

加熱によるペクチン質の分解について

渡辺隆子・光藤静子

野菜の加熱調理はいくつかの目的をもって行われるのであるが、その一つに「軟かくする」即ち軟化ということがあげられる。この加熱による野菜の軟化現象は主として、ペクチン質の溶解、或いは分解によると考えられているが、加熱による野菜の軟化現象に関する研究はいまだ充分でない。従って、野菜の種類、或いは同一種の野菜の幼時、成熟時のちがいにより生ずる軟化の難易の原因についても明らかにされていない。そこで我々は野菜の種類・幼時・成熟時のちがいが、或いは加熱温度のちがいによって見られる軟化の難易など、野菜の軟化現象の機構を究明する為の基礎実験として、軟化現象に主として関係する各種のペクチン質が加熱によりどのように変化するかを知る為、特にペクチン質の中性溶液におけるトランス-エリミネーションの存否に注目しながら以下の実験を行ったので報告する。

実験材料

ペクチン質として下記の3種を用いた。

○ ペクチン

ウィルバー・エルス製の柑橘ペクチンを水に溶解し、HClにてpH 2.8とし、エタノールを80%濃度になるように添加し、沈澱部を集め、エタノールでCl⁻のなくなるまで洗滌した後乾燥したものをを用いた。

○ ペクチン酸

上記ペクチンを水に溶解し、終末濃度が $1/20$ Molになるように、1N-HaOHを添加して、60分間鹼化して、HClでペクチン酸を沈澱させ、pH 2.8のHCl溶液で洗った後エタノールでCl⁻のなくなるまで洗滌し、乾燥したものをを用いた。

○ ポリガラクトン酸メチルエステルメチルグリコシド

上記ペクチン酸をMORELL等の方法¹⁾により調製したものをを用いた。

実験方法

ペクチン・ペクチン酸・及びポリガラクトン酸メチルエステルメチルグリコシドの3種のペクチン質について、図1に示した各条件を組み合わせる実験を行い、それぞれの条件によるペクチン質の粘度、 $1/50N-I_2$ の消費増加量、 $1/20N-NaOH$ の増加量における変化を測定することにより、加熱によるペクチン質の分解について調べた。

又、NEUKOMのいうように、ペクチンを含む中性溶液を加熱するか⁴⁾、微アルカリ溶液を室温に放置する場合に³⁾、トランス-エリ

ミネーションが起るならば、その結果として、4、5に不飽和結合をもつ分解生成物が生じるはずである。この不飽和化合物はNaIO₄で酸化後、チオバルビツール酸と反応させると、545~550 m μ において、 β -ホルミルピルビン酸に起因する吸収がみられるはずである。従ってチオバ

図 1

ペクチン質の pH	2.8, 3.6, 5.2, 6.5, 7.2
加熱温度	65°C, 98°C
加熱時間	65°C の場合 0, 4, 20 98°C の場合 0, 3, 6

ルピツール酸反応により、トランス-エリミネーションが起るか、否かについて調べた。更にこのトランス-エリミネーションの有無について調べる為にペーパークロマトグラフィを行った。

1. 反応液の調整

ペクチン、ポリガラクチュロン酸メチルエステルメチルグリコシドは水に溶解して1%液とする。ペクチン酸は、稀薄 NaOH に溶解して pH 3.6 の1%液とする。これらペクチン質の1%液を、 $1/10$ N-HCl, $1/10$ N-NaOH にて pH を各々補正し、更に水を加えて0.5%液として実験に使用した。

2. 反応

各種ペクチン質は各 pH に補正し、0.5%液とした後、試験管に一定量ずつとり、封入してアンプルとしたものを調節温度湯浴に、加熱時間の長いものから順次投入する。加熱0時間のものは冷蔵庫に放置する。加熱した各アンプルは、規定時間後同時に湯浴より引き上げて、冷却後開封して測定に供した。

尚、加熱によって試験管から溶出するアルカリはごく微量であるので無視した。

3. 測定

イ、比粘度：オストワルド粘度計にて粘度を測定し、加熱0時間のものの相対粘度を1.000として、他を比粘度としてあらわした。

ロ、 $1/50$ N-I₂ 消費増加量：WILLSTÄTTER-SCHUDEL 法により測定した。

ハ、 $1/20$ N-NaOH 増加量： $1/20$ N-NaOH を用いフェノールフタレインを指示薬として中和滴定を行った。

ニ、チオバルピツール酸反応：反応液に NaIO₄ を加えて酸化させた後、チオバルピツール酸と反応せしめ、この反応液の 550 m μ における吸光度を測定した。

ホ、ペーパークロマトグラフィ：反応液を 3~4 滴、濾紙にスポットし、展開後発色を行った。

- 濾紙 東洋濾紙 No. 51 2 cm×40 cm
- 展開剤 N-BuOH：氷酢酸：水=4：1：2
- 発色剤 アニリン塩酸

実験結果及び考察

各種ペクチン質について、pH、加熱温度、加熱時間等の各条件のもとで行った実験結果のうち、比粘度、 $1/50$ N-I₂ 消費増加量、 $1/2$ N-NaOH 増加量については表 I、表 II に示す。

反応液についてチオバルピツール酸反応を起こさせ、550 m μ における吸光度を測定したが、特殊吸光は見られなかった。又ペーパークロマトグラフィを行った結果、d-ガラクチュロン酸のみが検出され、トランス-エリミネーションによる、4, 5 に不飽和結合をもつ分解生成物は検出されなかった。NEUKOM の報告⁴⁾によれば、ペクチンを含む中性溶液を加熱すると、トランス-エリミネーションを起すということであるが、我々の行ったチオバルピツール酸反応液の吸光度測定とペーパークロマトグラフィによつては、4, 5 に不飽和結合をもつウロン酸の重合体の存在を認めることはできなかった。くり返し行ったが、認められなかった。従つて、ペクチンを中性附近で加熱しても、トランス-エリミネーションは起こらなかつたものと考えられる。

加熱温度 98°C の場合について、まず粘度の降下率を見ると、ペクチン>ペクチン酸>ポリガラクチュロン酸メチルエステルメチルグリコシドの順であるが、各ペクチン質についてみるならば、ペクチンの場合、pH 5.2, 6.5, 7.2>2.8>3.6 と不規則であるがこの傾向は小沢氏等の報告²⁾にも見られる。ペクチン酸の場合は、pH 2.8>3.6>5.2>6.5>7.2 の順序で pH の低い

程、粘度の低下率は大きい。ペクチン、ペクチン酸の粘度が 98°C の加熱により著しく減少するのに比較して、ポリガラクトン酸メチルエステルのメチルグリコシドは 98°C に加熱しても殆んど変化が見られない。

次に、 $1/20$ N-NaOH の増加量についてみるとペクチンの場合、 $6.5, 7.2 > 2.8 > 5.2 > 3.6$ の順序である。これはペクチンの水溶液の pH が 4.5 付近であることから、それより更にアルカリ側、又は酸性側では、NaOH 又は HCl の加えられたことにより、鹼化がすみやかに起ったものと考えられる。粘度と同様に pH 3.6 において値が小さくなっている。ペクチン酸の場合は、その値は小さく、問題にならないと思う。これはペクチン酸の構造上当然のこととつづける。ポリガラクトン酸メチルエステルのメチルグリコシドの場合 pH 7.2 においては pH 3.6 よりメチルエステルの鹼化量ははるかに多い。pH 調整の際に加えられた酸、アルカリの量から考えて当然のことと思える。

次に、 $1/50$ N- I_2 消費量増加量についてであるが、これは還元基の増減をあらわし、グリコシド結合の分解の程度をあらわすと考えられる。ペクチンの場合は、pH $2.8 > 5.2, 6.5 > 3.6$ の順序である。pH 7.2 においては、マイナスの値が出ている。このマイナスの値は、多分、微アルカリ性において、高温でかなり長時間加熱した為、一度加水分解されて生じた還元基が異常酸化された結果ではないかと思われるが、はっきりしたことはわからないので、後の実験の課題とする。ペクチン酸についてみると、粘度の場合と同様に pH の低い程、 $1/50$ N- I_2 の消費量の増加は大である。従って、ペクチン酸は、低い pH で加熱する程分解され易いといえる。ポリガラクトン酸メチルエステルのメチルグリコシドの場合

表 I 加熱温度 98°C の場合

pH	加熱時間																													
	2.8						3.6						5.2						6.5						7.2					
	ペクチン質			ペクチン酸			ポリガラクトン酸メチルエステルのメチルグリコシド			ペクチン			ペクチン酸			ポリガラクトン酸メチルエステルのメチルグリコシド			ペクチン			ペクチン酸			ポリガラクトン酸メチルエステルのメチルグリコシド					
比 粘 度	1.000	0.252	0.178	1.000	0.264	0.189	1.000	0.202	0.162	1.000	0.188	0.162	1.000	0.162	0.145	1.000	0.195	0	1.000	0.205	0.176	1.000	0.205	0.176						
	1.000	0.434	0.412	1.000	0.435	0.415	1.000	0.569	0.471	1.000	0.664	0.598	1.000	0.664	0.598	1.000	0.666	0.538	1.000	0.666	0.538	1.000	0.666	0.538						
	/	/	/	1.000	0.975	0.904	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1.000	0.959	0.901	1.000	0.959	0.901	1.000	0.959	0.901						
N/20NaOH 増加量 (ml)	0	/	0.162	0	/	0.055	0	/	0.145	0	/	0.195	0	/	0	0	0.195	0	0	0	0	0	0	0						
	0	/	0.034	0	/	0.047	0	/	0.050	0	/	0	0	0.050	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
	/	/	/	0	/	0.068	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
N/50 I ₂ 消費増加量 (ml)	0	0.16	0.30	0	0.06	0.16	0	0.11	0.20	0	0.07	0.19	0	0.07	0.19	0	0.19	0	0	-0.31	-0.24	0	-0.31	-0.24						
	0	0.29	0.43	0	0.21	0.41	0	0.16	0.26	0	0.04	0.12	0	0.04	0.12	0	0.12	0	0	0.02	0.07	0	0.02	0.07						
	/	/	/	0	0.04	0.12	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0	0	0	0	0.08	0.21	0	0.08	0.21						

表 II 加 熱 温 度 65°C の 場 合

比 粘 度	pH	2.8						3.6						5.2						6.5						7.2					
		加熱時間			加熱時間			加熱時間			加熱時間			加熱時間			加熱時間			加熱時間			加熱時間			加熱時間			加熱時間		
		0	4	20	0	4	20	0	4	20	0	4	20	0	4	20	0	4	20	0	4	20	0	4	20	0	4	20	0	4	20
ベ ク ク ポクガラクチエ	ベ ク チ	1.000	0.988	0.669	1.000	0.925	0.818	1.000	0.675	0.459	1.000	0.699	0.380	1.000	0.628	0.380															
	チ	1.000	0.852	0.652	1.000	0.880	0.674	1.000	0.937	0.862	1.000	0.940	0.856	1.000	0.975	0.901															
	ン	1.000	0.975	0.942	1.000	0.975	0.942	1.000	0.975	0.942	1.000	0.975	0.942	1.000	0.967	0.942															
N/20 NaoH 増加量 (ml)	ベ ク チ	0	0	0.075	0	0	0.022	0	0	0.035	0	0	0.039	0	0	0.020															
	チ	0	0	0.017	0	0	0.020	0	0	0.010	0	0	0	0	0	0															
	ン	0	0	0	0	0	0.053	0	0	0	0	0	0	0	0	0.050															
N/50 ₂ 消費増加量 (ml)	ベ ク チ	0	0.06	0.15	0	0.03	0.06	0	0.05	0.09	0	0.04	0.08	0	0	-0.04															
	チ	0	0.16	0.33	0	0.09	0.22	0	0.06	0.13	0	0.03	0.05	0	0.03	0.03															
	ン	0	0	0	0	0.03	0.07	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0.10															

は、粘度の場合と同様 pH 7.2 では pH 3.6 よりはるかに多く分解されている。

加熱温度 65°C の場合の粘度、 $1/20$ N-NaOH 増加量、 $1/50$ N- I_2 消費増加量における変化の傾向は 98°C に加熱した場合と同じであるが、それぞれの変化の割合は、68°C に加熱した場合の方がはるかに小さい。

以上を全体的にみるを、粘度の降下、メチルエステルの鹼化量、還元基の増加量は必ずしも一致するとはいえない。ペクチン質の分解を還元基の増加量の点からみるならば、ペクチンは、 $pH\ 2.8 > 5.2, 6.5 > 3.6$ の順序であり、ペクチン酸は、 $pH\ 2.8 > 3.6 > 5.2 > 6.5 > 7.2$ の順序であり、ポリガラクトuron酸は、 $pH\ 7.2 > 3.6$ の順序である。又3種のペクチン質のうち分解の最も大きいのは、98°C に加熱した場合のペクチン酸の pH 2.8 及び 3.6 溶液、次に同じく 98°C に加熱した場合のペクチンの pH 2.8 溶液である。

このように、ペクチン質の形態、加熱温度、加熱時間のちがいにより、ペクチン質の分解の程度、傾向は異なる。

野菜はその種類、或いは幼時、成熟時によって、各ペクチン質の含有率を異にする。従って、野菜の種類、或いはその幼時、成熟時のちがい、又加熱温度のちがいにより、軟化に難易のあることは、うなづけることである。今後は、野菜の種類、或いは、その幼時、成熟時のちがいによる各ペクチン質の含有率の相異と軟化の難易の程度とを併せて研究すれば、野菜の軟化現象の機構をかなり明らかにすることができるのではないかと思う。

本実験を終始御指導下さいました本学食物科、岡本賢一先生に深く感謝します。

参 考 文 献

- 1) MORELL, S., BAUR, R. and LINK, K. P.: J. Biol. Chem., 105, 1 (1934)
- 2) 小沢潤二郎：ペクチン醱酵特にポリガラクトクロナーゼに関する研究 59~65 (1954)
- 3) NEUKOM, H. and DEUEL, H.: Z. Schweiz. Forstov., 30, 223 (1960)
- 4) ALBRSEIM, P., NEUKOM, H. and DEUEL, H.: Arch. Biochem., 90, 46 (1960)