[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi* Vol. 58, No. 2, pp. 169~173, 1984]

Gypsophila paniculata L. サポニンによるエマルションの

安定性に対する電気化学的考察

合谷 祥一, 山野 善正

(香川大学農学部食品学科)

昭和 58 年 9 月 7 日 受 理

Electrochemical Study on the Emulsion Stabilized with *Gypsophila paniculata* L. Saponin

Shoichi GOHTANI and Yoshimasa YAMANO

Department of Food Science, Kagawa University, Ikenobe,
Miki-cho, Kagawa 761-07

The effects of sodium chloride (NaCl) and pH were investigated on the stability and physical properties of a water-kerosine emulsion stabilized with saponin from *Gypsophila paniculata* L. Interfacial tension of the water-kerosine interface was decreased by adding saponin, while tension was increased by adding NaCl. NaCl affected neither the interfacial tension at the interface nor the oil separation caused by centrifugation of the emulsion containing 0.1% saponin. Water separation from the emulsion during aging at 25°C was promoted by NaCl, and the droplet size of the emulsion increased with increased NaCl content.

The interfacial tension of the system with 0.1% saponin increased with elevated pH in the water phase, adjusted with HCl and NaOH. The increase was 6 mN/m at a pH elevation from 4 to 11. Water separation from the emulsion during aging, however, was constant in this pH range. Both water separation and droplet size of the emulsion were greater at extreme pH (below 3 and above 12), at which pH ion strength was relatively high. These results indicate that the stability of the water-kerosine emulsion stabilized with saponin was affected by electrochemical factors rather than by interfacial tension.

(Received September 7, 1983)

緒 言

筆者らは、サポニンの界面活性に関して一連の実験を行っているが、*Gypsophila paniculata* L. より得られるサポニンによる泡沫およびエマルションの安定性と相互作用については前報⁽¹⁾で述べた。それによると、サポニン水溶液の起泡性は、サポニン濃度 0.04% 付近で最大となり、それ以上の濃度では極端に低下した。泡沫安定性は 1% 以上で低下した。エマルション系では、サポニン濃度 0.2% 以上で起泡性が現れ、起泡性・泡沫安定性とも急激に増大した。エマルションの安定性には、油/水界面の界面張力や電気二重層に由来する静電力等が重要な影響を与えるが、親水性の強いこのサポニン

は、グルクロン酸残基を持つ⁽²⁾ためにエマルションの状態で油水界面に吸着した際、その構造や静電力が電気化学的な影響を受けやすいことが想像される。本報では、この点を検討するために、水相の電気化学的要因としての pH と無機電解質である塩化ナトリウム (NaCl) とが、水-サポニン-ケロシンの界面張力と、エマルションの安定性・粒度分布にどのような影響を与えるかについて検討したので、その結果について述べる。

実 験 方 法

1. 試料 サポニンは、前報⁽¹⁾と同じく Merck 社製の Saponin white pure (Art 7695) を、ケロシンは半井化学薬品製化学試薬を、HCl は和光純薬工業製特級試

薬を用いた。水は、電導度 $1.57 \mu\text{S}/\text{cm}$ のイオン交換蒸留水を用いた。

2. 方法 pH は、水に HCl あるいは NaOH を適量添加することによって調整し、東亜電波工業製 pH メーター HM-5 A を用いてそれぞれ pH を測定した。

界面張力は、協和科学製表面張力計 A-3 型を用い、ガラスプレートによる Wilhelmy 法によって 25°C で測定した。

乳化安定性は、前報⁽¹⁾と同じく 25°C の恒温水中で放置し、分離した水の体積分率 (%) を測定する方法 (静的法) と生成したエマルジョンを遠心分離し、分離した油の重量分率 (%) を測定する方法 (動的法) とによって調べた。

粒度分布は、前報⁽¹⁾と同じく生成したエマルジョンを 100 倍に希釈し、これを顕微鏡 (400 倍) 下で日本レギュレーター製 Luzex 500 イメージアナライザを用いて測定し、粒径に対する頻度を百分率で表示し、平均粒径も求めた。

結 果

1. 水-サポニン-ケロシン系の界面張力

Fig. 1 に、サポニンを水に対して 0.001, 0.005, 0.01 および 0.06% 添加した水-ケロシン界面張力の経時変化を示した。サポニン濃度 0.001% の場合、界面張力は界面生成後 30 分で $31.2 \text{ mN}/\text{m}$ から $28.1 \text{ mN}/\text{m}$ まで急激に低下し、1 時間以後ほぼ一定になった。サポニン濃度が 0.005, 0.01, 0.06% と高くなるにつれ、界

Fig. 1. Change in Interfacial Tension at Water-Kerosine Interface with Saponin(a, 0.001%; b, 0.005%; c, 0.01%; d, 0.06%) Determined with Wilhelmy-Type Surface Tensiometer at 25°C .

面張力は経時的にゆっくりとした変化を示すようになり、界面生成後 3 時間から 6 時間でほぼ一定となった。この結果から、以後の結果はすべて、一定値をとる界面生成後 6 時間の値を用いて表示した。

Fig. 2 に、サポニン濃度に対する、水-ケロシン界面の界面張力の変化を示した。サポニンを含まない水-ケロシンの界面張力は $43.3 \text{ mN}/\text{m}$ で、サポニン濃度が増加すると界面張力は 0.1% まで双曲線的に急激に減少し、それ以上の濃度ではほぼ一定 ($12.7 \pm 0.2 \text{ mN}/\text{m}$) になった。

2. NaCl の影響

Fig. 3 に NaCl および NaCl とサポニンを含む水-ケロシンの界面張力の変化を、NaCl 濃度に対して示した。サポニン無添加の場合、NaCl の添加とともに $44.7 \text{ mN}/\text{m}$ (0 M) から $47.1 \text{ mN}/\text{m}$ (0.86 M) まで直線的に増加した。しかし、サポニンを 0.1% 添加した場合、ほとんど変化を示さなかった。

Fig. 2. Interfacial Tension at Water-Kerosine Interface against Saponin Content.

Fig. 3. Effect of NaCl on Interfacial Tension at Water-Kerosine Interface with Saponin (0.1%, ●) and without Saponin (○).

Fig. 4. Effect of NaCl on Stability of 0.1% Saponin-Water-Kerosine (1:1) Emulsion Presented in Terms of Water Separating Ratio(%) during Aging (○, 3; ⊙, 6; ●, 24 hr) at 25°C.

Fig. 5. Effect of NaCl on Stability of 0.1% Saponin Emulsion Presented in Terms of Oil Separating Ratio (%) by Centrifugation.

Fig. 4 に、静置法によるエマルジョンの安定性（水層分離率）を、1:1 全量に対する NaCl 濃度に対して示した。エマルジョン生成後 3 時間の場合、NaCl 濃度の増加とともに水層分離率が高くなる、すなわち、不安定となった。時間の経過とともに水層分離率はだいに定常に達し、NaCl の濃度に対する影響が小さくなった。24 時間後では、NaCl 0.2 M 以上における水層分離率はほぼ一定（23%）となった。

Fig. 5 に、動的方法によるエマルジョンの安定性（油層分離率）を NaCl 濃度に対して示した。遠心分離したエマルジョンは、下層から、水層、エマルジョン層、ゼリー層および油層となり、前報の NaCl を加えない場合の結果と同様の様相を示した。油層分離率の値はばらつきがみられるが、実験した NaCl の濃度範囲ではほぼ一定

Fig. 6. Effect of NaCl (Left, 0; Right, 1 mol) on Droplet Size Distribution of Saponin Emulsion Determined with Image Analyzer (Toyo Ink Co., Ltd., Connection of Photomicrometer and Computer).

Fig. 7. Plot of Average Droplet Diameter against NaCl Content.

とみなされた。

Fig. 6 に、サポニン 0.1% のエマルジョンの粒度分布を示した。NaCl 無添加 (Fig. 6 left) の場合と比較して、NaCl 添加エマルジョンの粒度分布の幅が広がった。Fig. 7 に、平均粒径に対する NaCl の影響を示した。これによると、NaCl 濃度の増加とともに、平均粒径が 2.13 μm (NaCl 0 M) から 3.15 μm (NaCl 1.0 M) までほぼ直線的に増大することがわかる。

3. pH の影響

水に対してサポニンを 0.1% 含む水-ケロシン系の pH による界面張力の変化を Fig. 8 に示した。界面張力は pH の上昇とともに pH 11 まで S 字状に増大し、pH 11 付近で最大値 (16 mN/m) を示し、それ以上の pH 領域では急激に低下し、pH 13.8 で 3.2 mN/m となった。

Fig. 8. Effect of pH on Interfacial Tension at Water-Kerosine Interface with 0.1% Saponin.

Fig. 9. Effect of pH on Stability of 0.1% Saponin Emulsion Presented in Terms of Water Separating Ratio (%) Resulted from Creaming during Aging (O, 3; $\odot$, 6; $\bullet$, 24 hr) at 25°C.

Fig. 9 に、エマルジョンの静的法による安定性（水層分離率）に対する pH の影響を示した。エマルジョン生成 3 時間では、pH 4 から 12 の範囲において水層分離率は、3.5% 前後でほとんど差がなく、pH 3 以下および 13 以上で、急激に増大した。6 時間後でも値はやや高くなったが、ほぼ同様の変化を示した。24 時間後では、pH 1 から 13 の範囲において分離率は 18 から 21% とほとんど変わらず、pH 13.8 のみ 26% と大きな分離率を示した。

pH 1.0 と 12.3 における粒度分布を Fig. 10 に示した。pH 1.0 の場合 (Fig. 10left), 2.0~2.5 μm の範囲の粒子が、また pH 12 の場合 (Fig. 10right), 1.5~2.0 μm の範囲の粒子がそれぞれ最も多く、pH 7 の場合の最大頻度径 (1.0~2.0 μm , Fig. 6left) と比較して両 pH とも粒径は大きくなっている。しかし、1.0 M の

Fig. 10. Effect of pH (Left, 1; Right, 12.3) on Droplet Size Distribution of 0.1% Saponin Emulsion.

Fig. 11. Effect of pH on Droplet Size of 0.1% Saponin Emulsion.

NaCl を含んだ場合 (Fig. 6right) よりも、最大頻度粒径も小さく、分布の幅は狭く現れた。

Fig. 11 に、平均粒径に対する pH の影響を示した。pH 1, 7, 12 の平均粒径は、それぞれ 2.93, 2.13, 2.66 μm であり、pH が 7 より低くても高くても平均粒径が pH 7 の場合より大きくなった。

考 察

希薄なサポニン水溶液 (0.01, 0.005%) とケロシンとの界面張力が、界面生成後はじめの 30 分の間に大きく変化したのは、ケロシンあるいはサポニン中のごく微量の不純物の影響、すなわち、不純物が徐々に界面に吸着して界面張力の低下に寄与するという現象が起り、また、より濃厚なサポニン水溶液の場合にこのような変化を示さないのは、豊富なサポニンが微量の不純物の影響を抑えてしまうものと推察される。

水-ケロシンの界面張力が NaCl の添加によって増加した (Fig. 3) のは、よく知られている⁽³⁾ 理由、すなわち、表面に対する無機物質の負吸着による水の表面張力の増大によるが、サポニンを 0.1% 含む場合、NaCl を添加しても界面張力に変化が生じなかった (Fig. 3) のは、水-ケロシンの界面に吸着したサポニンが電解質の添加によりその構造上の性質に大きな変化を示さず、サポニンの界面における存在状態も変化しないためと考えられる。

NaCl の添加によってサポニンの界面上における存在状態に変化が生じないと考えられるが、静的法による水層分離率が NaCl の添加量の増加によって増大し (Fig. 4)、粒度分布の幅が広くなり (Fig. 6)、また平均粒径が大きくなった (Fig. 7) ことは、バルク中のイオン強度の増大による拡散層の厚さの減少および界面電位の低下の結果、静的反発力が低下してエマルジョン粒子の凝集が起きやすくなったことによると考えられる。

添加した NaCl の濃度範囲で動的法による油層分離率にとくに変化が見られなかったこと (Fig. 5) から、NaCl は界面膜の強さに影響を与えないと考えられる。このことも、NaCl はサポニンの界面における存在状態に変化を及ぼさないことを示していると考えられる。

水溶液の pH が変化すると、サポニン 0.1% 含有の水-ケロシンの界面張力が変化した (Fig. 8) のは、このサポニンの持っているカルボキシル基の解離、非解離によるサポニンの界面存在状態のなんらかの変化によるものと考えられるが、この変化の内容については今後検討する必要がある。pH 12 以上で界面張力が急激に低下したのは、図には示していないが、水-ケロシンのみの界面張力もこの pH 領域で急激に低下したことから、ケロシン中に含まれる不純物が原因ではないかと考えられる。

静的法による水層分離率は、界面張力に変化の生じた pH 4 から 10 の領域でとくに変化を示さず (Fig. 9)、pH 3 以下、12 以上の領域で増大し、粒度でも pH の両極端で大きくなった。このことは、サポニンエマルジョンにおいては、pH 4 での界面張力 (10 mN/m) と pH 10 での界面張力 (16 mN/m) の間の、すなわち、6 mN/

m ほどの変化では、エマルジョンの安定性は大きな変化を起こさないといえる。NaCl 添加の実験結果から、バルク中のイオン強度が上昇しても界面張力はほとんど変化しないが、安定性が悪くなることから、サポニンエマルジョンの場合、安定性に対する寄与に界面張力の低下よりエマルジョン粒子間の静電的反発力のほうが影響が大であると考えられる。

要 約

Gypsophila paniculata L. 起源のサポニンを添加した水-ケロシン系の界面張力を測定した。さらに、サポニンを 0.1% 含む水に NaCl を添加した場合と、pH を変化した場合の界面張力の変化を測定した。同様の条件でエマルジョンを生成し、その動的安定性、粒度分布を測定した。

サポニンは、水-ケロシンの界面張力を大きく低下させ、NaCl は、逆に水-ケロシン系の界面張力を増大させたが、NaCl は 0.1% サポニン添加の場合の界面張力には変化を与えず、エマルジョンの動的法による油層分離率にも変化を与えなかった。しかし、静的法による水層分離率は、NaCl の濃度の増加に伴って増大し、エマルジョンの平均粒径も増大した。サポニン 0.1% を含む条件で、水相の pH が 4 から 11 に上昇すると界面張力も約 6 mN/m 増大した。しかし、この pH 範囲では、エマルジョンの水層分離率は変化せず、イオン強度の高くなる pH 3 以下 12 以上で水層分離率は増大し、平均粒径も増大した。

今回用いたサポニンエマルジョンでは、その安定性は界面張力よりもバルク中のイオンの強さなど電気化学的な影響を強く受けることが結論された。

- (1) 山野善正, 合谷祥一, 中山幸子: 農化, **58**, 161 (1984).
- (2) A. Ya. Khorlin, Yu. S. Ovodov and R. G. Ovodova: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1522 (1963).
- (3) D. Jirgerson, M. E. Stroumanis 著, 玉虫文一, 蓮精, 王木国夫共訳: 「コロイド科学」, 培風館, 1967, p. 51.