

泡について

小山 基 雄*

1. はじめに

泡という言葉は我々にとって非常に親しい言葉である。身の清掃、特に衣類、身体、食器類の洗浄時には常に目に触れる。幼い頃のシャボン玉も泡に対する親しみを感じさせる。料理の時にも鍋の中に泡を見る。泡の状態を見て煮え加減を判断することもある。その他ジュースやビールなども泡立つことを知っている。このように泡は色々な形となって出現する。

泡については古くから研究されているが、現象的な取り扱いが多い。泡を生成する機構、泡の安定性などを支配する因子は複雑で、統一的な理論的取り扱いは非常に難しいとされている。しかしながら人間はこの泡の性質を現象的に把握し、多方面で利用もし、また泡害を防いでいる。

本稿では泡というものを理解していただく上に必要な知見となる事柄を紹介する。

2. 泡の定義について

ある国語辞典には、泡とは——液体が空気などを含んで丸くふくれたもの、あぶく——と表現されている。確かに、気体—液体系の泡が一番親しく、重要なものである。しかしながらコロイド化学的に泡をとらえるとき、

さらに意味は広がる。コロイド化学的な分散系は次の8つに分類される。

- (i) 液体中気体分散系 (泡)
- (ii) 気体中液体分散系 (蒸気, 霧)
- (iii) 液体中液体分散系 (エマルジョン)
- (iv) 固体中気体分散系 (固体泡)
- (v) 気体中固体分散系 (煙)
- (vi) 固体中液体分散系 (ゲル)
- (vii) 液体中固体分散系 (ゾル, 懸濁液)
- (viii) 固体中固体分散系 (固体混合物)

泡はこれらの系の内(i)と(iv)の系として扱われる。“泡”とはこれらの系の内部や表面において液体あるいは固体の膜によって取り囲まれた気体の状態の総称名である。気体の状態はさらに気泡 (bubble), 泡沫 (foam), 分散気泡 (dispersed gas) に分けられる。“気泡”とは、一つ一つの独立な泡であり、例えばシャボン玉などがある。“泡沫”とは気泡が多数集まって、たがいに薄い液体膜、または固体膜でへだてられた気泡の凝集体である。例えばビール、石鹼液、サイダーの上部の泡などがある。“分散気泡”とは液体または固体中に分散された気泡を意味する。例えば軽石、泡ガラスなどの泡である。

第1表 泡沫の分類

(成分による)	(例)
気体—液体 } 気体—固体 } ———— 二相泡沫	ビール, サイダー, 石けん水の泡, シャンプーの泡 カラメル, ビスケット, 泡ガラス, 泡セメント, 軽石の泡
気体—液体—固体 ———— 三相泡沫	浮選の泡, 抹茶の泡, ハミガキペーストの泡
(様態による)	
液体泡沫	気体—液体の二相泡沫の例と同じ
弾性体泡沫	パン, マッシュマロ, スポンジ, ハンペン, カステラ, ソフトクリーム
固体泡沫	気体—固体の二相泡沫と同じ
エマルジョン泡沫	バター, マーガリン, 潤滑油等の泡
(安定度による)	
安定泡沫	ビール, 石鹼, 界面活性剤の泡
不安定泡沫	サイダー, ラムネなど炭酸飲料の泡, アルコール水溶液の泡, 発泡錠剤の泡

* 日本油脂(株)尼崎工場研究所

泡を扱う場合、特に以上述べた気泡、泡沫、分散気泡の生成機構および性質を理解することが重要となる。

3. 泡沫の種類

泡沫の種類は色々な見方から分類することができる。泡沫を構成する成分、即ち気体、液体、固体のいずれかから構成されるかによって、二相、三相泡沫などと分類される。泡沫の様態から液体、弾性体、固体泡沫、さらに安定度から安定泡沫、不安定泡沫などとも分類される。第1表に代表例を示す。

4. 泡の生成方法

4.1 物理的方法

i 加熱法

液体は沸点近くから泡を生成する。また加熱することによって溶液中の低沸点物を気化させ発泡させることができる。

ii 減圧法

液体あるいは溶液を含む系を液体あるいは溶質の蒸気圧まで減圧することによって泡を生成させる。あるいは加圧下で気体を溶解した溶液を減圧して発泡させる。

iii その他

超音波、放射線などを利用する方法がある。

4.2 機械的方法

i 通気法

液体中に管又は多孔状板などによって気体を通気し泡を発生させる方法である。液体や溶液の起泡力を測定する場合に通気法はしばしば用いられる。

ii 振盪、攪拌法

気体と液体などを同一容器内に入れて振盪する方法は泡の強い立て方であり、泡立ちの悪い液体、溶液などの起泡力を比較する方法として良く用いられる。攪拌法は攪拌機の形状や能力によって、泡の生成量もかなり異なり、小さい規模での定量的な取扱いをする場合はかなり注意を要する。ミキサーなどによる泡立て、泡立て機による卵の泡立てはこの方法の例である。

iii 注入、ピーティング法

液体の表面上に液体を落下させ、気体を抱き込ませて泡を生成する方法が注入法である。本法は溶液の起法力を測定する場合などに用いられている。液体の表面を固体の道具で激しくたたいたりすることによって、気体を内部に取り込ませて泡を生成する方法は、ピーティング法とも言われる。このような泡の生成機構は複雑なものであるが、研究報告もある²⁾。

4.3 化学的方法

溶液中で化学反応を起させて難溶性の気体を発生させることによって、泡を生成することができる。炭酸ソ

ーダ水溶液に酸を加えて炭酸ガスを発生させるのはこの例である。酸、あるいはアルカリ水溶液中にアルミニウム粉末などの金属粉末を加えて、水素ガスを発生させ泡を生成させることができる。

以上いくつかの泡の生成方法について述べたが、実際我々が自然界に見る発泡現象は、これらの種々の方法が同時に組合されて生ずる場合が多い。

5. 泡に関する測定法について

5.1 気泡の大きさの測定

液体中に毛管を差し込み、通気によって生成された気泡の大きさは、次式によって近似的に求められる²⁾。

$$R^3 = \frac{3r\gamma}{2g\rho}$$

ここで R は気泡の半径 (ただし気泡が球体の場合)、 g は重力加速度 (981 cm sec^{-2})、 ρ は液体と気体間の密度差 (通常は液体の密度と一致する、 $g \text{ cm}^{-3}$)、 γ は気泡の根元の周囲に働く表面張力 (dynes/cm , ergs/cm^2 または $g \text{ sec}^{-2}$)、 r は毛細管の内部半径である。種々の液体中における空気の気泡を求めた結果を第2表に示した。

第2表 オリフィスから生ずる気泡の大きさ

	水		四塩化炭素		エーテル	
	$2r$	$2R$	比	$2R$	比	$2R$
0.0045	0.125	0.98	0.065	0.61	0.075	0.68
0.008	0.150	0.96	0.085	0.76	0.090	0.66
0.032	0.220	0.60	0.135	0.76	0.145	0.69
0.100	0.325	0.78	0.190	0.68	0.215	0.72
0.264	0.410	0.59	0.270	0.74	0.280	0.61

注) $2r$: オリフィスの出口内径, $2R$: 泡の直径 (cm),

比 $= 2R^3 g \rho / 3r\gamma$

水: $\rho = 1.00 g \text{ cm}^{-3}$, $\gamma = 72 g \text{ sec}^{-2}$

四塩化炭素: $\rho = 1.58$, $\gamma = 26$

エーテル: $\rho = 0.71$, $\gamma = 16$

第2表に見られるように生成する気泡の大きさは用いるオリフィスの太さによっても異なる。

5.2 泡沫の形成性と安定性に関する測定

泡沫の形成能は泡沫の生成量、安定性は泡沫の持続性を求めることによって、論ずることができる。これらの測定をするにあたっては、測定方法、同一方法でも使用した装置の差異、液体の性質、濃度および温度によって大きく影響されるため、これらの条件を標準化をする必要がある。

一般に泡沫形成能を測定するための簡便な方法は、

(i) 共栓付メスリンダー中に一定量の液体を入れ、一定時間振盪し、生成した泡沫の高さを測る方法

(ii) 標準量の液体をある高さから標準の大きさの漏斗を通して、落される液体と同一の液体の中に落下

泡について

させて生成した泡沫の体積を測る方法

- (iii) 一定量の気体を、一定量の液体を入れたメスシリンダーの底部より、シンターしたガラス板のような多数の穴から吹き込み、泡沫部と液体部の体積を測る方法

などがある。泡沫の持続性は以上のようにして泡沫の形成能を測定した後、続いて一定時間後の泡の体積を測定することによって求められる。(iii)の方法についての具体的な装置は、Aleinikov³⁾、Clark⁴⁾、等によって考案されている。(ii)の方法については、具体的な方法例としては Ross & Miles 法⁵⁾がある。本法は合成洗剤試験方法 (JIS K 3362 (1970)) に採用されている。

(i)の方法については Stiepel 法⁶⁾がある。

5.3 泡沫の排液速度の測定

泡沫が生成された直後の液体膜は厚いが時間の経過とともに膜は薄くなり、泡沫から液体が流下脱離する。この現象を排液と言うが、その速度を測定する簡便な方法は、図1に示したようなメスフラスコ内に液体を100cm³ 加えて30秒間上下に振った後静置し、液体部の増加速度を求める⁶⁾。

5.4 泡沫の密度の測定方法

泡沫が十分に安定であるときは、容積の明らかな容器の中に泡沫を満して重量を測定することによって、次式によって算出される。

$$\rho = \frac{W_1 - W_0}{V_0}$$

ここで W_0 は容器風袋の重さ、 W_1 は泡沫を満した後の重量、 V_0 は容器の容積である。

また5.2の(iii)の方法などの仕方で、通気によって生成された泡沫の密度を調べる場合には、次式によって求

められる。

$$\rho = \frac{\rho_e (V_1 - V_3)}{V_2}$$

ここで V_1 は通気前の液体の体積、 V_2 、 V_3 はそれぞれ通気後あるいは通気中の泡沫の体積と液体部分の体積、 ρ_e は泡沫中の液体の密度である。

6. 種々の水溶液の泡

6.1 無機物質の水溶液

溶解している無機塩の存在は、一般に溶液の泡を安定化する。第3表に一例⁷⁾を示した。

泡の安定化効果は無機物質の種類、濃度によって異なる。また泡の安定性はある濃度で極大となる。例えば臭化カリウム溶液は0.1~0.4Nで極大となる。

6.2 アルコール類の水溶液

アルコール類の水溶液の泡の安定性も、無機物の水溶液と同様に、ある濃度で極大となり、その濃度はアルコールの種類によって変化する。第4表に例¹⁾を示した。

各種アルコール水溶液の泡沫安定性の極大値はメタノール(90% V/V)で3秒、エタノール(5%)で7秒、n-プロパノール(15%)で22秒、n-ブタノール(4.8%)で31秒、n-ペンタノール(0.97%)で52秒と鎖長が長くなるにつれて増加するが、更に長くなると減少する。これはアルコールの溶解度とも関係し、必要以上に表面濃度が増すと逆に泡が不安定となることにある。

6.3 カルボン酸類の水溶液

カルボン酸類の水溶液の泡の安定性もアルコール水溶液と同様の傾向がある。第5表に持続時間と極大濃度を示した¹⁾。

持続時間と分子量の関係はアルコール水溶液の場合程著しいものではないが、やはり炭素数8以上になると、持続時間は減少する傾向にある。

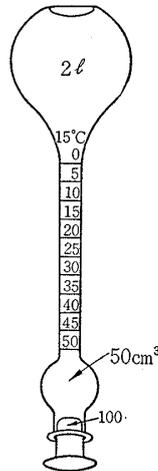
6.4 石鹼の水溶液

各種脂肪酸石鹼の水溶液の起泡力を第6表⁸⁾に示した。表に見られるように、ラウリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸ソーダは泡立ちがよいが、パルミチン酸、ステアリン酸ソーダは泡立ちが悪い。しかしながら泡の安定性についてはいずれも良い。炭素数10以下の石鹼は泡立ちが悪い。

一般に石鹼水溶液の起泡力は温度とともに変化し、臨界ミセル濃度(飽和吸着濃度)付近で極大値を持つ。また第2図⁹⁾に示すように、極大起泡力は溶液のpHによっても変化し、鎖長によっても異なる。

6.5 界面活性剤の水溶液

界面活性剤の水溶液は一般に良く泡立ち、し



第1図 泡沫の排液速度測定用フラスコ

第3表 無機塩水溶液の泡の持続時間(注)

	KSCN	NaOH	KBr	KCl	K ₃ Fe(CN) ₆	K ₂ SO ₄	AlCl ₃
0.05N	—	3.8	6.6	0.0	8.3	3.0	11.3
0.1N	—	16.5	20.4	10.0	11.3	17.0	36.4
0.4N	—	—	20.0	19.3	—	—	71.6
0.8N	0.5	—	19.1	24.3	—	—	—
1.0N	—	15.2	—	—	39.7	40.0	—
1.6N	11.7	—	17.7	21.0	—	—	—

注) 気泡: 直径0.15cmの単一気泡
持続時間単位: (秒)

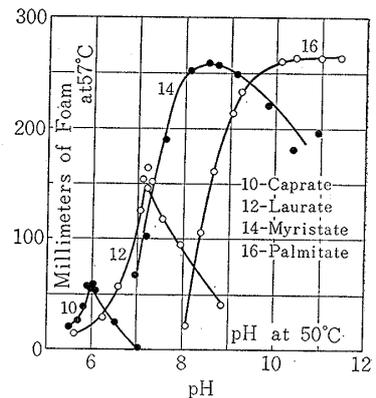
第4表 アルコール水溶液の泡の持続時間

Alcohol	Single Bubbles	Time of Collapse after Shaking
Methanol		3 sec ; 90% v/v 1.5 sec ; 10% w/w
Ethanol	15 sec ; 3% w/w (closed space)	2 sec ; 35% w/w 4 sec ; 10% v/v 5 sec ; 1.3% w/v 7 sec ; 5% v/v
1-Propanol		11 sec ; 2.6% w/v 22 sec ; 15% v/v
2-Propanol		18 sec ; 0.7% v/v
1-Butanol		31 sec ; 4.8% v/v
2-Butanol		
2-Methylpropanol		12 sec ; 0.67% w/v 10-17 sec ; ?
1-Pentanol		52 sec ; 0.97% v/v
2,2-Dimethylpropanol		
3-Methylbutanol	53 sec ; 0.33% w/v (open space)	17 sec ; 0.32% w/v 17 sec ; 0.53% w/v 25 sec ; 0.44% w/v 2500 sec ; 1.96% v/v
1-Hexanol		? sec ; 0.33% v/v
1-Heptanol		8 sec ; 0.0081% w/v ? sec ; 0.051 % v/v
1-Octanol		5 sec ; 0.004% w/v ? sec ; 0.011% v/v

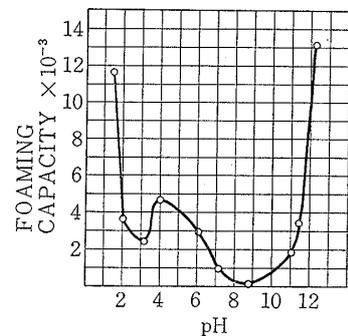
第5表 カルボン酸水溶液の泡の持続時間と極大濃度

Acid	Time of Collapse after Shaking
Formic	4 sec ; 2.1 % w/v
Acetic	11 sec ; 15 % v/v 8 sec ; 1.2 % w/v
Propionic	11 sec ; 1.9 % w/v
Butyric	18 sec ; 8.8 % w/v
Valeric	9 sec ; 0.15 % w/v
Hexanoic	13 sec ; 0.087 % w/v
Heptanoic	16 sec ; 0.019 % w/v 85 sec ; 0.11 % w/w
Octanoic	12 sec ; 0.0036% w/v
Nonanoic	5 sec ; 0.0010% w/v

かも安定度が大きい。代表的な界面活性剤には、疎水基として長鎖脂肪族アルキル基をもち、親水基としてはサルフェート (-OSO₃⁻), スルホネート (-SO₃⁻), ホスフェート (-OPO₃²⁻), カルボキシレート (-COO⁻), ポリオキシエチレン (- (OCH₂CH₂)_n -OH) 基のいずれかを合せ持っているものである。泡の生成に対しては、疎水基と親水基のそれぞれ無極性、極性のバランスが影響し、バランスのとれた構造を持っているものが泡立ちが最高であると言われている。例えば親水基がOH基であ



第2図 石鹼水溶液の起泡高とpHの関係 0.1%水溶液57°C



第3図 起泡力とpHの関係 試料: α-soybeanprotein

第6表 石鹼水溶液の泡

ソーダセッケン	泡 高 ^{a)} (mm)	
	直 後	5 分 後
カプリン酸ソーダ	0	0
ラウリン酸ソーダ	217	208
ミリスチン酸ソーダ	350	350
パルミチン酸ソーダ	37	32
ステアリン酸ソーダ	25	21
オレイン酸ソーダ ²¹⁾	268	269

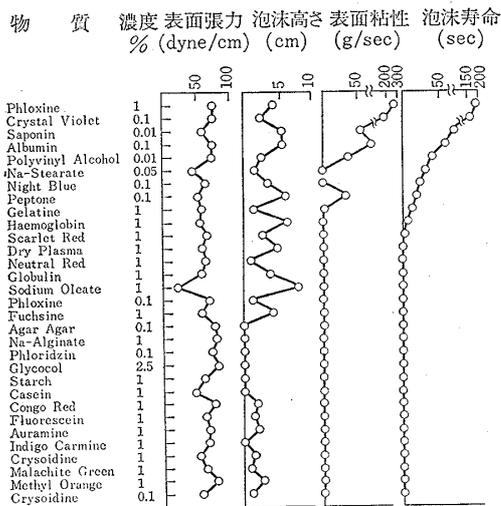
(注) a) Ross & Miles 法, Oil and Soap, 18, No.5(1941), 温度: 35°C, 濃度: セッケン無水物として0.25%水道水溶液

ればアルキル基は C₄₋₅, COOH 基であれば C₆₋₇, COO⁻ や SO₄⁻ であれば C₁₂~C₁₄ と報告されている²⁾。界面活性剤の泡に関しては、詳細は文献を参照¹⁰⁾していただきたい。

6.7 その他の水溶液

サポニンの泡に関しては色々研究されている。天然の高分子化合物の水溶液の泡の安定性は一般的には、サポニン>ペプトン>ゲラチン>アルブミン>ペクチン>カゼインの順である¹¹⁾。サポニンの水溶液に石鹼を加えると泡の量は減少する。この逆においても同様である¹²⁾。これは

泡について



第4図 種々の物性と泡沫形成性の関係

サポニンの酸性度に関係し、サポニンと石鹼が反応し、もはやそれらは更に弱い起泡力しかもたないためであると説明されている¹³⁾。この他にも色々の検討がなされているので文献を紹介しておく^{14),15)}。

一般に蛋白質の水溶液は安定な泡沫を作る。その起泡力は溶液のpHに依存する。例えば α -soybean protein の水溶液の起泡力とpHの関係を第3図に示した¹⁶⁾。

蛋白質の水溶液の泡沫の安定性は、通常蛋白質の等電点近辺で最大となる。例えば、ゲラチンの等電点は pH 4.75~5.0 であり、pH 5 で最高となり、5.5~9.0 間で一定 9~10 で極端に低くなる¹⁷⁾。卵のアルブミンの 0.05% 水溶液の等電点は pH 4.6~4.8 にあり、pH 4 で泡沫安定性は最高である¹⁸⁾。その他にも多数の報告があるので、文献を参照して頂きたい。

7. 泡沫の性質と生成機構

泡沫は前にも述べたように多数の気泡の凝集体であり、薄い液体膜によって支えられている。気泡は5角12面体にはほぼ近い形状を持っていると言われていたが⁹⁾、最密充填構造を考えた場合、さらに複雑な形状をしているとも言われている²⁰⁾。

泡沫は一般的には単一の溶液では生成され難く、二成分以上の溶液で生成され易い。特に界面活性剤などの会合コロイド溶液は特に起泡性も大きく、しかも泡沫の安定性も大きい。またタンパク質などの高分子物質などを含む分子コロイド溶液も、比較的良く泡立ち、その泡沫は非常に安定なものが多い。

泡沫には溶媒と親和性の良い親媒コロイド溶液から生成する安定泡沫と、親和性の小さい疎媒コロイド溶液から生成する不安定泡沫があるが、界面活性剤水溶液の泡沫は前者に、低分子脂肪酸、アルコール類などは後者に

属する。

泡沫を現象的にとらえる場合は、泡沫の生成し易さ、すなわち泡沫形成性と、泡沫の安定性の二つに分けて考えることができる。泡沫形成性は溶液の場合、溶存する溶質の界面活性性に関係する。泡沫の生成は液体の表面の拡張を伴うため、表面張力の小さい程泡沫形成性は大きくなるのが期待され、実際にも起泡力の大きい溶液は、表面張力が小さい溶液である場合が多い。しかしながら、アルコールや脂肪酸などの溶液は、表面張力が最小となる濃度よりも少し低濃度側に最高の起泡性が見られる²¹⁾。また電解質水溶液などでは、水より表面張力が高くなる程発泡し易くなる場合がある²²⁾。King²³⁾によって報告された種々の物質について、

表面張力、起泡高、表面粘性、泡沫寿命などの相互関係を第4図に示した。図に見られるように、表面張力と泡沫形成性の関係が必ずしも良い相関性を持っているとは言えない。

泡の生成仕事は(泡の表面積) × (表面張力) で表わされるが、ここで扱われる表面張力は静的な平衡表面張力ではなく、動的な表面張力である。この説明については佐々木²⁴⁾が詳細に述べているので参照していただきたい。したがって動的表面張力に注目した場合、急速に拡張しつつある液体の表面を拡張するのに要する力(動的表面張力)が小さい程、表面張力は小さくてよいことから、泡の生成し易さは説明されるが、必ずしも泡が生成し易くても安定な泡沫が得られるとは限らない。泡の生成と同時に、同様の速度で崩壊するならば、泡沫の生成量は少ないこととなる。

泡沫の安定性は液体膜の持続性にかかっているため、気泡をとり囲む液体膜の表面積が小さい程大きいことが、Plateau²⁵⁾によって示された。液体膜中の排液は泡の安定性に関与するが、必ずしも排液速度が大きいものは不安定ということではなく、安定な場合もある。

Gibbs²⁶⁾は膜の安定性に影響する因子として、膜弾性という因子を導入して説明している。Gibbs以降、泡の安定機構に関する説としてはEwers²⁷⁾等の提唱する表面転移説がある。本稿では解説は省略する。

以上述べてきた因子以外にも泡の安定性と関係する因子は多数あるので、以下に重要と考えられる因子をまとめておく¹⁰⁾。

- i. 液の重力による気泡壁からの排液
- ii. Plateauによる、互いに接触する気泡の接触面における曲率によって生ずる、液の吸引
- iii. 気泡壁からの液の蒸発
- iv. 気泡壁における液粘度

v. 液体膜の表面粘性

vi. 気体の浸透性

vii. 膜両面間の電氣的反撥

泡沫の安定性はこれらの因子を組み合わせることによって説明されるが、三相泡沫についてはかなり複雑となる。

8. おわりに

以上泡について、一通りの概要を紹介したが、理論的な取り扱いについては詳細な説明を省いたので文献を参照していただきたい。

本稿を通じて少しでも泡について御理解頂けると同時に、興味を持っていただければ幸いである。

文 献

- 1) D. Gilberg・R. A. Anderson : J. Appl. Phys. **19** 127 (1948)
- 2) J. J. Bikerman : "Foams" Reinhold, New York, (1953)
- 3) N. A. Aleinikov : Tsvetnye Metally **6** 1546 (1931)
- 4) G. L. Clark・S. Ross : Ind. Eng. Chem. **32** 1594 (1940)
- 5) G. D. Miles・J. Ross : Oil and Soap **18** [5] (1941)
- 6) C. Stiepel : Seifen Ztg. **41** 347 (1914)
- 7) D. Talmud・S. Sukhovolskaya : J. Phys. Chem. (U. S. S. R) **2** 31 (1931)
Z. Physik. Chem. **154A** 277 (1931)
- 8) 林 et al. : 油脂化学協会誌 **4** 234 (1955)
- 9) G. D. Miles・J. Ross : J. Phys. Chem. **48** 280 (1944)
- 10) 高橋 et al. : "界面活性剤ハンドブック" 工学図書株式会社 (1968)
- 11) P. Rebinder・E. Venstrem : Kolloid-Z. **53** 145 (1930)
- 12) W. Kind・F. H. Zschacke : Z. deut. Öl-u. Fett-Ind. **43** 520 (1923)
- 13) A. M. Shkodin・G. P. Tikhomirova : Kolloid, Zhur. **13** 134 (1951)
- 14) K. Holwerda : Biochem. Z., **295** 11 (1937)
- 15) R. Bader・F. Schütz : Trans. Faraday Soc. **42** 571 (1946)
- 16) J. M. Perri・F. Hazel : J. Phys. & Colloid Chem. **51** 661 (1947)
- 17) R. H. Bogue : J. Am. Chem. Soc. **44** 1343 (1922)
- 18) W. C. Thuman et al. : J. Am. Chem. Soc., **71** 3129 (1949)
- 19) C. H. Desch : Rec. Trav. Chim. **42** 822 (1923)
- 20) J. W. Gibbs : "Collected Works" Vol. I. Longmans, Green and Co. New York (1931)
- 21) 佐々木 : Bull. Chem. Soc. Japan **26** 449 (1953)
- 22) Talmud, Sukhovolskaya : Z. Phys. Chem. **154A** 271 (1931)
- 23) King : J. Phys. Chem. **48** 141 (1944)
- 24) 佐々木 : 化学の領域 **5** 504 (1951)
- 25) J. Plateau : Mém. Acad. Roy. Soc. Belgique **33** 5th and 6th ser. (1867)
- 26) J. W. Gibbs, "Collected Works" Vol. I. New Haven, Yale Univ. Press (1948)
- 27) W. Ewers, K. L. Sutterland, Austrarian J. Sci. Res. **5** 697 (1952)

お 願 い

本誌の文献抄録欄は、各大学の紀要等に発表された、調理科学に関係のある論文を重点的に取り上げ、広く関係者に知っていただきたいと考えています。そのため、各大学で紀要等を発行されましたなら、お手数で恐れ入りますが、1部ずつそれぞれの地区の下記抄録担当者のもとにお送りいただきますようお願い申し上げます。

北海道・東北・関東地区……………お茶の水女子大学 福場 博保
中部・近畿・中国・四国地区……………大阪市立大学 宮川久邇子
九州地区……………福岡教育大学 園田 育子