの油の純エマルジョンのそれは 45~50 ダイン/cm. 位なり。之れに電解質を加ふれば界面張力の變化を來し従つてエマルジョンの安定さにも影響を及ぼす。但し乳状液の安定度は大いに油粒子の帯べる電荷に關係す。20° C に於てジユメイ氏張力計によりて測定せる蛹油乳状液の界面張力は次の如し。但し乳化剤はカゼインなり。

## 鹽 酸 の 影 響 (20° C)

v	精製 蛹油 (分散油含量 0.92%)	粗製 蛹油 (分散油含量 0.93%)
0	47.85 ダイン/粒	49.29 ダイン/粒
0.1	45.63	48.92
0.5	44.52	47.02
1.0	44.46	46.19
2.0	44.24	46.29
5.0	44.30	46.07

## アルカリの影 響

v	精製 蛹油 (分散油含量 0.92%)	粗製 蛹油 (分散油含量 0.93%)
0	47.85 ダイン/粒	49.29 ダイン/粒
0.1	45.47	44.52
0.5	38.45	42.01
1.0	38.17	41.18
2.0	38.17	39.79
5.0	37.73	39.12

但 v は 10c.c. の蛹油乳状液に添加せる酸又はアルカリ (共に 1/10 規定) 液量 (c.c.) なり。蛹油乳状液の界面張力は精製油を用ひたる時は 47.85 ダイン/cm. 粗製の場合は 49.29 ダイン/cm. なり。但し乳状液中分散油相の含量は 0.92% 位なり。蛹油乳状液に酸又はアルカリの添加によりていづれもその界面張力を減少すれどもアルカリ添加の場合の方その降下度大なり。かゝる現象は又普通エマルジョンに見出しうるものなり。

### 7. エマルジョンの粘度

牛乳の如く多くの蛋白質並びに脂肪を含有する乳状液の比粘度は 1.75 位の大きな値なれど、通常油含量少なきものは水の粘度より少しく大なるのみなり。今カゼイン (0.04%) を乳化剤として 0.92% 蠟油エマルジョンの比粘度をオストワルド氏粘度計で測定せる結果を例せば次の如し。

$\frac{N}{10}$  鹽酸の影響 (20°C)

v	精製 蠟油	粗製 蠟油
0 c.c.	1.0416	1.0238
0.5	1.0422	1.0241
1.0	1.0428	1.0238
2.0	1.0470	1.0238
5.0	1.0476	—

但 v は乳状液 10 c.c. に對して添加せる  $\frac{N}{10}$  HCl 液量(c.c.) を示す。乳状液の比粘度は粗製蠟油を用ゐたるものより小なり而して前者は少量の HCl 添加によりて殆んど變化せざれども後者は次第に比粘度を増加す。

蠟油乳状液に對するアルカリの作用はその比粘度を次第に低下せしむ。

$\frac{N}{10}$  苛性曹達の影響(20°C)

v	精製 蠟油	粗製 蠟油
0 c.c.	1.0416	1.0238
0.5	1.0406	1.0226
1.0	1.0286	1.0218
2.0	1.0238	1.0119
5.0	1.0119	1.0060

### 8. エマルジョンの電気泳動

已に測定せられたる乳状液の泳動速度は多くは 3μ 秒位なり。例

へばスリクター油乳状液は 2.70μ/秒、液状パラフィン乳状液は 2.93μ/秒、牛乳は 2.92μ/秒なり。次にブルトン氏電気泳動装置にてカゼイン (0.04%) を乳化剤に用ひたる 0.92% 蠟油乳状液の電気泳動速度を測定したるに 2.85μ/秒を得たり。而して泳動速度に及ぼす酸、アルカリの影響は次の如し。

$\frac{N}{10}$  HCl の影響

V (c.c.)	精製 蠟油		粗製 蠟油	
	泳動速度	V(m.v)	泳動速度	V(m.v.)
0	-2.8μ/秒	11.12	-2.72μ/秒	10.46
0.5	-2.97	11.57	-1.64	6.30
1.0	-1.86	6.99	-0.79	3.02
2.0	-0.92	3.46	-0.81	2.34
5.0	-0.78	3.06	-0.34	1.30

$\frac{N}{10}$  NaOH の 影 響

V (c.c.)	精 製 蝟 油		粗 製 蝟 油	
	泳 動 速 度	V (m.v.)	泳 動 速 度	V (m.v.)
0	-2.85 $\mu$ /秒	11.12	-2.72 $\mu$ /秒	10.40
0.5	-0.50	1.97	-0.18	0.67
1.0	-0.27	1.04	-0.0	0.0
2.0	-0.09	0.86	—	—
5.0	-0.0	0.0	—	—

分散蝟油粒子は負電荷を帯び酸、アルカリを加ふれば前述の如く粒子の大きさを増加すると共に著しくその電荷を減じ不安定化する。従つて多量の酸、アルカリの添加によりて乳状々態は破壊せらるゝに至る。

分散粒子の電荷の大きさは  $e=6\pi\eta ur$  の式より半径 ( $r$ ) =  $5 \times 10^{-4}$  cm. として計算すれば約  $4.2 \times 10^{-4}$  (静電氣單位) 位となり Lewis のオリブ油エマルジョンに就いて求めたる値に近し。

## 9 エマルジョンの破壊

アラビヤゴムを乳化劑とし蝟油含量 1.4% のエマルジョンに就いてその破壊作用につき實驗せり。蝟油乳状液の一特性として極めて安定な乳状液を形成す。従つて之れが不安定化は多量の電解質の添加を有す。乳状液 10 c.c. に對して添加せる電解質量 (c.c.) 及び電解質添加後振盪し常溫で 20 時間放置せる際の破壊率 (%) をあげれば次の如し。

V は乳状液 10 c.c. に加へたる電解質液量 (c.c.) を示す。

V	$H_2SO_4$ (比重=1.83 20°C) 破壊率		HCl (比重=1.19 20°C) 破壊率		V	$HNO_3$ (比重=1.41 20°C) 破壊率(粗油)		18% NaOH 破壊率 (精油) (粗油)	
	精油	粗油	精油	粗油		精油	粗油	精油	粗油
0.5 c.c.	38.09%	34.82%	—	—	0.5 c.c.	—	—	6.78	2.65%
1.0	48.31	47.06	—	—	1.0	—	—	33.3	74.89
2.0	87.92	55.80	—	—	2.0	57.21%	—	97.5	97.50
3.0	96.0	68.26	52.7%	16.44%	3.0	82.95	—	100.0	100.0
4.0	100.0	97.86	67.0	24.66	4.0	94.42	—	—	—
5.0	100.0	100.0	84.3	69.0	5.0	96.72	—	—	—
6.0	—	—	95.0	90.69	6.0	100.0	—	—	—
7.0	—	—	100.0	93.9					
8.0	—	—	—	96.1					
9.0	—	—	—	100.0					

乳状液 10 c.c. に 1 モル鹽類溶液を加へ一夜常溫で放置したる場合破壊せられたる蝟油の割合 (%) を示せば次の如し。

鹽類 (一モル溶液)	破壊率 (%)
NaCl	23.68
KCl	30.44
MgCl <sub>2</sub>	39.96
BaCl <sub>2</sub>	39.98
AlCl <sub>3</sub>	55.83

蝟油分散粒子は負電荷を帯びるを以て之れが破壊にはカチオンの影響大なるべく同一アニオンを有するカチオンの破壊力の程度は次の如し。



即ち lyotropic series に従ふ。

蝟油エマルジョンは極めて安定にして強酸や

強アルカリの添加によりて完全に破壊されるのみ、その他振盪の如き機械的、加熱、冷却の如き物理的及び鹽類溶液の添加によりては一部破壊しうるのみなり。

## 10. 結 果

1. 蛹油乳状液生成に對して良好なる乳化劑は通常の場合の如くカゼイン、糊精、油酸曹達及びアラビヤゴム等なり。
2. セリシン A は 0.1% 以上を使用する際はセリシン B よりも乳化作用大なり。
3. 多くの乳化劑は 0.04~0.1% 附近に最大乳化力を有す。
4. 0.93% の蛹油エマルジョンの性質は次の如し。但し乳化劑にはカゼインを用ふ。
  - (イ) 外觀は白濁を呈し極めて安定なり。
  - (ロ) 粒子の大きさは 1-5 $\mu$  位にして酸又はアルカリの添加により孰れも大きさを増大すれどアルカリ添加の場合は酸の場合に比して徐々なり。
  - (ハ) 界面張力は 20°C で 47.85 ダイン/糎にしてアルカリの添加により著しく低下す。
  - (ニ) 比粘度は同溫度に於て 1.0416 にして(ハ)と同様酸よりアルカリの影響大にしてアルカリの添加により減少す。
  - (ホ) 電気泳動速度は  $2.85 \times 10^{-4}$  糎/秒にして酸及びアルカリのいづれによりても減少す而して他の乳状液の如く分散蛹粒子は負電荷を有す。
  - (ヘ) エマルジョンは安定にして濃き酸及びアルカリによりてのみ完全に破壊せらる。

(於上田蠶絲専門學校)

(昭和八年九月五日受理)

## On the Study of Pupa Oil Emulsion: (II) Some Physical Properties of Pupa Oil Emulsion.

Hideo KANEKO and Kenichi YAMAMOTO

(Received Sep. 5, 1933)

### Résumé

The pupa oil used was purified by concentrated sulphuric acid (sp. gr. = 1.38) and acid clay. The pupa oil emulsion was easily prepared by shaking it with distilled water in the presence of emulsifying agent and emulsion so produced is naturally of the oil-in-water type and has milky appearance. The good emulsifying agents for pupa oil are as follows:

Casein, dextrine, sodium oleate, gum arabicum: sericin A has stronger emulsifying power than sericin B as would be expected.

## Emulsifying powers in percent.

Emul. agents.	Amounts of emulsifying agents added to 100 c.c. emulsion.				
	0	0.02 gr.	0.04 gr.	0.1 gr.	0.2 gr.
Casein	27%	84%	90%	91.25%	88.5%
Dextrine	—	87.5	89.75	88.75	81.0
Na-Oleate	—	82.5	90.25	87.3	82.7
Gum arabicum	—	79.0	82.15	85.5	90.75
Sericin (†)	—	73.5	82.2	84.17	80.12
Sericin A	—	67.8	82.2	85.5	84.75
Sericin B	—	79.15	82.2	83.75	75.5
Albumose	—	73.0	85.0	82.2	79.0
Gelatin	—	67.0	76.5	81.0	78.3
Marseilles Soap	—	82.75	83.7	80.25	78.3

† Sericin is the mixture of sericin A and Sericin B.

Many emulsifying agents have maximum power between 0.04 and 0.1 gram.

The emulsion containing 0.93% pupa oil has following physical properties. In this case casein was used as emulsifying agent.

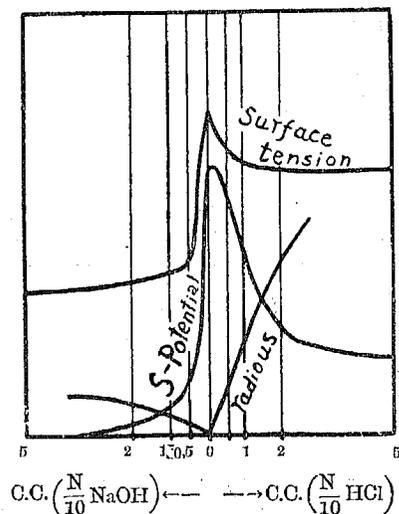
(1) The suspended globules of pupa oil in the emulsion varies in size, ranging from droplets of  $1\mu$  in diameter to those of about  $5\mu$  diameter. The size of globules increases greatly by the addition of acid.

(2)

	pupa oil emulsion	cow's milk
surface tension (dyne/cm.)	47.85	52.8
electric migration velocity ( $\mu$ /sec.)	2.85	2.92
relative viscosity	1.0416	1.75
sign of charge of globule.	negative	negative

The pupa oil particles, as observed under the microscope, appear to move freely in the water and show the Brownian movement.

The pupa oil emulsion is very stable, so we can not completely de-emulsify by heating at atmospheric pressure, freezing, centrifuging, or use of chemicals except concentrated mineral acids ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ) and strong caustic alkali.



(The Imperial College of Sericulture and Silk-industry Uyeda, Japan)