

ゴマ脱脂粕中の水溶性界面活性成分

合谷祥一, 江森雄一, 原 大輔, 畠奈緒美
金指勝教, 井藤龍平*, 山野善正

AQUEOUS SURFACTANT IN DEFATTED SESAME
(*Sesamum indicum*) SEED RESIDUUM

Shohichi GOHTANI, Yuuichi EMORI, Daisuke HARA, Naomi HATAKE
Katsunori KANASASHI, Ryuhei ITOH* and Yoshimasa YAMANO

Summary

An aqueous surfactant was extracted from the defatted residuum of roasted sesame seed. From the analysis of IR, NMR and FAV-MS, we identified the substance as sesaminol 2'-O- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)-O-[β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 6)]- β -D-glucopyranoside(SG). SG lowered surface tension of water, and interfacial tensions at water/kerosene and water/corn oil interfaces. The interfacial tension at the aqueous SG solution/kerosene interface was the lowest. The averagedroplet diameter of the O/W emulsion of the aqueous SG solution/kerosene system was smaller than that of the aqueous SG solution/corn oil system. The increasing ratio of the average droplet size of the corn oil emulsion during 6hr was lower than that of the kerosene emulsion. The oil separation of corn oil emulsion by centrifugation decreased with an increase in SG concentration, and reached a constant value at 0.1% of SG.

Key word: surface activity, emulsifying property, emulsion stability, sesame seed, sesaminol glucoside

結 言

ゴマには約50%の油が含まれており, 重要な食用油(いわゆるゴマ油)の原料として利用されている。しかし, 油を搾り取った後の脱脂粕は, 原料のゴマのほぼ50%を占めるにも関わらず, ほとんどが家畜の飼料として利用されるか廃棄されている。ゴマにはセサミン⁽¹⁾, セサモリン⁽²⁾等の特有なリグナンが含まれ, このうちセサモリンはゴマサラダ油精製過程において強い抗酸化性を持つセサモール⁽³⁾に変化する。また, 近年リグナン類縁体をアグリコンとする配糖体(以後, リグナン配糖体)が見いだされ⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾, その生理活性が注目されている。これらは何れも生ゴマから抽出されている。しかし, リグナン配糖体は水溶性⁽⁷⁾であるため抽出されたゴマ油中には殆ど移行せず, 大部分は脱脂粕中に存在すると考えられる。また, リグナン自身は油溶性であることから, リグナン配糖体は両親媒性を持つことが予想される。現在日本で使用されている食品用界面活性剤の大半は親油

* かどや製油(株) 761-41 香川県小豆郡上庄町甲6188 Kadoya Oil Co. 6188 Tonosho Kagawa 761-41

性であり、親水性のものは数少ない⁶⁾。しかし、食品は多成分系であり、加工食品の場合は加工条件も多様であるため様々な条件に適合する界面活性剤が必要とされる。従って殆ど利用されていないゴマの脱脂粕から水溶性の界面活性物質を得ることが出来れば、資源の有効利用の面から価値のあることと考えられる。ゴマ油の大部分は焙煎種子から抽出され、焙煎ゴマの抽出粕は生ゴマの脱脂粕よりもはるかに多いため、これの有効利用は意味がある。そこで焙煎ゴマ脱脂粕中の水溶性界面活性物質を同定し、その界面活性について調べた。

実験方法

1: 試料及び試薬

ゴマ圧搾粕(中国:タンザニア:ミャンマー=1:2:2)は、かどや製油株式会社から入手した。クロロホルム、メタノール、ヘキサン、ブタノール、エチルエーテル、イソプロピルアルコール、アセトン、硫酸、28%アンモニア水は、一級試薬を、酢酸、*t*-ブタノール、グリセリンは特級試薬を、ケロシンは化学級試薬を、カラム充填剤はシリカゲル60(230~400 mesh)を、いずれもナカライテスク株式会社製のものをを用いた。硫酸第二セリウム(特級)は和光純薬工業株式会社から、エタノール(99%,合成)は日本アルコール販売株式会社製から、重水(重水素化率99.8%:フランス原子力庁製)はナカライテスク株式会社から購入した。コーン油は味の素株式会社製(市販)を、水は、イオン交換及びろ過(日本ミリポア工業株式会社製 MILLI-QLabo 5.46×10⁻⁸ S/cm)したものを用いた。

2: 方法

2-1: 界面活性成分の単離

ゴマ圧搾粕をエチルエーテルにより脱脂した後、80%メタノールにより攪拌抽出し、ブフナーロートを用いて吸引ろ過した抽出液を減圧濃縮乾固した。これを水に溶解し、水飽和ブタノールによりブタノールに溶解する画分を抽出し、減圧濃縮乾固した。これを50%エタノールに溶解した後ヘキサンを加え、ヘキサン相に溶解する成分を除去し、エタノール相を減圧濃縮乾固した。これを溶出溶媒に溶解し、分取用シリカゲル60カラム(山善株式会社製 マイケルミラーカラム 直径30 mm, 高さ370 mm)を用いて、溶出溶媒クロロホルム、クロロホルム:イソプロピルアルコール:エタノール=6:2:1, クロロホルム:メタノール:水=6:4:1の順に流速2 ml/minで溶出し、分画した。水に部分的に溶解する画分(水溶性粗画分)を水に分散し、pH 7に調製後遠心分離により上澄みを得、減圧濃縮乾固した(水溶性画分)。水溶性画分の主成分を単離するため、分取用シリカゲル60カラムにより溶出溶媒クロロホルム:メタノール:水=12:7:1及びクロロホルム:メタノール:水=14:8:1で分画後、分取用薄層クロマトグラフィー(MERK社製 Kieselgel 60 F254, 厚さ2 mm, 展開溶媒 酢酸エチル:エタノール:水=6:2:1)で単一画分(化合物I)を分取した。硫酸第二セリウム1%含有10%硫酸、120℃, 10分間焼成により発色した。

2-2: FAB-MS測定

試料約1 mgをメタノールに溶解し、マトリックスにグリセリンを用いて、質量分析計(日本電子:JMS-SX102AQQ)により、陰イオンマススペクトルを得た。

2-3: NMR測定

試料50 mgを、*t*-ブタノール(基準物質)とともに重水に溶解し、内径4 mmのNMR測定管中で¹H及び¹³C-NMRを核磁気共鳴装置(日本電子 JNM-A400型, 周波数400 MHz)により測定した。

2-4: IR測定

試料1mgとKBr150mgを用い、KBr錠剤を成形し赤外分光計（日本分光 A-602）により赤外吸収スペクトルを測定した。

2-5: 表面及び界面張力測定

試料水溶液の25℃における表面張力及び水/ケロシン系及び水/コーン油系の界面張力を、Wilhelmy型界面張力計（協和界面科学社製、CBVP式、A-3型）により白金プレートを用い、25℃で30分静置後測定した。

2-6: エマルションの調製

試料水溶液：ケロシン=1：1及び水溶液：コーンサラダ油=1：1を内径21mm、高さ70mmの標本管中で、ディスペンサー（ドイツHANSEN社製TD型ULTRATURRAX、二重円筒式）により15,000rpmで2分間激しく攪拌し、O/Wエマルションを調製した。

2-7: 粒度測定⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

エマルションを25倍に希釈し、ホールスライドガラス上で400倍の倍率で顕微鏡から入力したエマルションの液滴の画像をイメージアナライザー（ニレコ株式会社：LUZEXⅢU）により直接統計処理し、粒度分布及び平均粒径を求めた。

2-8: 遠心によるエマルションの安定性評価

エマルションを25℃、5,700rpmで30分間遠心し、分離した油の重量百分率を求めて遠心力による安定性を評価した。

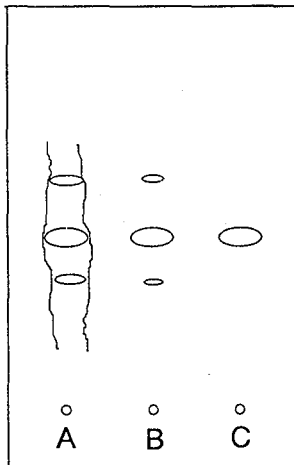


Fig 1 Thin-layer chromatogram of surfactant extracted from defatted residuum of roasted sesame seed
A: Crude aqueous fraction.
B: Aqueous fraction
C: Compound I.

結果及び考察

1: 水溶性界面活性成分の単離

ゴマ脱脂粕1500gから、水溶性粗画分7.807g、水溶性画分6.415g及びIを0.932g得た。それぞれの薄層クロマトグラフィーをFig 1に示した。0.1%水溶液の表面張力は、それぞれ水溶性粗画分で43.2、水溶性画分で37.8、Iで57.6mN/mであり、いずれの場合も水の表面張力である72.1mN/mより低く、界面活性を有することが分かる。

Iは単独で界面活性を有する物質であるが、単独よりも他の成分を含む方が低い表面張力を示したのは、大豆リン脂質⁽¹¹⁾などにも見いだされるように天然に存在する界面活性成分の特徴で、Iとそれ以外の成分の相乗作用によると考えられる。

2: 水溶性界面活性成分の同定

IR測定により、1040、1300、1400及び3410 cm^{-1} の吸収から第一アルコールの存在が、750、1450、1500、1640、3000 cm^{-1} の吸収からベンゼン環の存在が、925及び1250 cm^{-1} の吸収からメチレンジオキソ基の存在が、それぞれ推

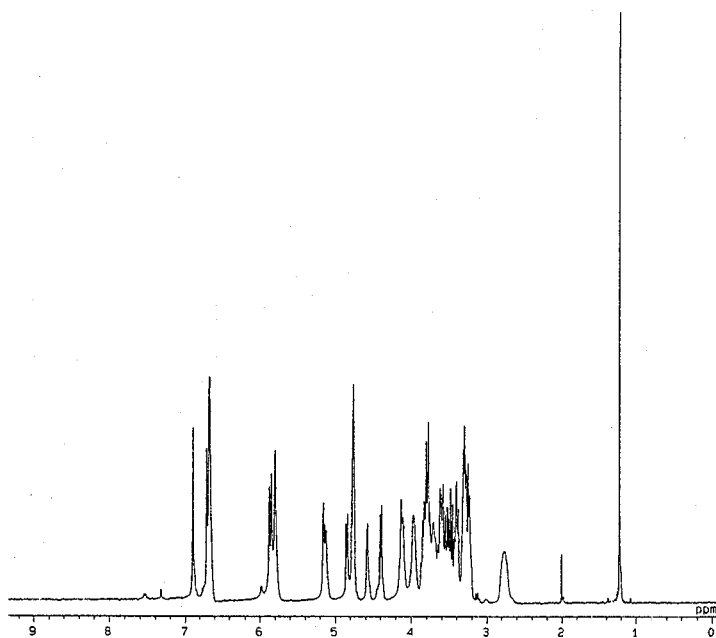


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of compound I in D₂O

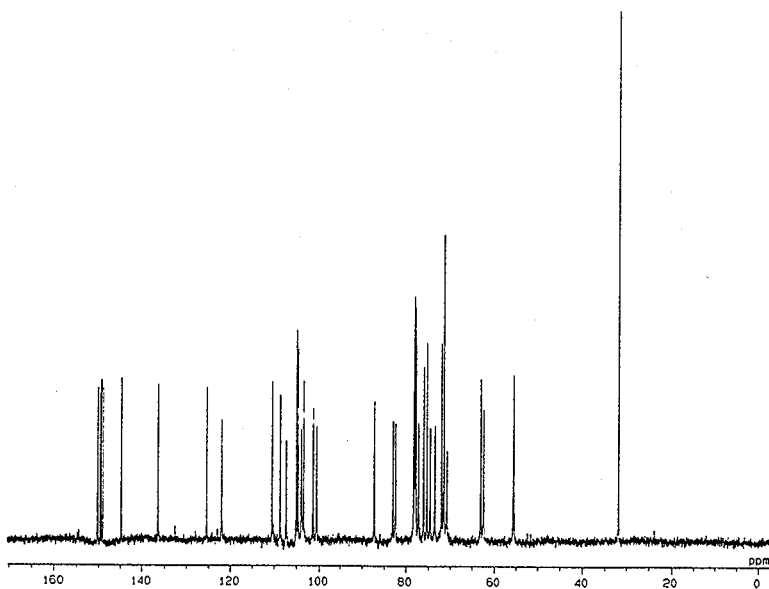


Fig. 3 ¹³C-NMR spectrum of compound I in D₂O

定された。

化合物 I の FAB-MS(neg) スペクトルから, $[M-H]^-$ のイオンピークが m/z 855 に得られた。これは勝崎ら⁶⁾ がゴマから抽出したセサミノール2'- O - β -D-グルコピラノシル(1 \rightarrow 2)- O - [β -D-グルコピラノシル(1 \rightarrow 6)] - β -D-グルコピラノシドと同じであった。

化合物 I の 1H -NMR スペクトルを Fig 2 に示した。5.87 及び 5.91 ppm のスペクトルはメチレンジオキシ基の、2.88, 3.76, 3.98, 4.16, 4.56 及び 5.16 ppm のスペクトルはフロフラン環の、6.75 及び 6.77 ppm のスペクトルは 1, 3, 4 位に官能基を持つベンゼン環の、6.75 及び 6.91 ppm のスペクトルは 1, 2, 4, 5 位に官能基を持つベンゼン環の、そして 4.40, 4.85 及び 5.16 ppm のスペクトルはアノメリックカーボンの存在を示唆している。また、 ^{13}C -NMR のスペクトルも Fig 3 に示したが、これらの NMR スペクトルはいずれも前述のセサミノール2'- O - β -D-グルコピラノシル(1 \rightarrow 2)- O - [β -D-グルコピラノシル(1 \rightarrow 6)] - β -D-グルコピラノシドと細部にわたって同一であった。

以上の結果から、焙煎ゴマ脱脂粕から得られた水溶性の界面活性物質 (I) はセサミノール2'- O - β -D-グルコピラノシル(1 \rightarrow 2)- O - [β -D-グルコピラノシル(1 \rightarrow 6)] - β -D-グルコピラノシド (以後、SG と略) であると結論される。

3: 表面張力及び界面張力

水溶液の表面張力に対する SG の濃度の影響を Fig 4 に示した。SG の濃度の増大により表面張力は緩やかに低下した。

SG 水溶液/ケロシン系の界面張力は SG 0.01% までの低濃度で大きく、それ以上の濃度では緩やかに低下し、濃度 0.1% における界面張力は 22.3 mN/m であった (Fig 5)。この値は水/ケロシンの界面張力値 (40.0 mN/m) のほぼ 1/2 である。また、SG 水溶液/コーン油系では、Fig 6 に示したように SG 濃度の増加に伴って界面張力は穏やかに低下し、SG の濃度 0.1% では 20.3 mN/m を示した。この値は水/コーン油の界面張力値である 25.1 mN/m よりわずかに低い値である。

SG 水溶液/ケロシン系における SG の界面張力低下作用が他の系よりも特に大きい、これは、ケロシンの疎水性が他の系より高く、SG が界面に吸着しやすくなっているためと推測できる。

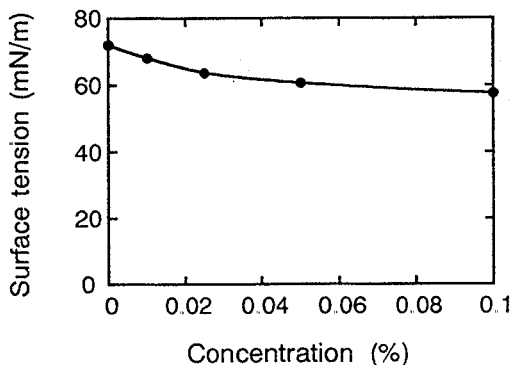


Fig. 4 Effect of concentration of SG* on surface tension of water determined with a wilhelmy type surface tensiometer at 25°C with a platinum plate

*: SG is the abbreviation of Sesaminol 2'- O - β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- O - [β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 6)] - β -D-glucopyranoside.

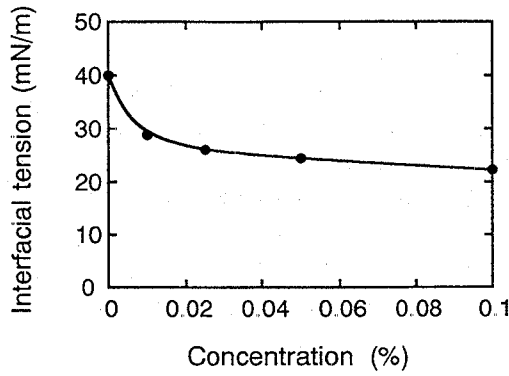


Fig 5 Effect of concentration of SG on interfacial tension at water/kerosene interface determined with a wilhelmy type surface tensiometer at 25°C with a platinum plate

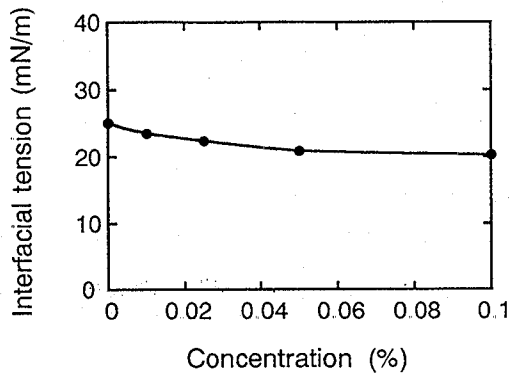


Fig 6 Effect of concentration of SG on interfacial tension at water/corn oil interface determined with a wilhelmy type surface tensiometer at 25°C with a platinum plate

Table 1 Average droplet diameter (μ m) of 10% I emulsions immediately after and 6 hr after preparation and ratio of increase during 6 hr

Aging time (hr)	Water/kerosene system	Water/corn oil system
0	2.00	1.76
6	2.32	1.81
Increasing ratio	1.16	1.03

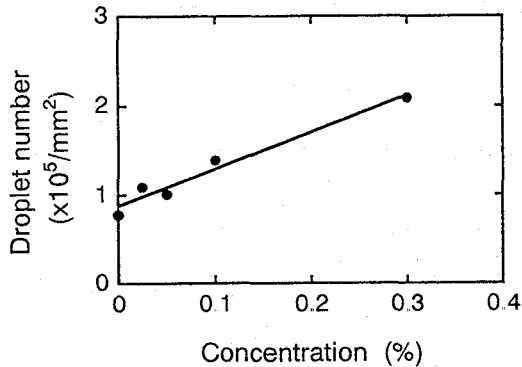


Fig 7 Effect of concentration of SG on droplet number of corn oil emulsion the droplet number was estimated in an area of 1.0mm^2 under microscope.

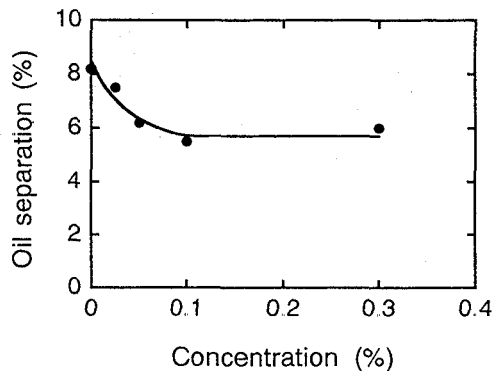


Fig 8 Effect of concentration of SG on oil separation of corn oil emulsion by centrifugation (5,700rpm, 30min)

4：乳化性とエマルジョン安定性

SG水溶液 (0.1%) / ケロシン系及びSG水溶液 (0.1%) / コーン油系のエマルジョンの液滴の平均粒径をTable 1に示した。乳化直後の平均粒径は、ケロシン系で $2.00\mu\text{m}$ であるのに対しコーン油系では $1.76\mu\text{m}$ であった。これは、ケロシンエマルジョンよりもコーン油エマルジョンの方が、SGの乳化性が高いことを示している。前述したように、SGの0.1%水溶液/ケロシン系の界面張力は 22.3mN/m 、コーン油系では 20.3mN/m であることから、界面張力の低さが直接乳化性に表れたと推測される。6時間後の平均粒径はケロシンエマルジョンで 2.32 、コーン油エマルジョンで $1.81\mu\text{m}$ 、また、粒径の増加率は、それぞれ 1.16 及び 1.03 であり、ケロシン系よりのコーン油系の方が安定なエマルジョンを作ることが分かる。SG水溶液/コーン油系のエマルジョンの液滴数に対するSGの濃度の影響を見たところ (Fig 7)、濃度が増大するとともに液滴数が増大し、安定なエマルジョンを形成すると考えられた。さらに遠心による油相分離率はSGの濃度0.1%まで大きく低下し、それ以上の濃度ではほぼ一定になった (Fig 8)。このことは、SGはバルク中の濃度の増加によりエマルジョン液滴の界面に膜を形成することによりエマルジョンの液滴を安定化するが、濃度

0.1%以上では界面に対する吸着が飽和に達することを示唆していると考えられる。

要 約

焙煎ゴマ脱脂粕から水溶性の界面活性物質を抽出した。IR, NMR, FAB-MS測定の結果、この界面活性物質は2'-O-β-D-グルコピラノシル(1→2)-O-[β-D-グルコピラノシル(1→6)]-β-D-グルコピラノシド(SG)であると同定した。SGは水の表面張力、水/ケロシン系及び水/コーン油系の界面張力を低下するが、特に水/ケロシン系の界面張力を大きく低下させた。SG水溶液/ケロシン系及びコーン油系でエマルジョンを調製したところ、コーン油系の方が乳化直後のエマルジョンの液滴の平均粒径が小さく乳化性が高いことが分かった。また、乳化直後から6時間後における平均粒径の増加率はコーン油系の方が低く、エマルジョンの安定性も高いことが分かった。コーン油エマルジョンの遠心分離による油相分離率は、SG濃度0.1%まで低下し、それ以上の濃度で一定になった。

参 照 文 献

- 1 : BUDOWSKY, P.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 41, 280(1964)
- 2 : BUDOWSKY, P and MARKLEY, K.S.: *Chemical Review*, 48, 125 (1951)
- 3 : FUKUDA, Y., NAGATA, M., OSAWA, T. and NAMIKI, M.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 1027 (1986)
- 4 : KATSUZAKI, H., KAWASUMI, M., KAWAKISHI, S. and OSAWA, T.: *Biosci. Biotech. Biochem.*, 56, 2087 (1992)
- 5 : KATSUZAKI, H., KAWASAKI, S. and OSAWA, T.: *Heterocycle*, 36, 933 (1993)
- 6 : KATSUZAKI, H., KAWASAKI, S. and OSAWA, T.: *Phytochemistry*, 35, 773 (1994)
- 7 : 大澤俊彦: 並木満夫, 小林貞作編, ゴマの化学. pp. 168. 東京, 朝倉書店 (1989)
- 8 : 日高 徹: 食品用乳化剤. 東京, 幸書房 (1987)
- 9 : 山野善正, 合谷祥一, 中山幸子: 日本農芸化学会誌, 58, 161(1984)
- 10 : YAMANO, Y., CHEN, E. and GOHTANI, S.: *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (YUKAGAKU)*, 44, 116(1995)
- 11 : 山野善正: 油化学, 35, 478(1986)
(1996年5月31日受理)