

# 野菜の加熱調理に関する研究（第1報）

## ペクチン質のエステル化度とトランスエリミネーションの関係について

小西英子 淵上倫子 河上敦子\*

### 緒 言

一般に、野菜やくだもの細胞壁は多量のペクチン質を含んでいる。とくにその外層は大部分がペクチン質であり、このペクチン質が細胞の接着剤の役割をなしているために、野菜やくだものは固く一定の形を保っている。調理の際、野菜を加熱すると、このペクチン質が分解、または溶解するため細胞間の結合が失われ、野菜が柔らかになると考えられている。しかし、その際、細胞壁のペクチン質がどのような変化をうけているか、くわしいことはわかっていない。

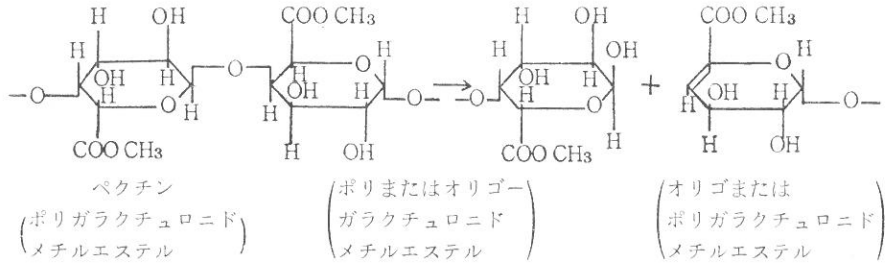
ペクチン質は、主としてガラクチュロン酸単位が $\alpha$ -1,4結合によって高分子となっている物質で、そのガラクチュロン酸のカルボキシル基はメチル基によって種々の程度にエステル化されているのが普通である。すなわち、メトキシル基の含有量の多いペクチン、メトキシル基の含有量の少ない低エステル化度のペクチン、さらに、メトキシル基を含まないペクチン酸等がある。したがって、このことのみから考えても、野菜のペクチン質はその種類によってエステル化度の高いものや、低いものをそれぞれ異った割合で含んでいると考えられる。

Albersheim<sup>1)</sup> や Neukom<sup>2)</sup> らは、メチル基によってエステル化されているペクチン質は、中性の水溶液中で加熱すると、加水分解と異なり、次に示すような非還元性末端の4,5の炭素の間に二重結合を生ずるような分解、すなわち、トランスエリミネーションが起これ、このペクチン質のトランスエリミネーションによる分解は、分子中のガラクチュロン酸単位のカルボキシル基が遊離しているところでは起きず、メチルエステルになっている個所で起きると報告している。

また、共同研究者の一人、河上ら<sup>3)</sup> は、野菜の加熱によって起こるマセレーションは主として、このトランスエリミネーションによるものであり、このトランスエリミネーションはpH 4.1以下では起きないと報告している。

したがって、野菜類の加熱調理の際に起きるトランスエリミネーションの程度は、野菜中に含まれるペクチン質のエステル化の程度や、調理の際のpHによって著しく異なることが考えられる。そこで、本報ではこのことを明らかにする目的で、それぞれ異ったエステル化度のペクチンを調整し、これらを異なるpHで加熱したときのトランスエリミネーションによるグリコシッド結合の分解の程度を検討したので、その結果を報告する。

\*中国短期大学



トランスエリミネーションによるペクチン質の分解

## 実験方法

### 1. 試料

#### (1) ペクチン

市販柑橋ペクチン(石津製薬株式会社)を、85%エタノールを用いて、アニリン反応(Schiff反応)<sup>4)</sup>で糖類が検出されなくなるまで洗浄し、つづいて99%エタノール、エーテルで洗浄し、しばらく放置後吸引濾過し、エーテルを飛散させたのち、無水リン酸を使用したデシケーター中で乾燥した。水分は2.57%であった。

#### (2) ペクチン酸

0°Cに冷却した市販柑橋ペクチンの1%水溶液と、同容量の冷却した0.1N水酸化ナトリウム溶液を混合し、0°Cで90分けん化する。冷却した99%エタノールを同量加え、ペクチン酸ナトリウムの沈澱をつくる。このエタノールけんだく液のpHを0.1N塩酸溶液で約6.0としたのち、吸引濾過し、冷却した50%エタノールで塩素の反応がなくなるまで数回洗浄し、80%、90%のエタノール、つづいてエーテルで洗浄し室温で乾燥した。<sup>5)</sup>

#### (3) エステル化度の異ったペクチン

エステル化度の異ったペクチン質は、トランスエリミネーションを起こさないためと、けん化をat randomに行き、エステル化されているガラクトクロン酸がペクチン分子中に平均に分散し、しかもそれぞれ異ったエステル化度のペクチンを調整するために、0°Cでアルカリけん化を行って調整した。<sup>5)</sup>

すなわち、0°Cの市販柑橋ペクチンの1%水溶液と同容量の0.1N水酸化ナトリウム溶液を混合し、0°Cで15秒、1分、2分、4分間、けん化させ、直ちに0.1N塩酸で中和したのち、99%エタノールを同量加えペクチン酸を沈澱させる。このエタノールけんだく液のpHを0.1N塩酸溶液で約6.0としたのち、吸引濾過し、冷却した50%エタノールで塩素の反応がなくなるまで数回洗浄し、80%、99%のエタノール、つづいてエーテルで洗浄し室温で乾燥した。

### 2. 分析方法

#### (1) メトキシルの定量

クロモトロップ酸法<sup>6)</sup>を多少改良した畑中<sup>5)</sup>らの方法によって定量した。

すなわち、試料を1%溶液とし、試料に対し同容量の0.01N水酸化ナトリウム溶液を加え、密栓して室温で40分間けん化した。5%の硫酸銅の0.2N硫酸溶液をもとの試料と同容量加え、じゅうぶん攪拌してから濾過した。濾液0.5mlに3%過マンガン酸カリウムの15%リン酸溶液2mlを加え、約4分後、亜硫酸ナトリウムを約150mg加えた。過マンガン酸カリウムの色

が消えてから、再結晶法により精製したクロモトロップ酸の5%水溶液0.5mlと濃硫酸10mlを添加、沸とう湯煎上で10分間加熱した。水冷後発色液2mlに水5ml加え水冷したのち、スペクトロニック20で570m $\mu$ の吸光度を測定した。同濃度のペクチン酸溶液にメタノールを0~1mg/mlになるように加え、これを前記と同様に処理し、汨液を対照として用いた。

(2) チオバルビツール酸反応

トランスエリミネーションによってペクチンから生成するポリまたはオリゴガラクトニコドの非還元性末端の4,5-不飽和ガラクトuron酸単位をチオバルビツール酸反応によって定量した。<sup>7)</sup>

すなわち、試料を0.4mlとり、これに0.025N 過ヨウ素酸ナトリウム (0.125N 硫酸溶液) 1mlを加え、2分後、0.3%のチオバルビツール酸溶液4mlを加え、98°Cで10分間加熱した。水冷後、550m $\mu$ における吸光度を測定した。

(3) pH の測定

ガラス電極を用いて測定した。

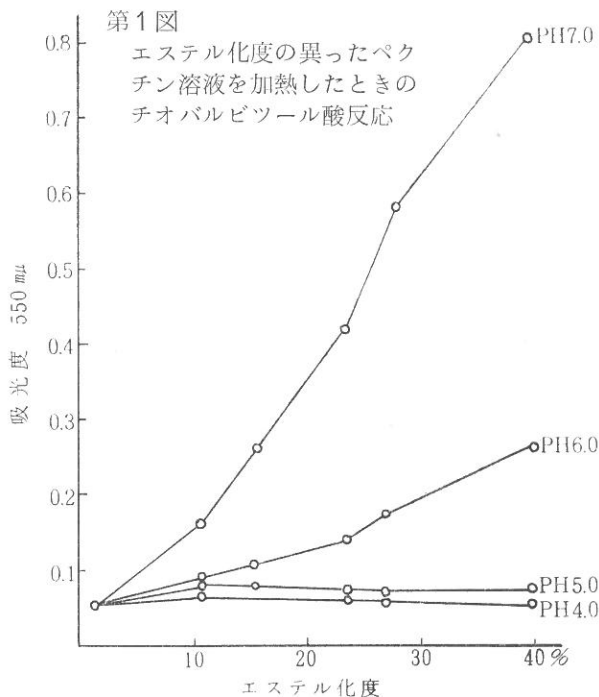
結 果

第1表 アルカリけん化によってつくったペクチンのエステル化度

けん化の条件	エステル化度(%)
① ペクチン原液	39.3
② 0°C 15秒	28.2
③ 0°C 1分	23.0
④ 0°C 2分	15.6
⑤ 0°C 4分	10.9
⑥ 0°C 90分 (ペクチン酸)	1.4

前記の方法によって調整したペクチンのエステル化度は第1表の通りで、このそれぞれ異ったペクチンの1%水溶液1mlを10mlの共栓試験管にとり、つづいて McIlvaine のリン酸、クエン酸緩衝液2ml、水1mlを加え、沸とう湯煎中で15分間加熱したのちに、トランスエリミネーションによる分解で生成するポリまたは、オリゴガラクトニコドの非還元性末端の4,5-不飽和ガラクトuron酸単位をチオバルビツール酸反応によって定量した。第1図にその結果を示した。

ペクチン溶液を pH 6.0, 7.0 で加熱した場合、エステル化度が高くなるほど、トランスエリミネーションによる分解が大きかった。また、pH の高い方が、トランスエリミネーション



ョンによる分解をよくうけた。

ペクチン溶液を pH 4.0, 5.0 で加熱すると、エステル化度の程度に関係なくいずれもトランスエリミネーションによる分解を起さなかった。

## 考 察

ペクチン溶液を pH 6~7 で加熱した場合、エステル化度の高いペクチンほどトランスエリミネーションによる分解が大きく、このことは、Albersheim<sup>1)</sup> や Neukom<sup>2)</sup> の理論からよく説明できる。この結果は、溶液状態におけるペクチン質の分解であるが、細胞壁のペクチン質も、これと同様な傾向を示すものと考えられる。

野菜の種類によって、エステル化度の高いペクチン質を多く含んだものや、少く含んだものがある。以上の結果から、エステル化度の高いペクチン質を多く含んだものは煮た場合柔らかくなり易く、極端に多いものは煮るとすぐ煮くずれを起こして調理操作がむずかしく、またエステル化度の高いペクチン質が少ない野菜は、煮た場合柔らかくなりにくいことが想像される。

ペクチン溶液を pH 4~5 で加熱すると、エステル化度の程度に関係なく、いずれもトランスエリミネーションを起さなかった。このことは、野菜を酢で煮た場合柔らかくなりやすいことが考えられる。

今回の報告は、ペクチン溶液についての実験であるが、今後は、種々の野菜について検討を加えてみるつもりである。

## 要 約

ペクチン溶液を 0°C アルカリけん化して、エステル化度の異ったペクチンを調整し、それを pH 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 で 15 分加熱したときのトランスエリミネーションの程度をチオバルビツール酸反応で検討した。その結果、ペクチン溶液を加熱するときの pH が高いほどトランスエリミネーションによる分解をよくうけ、pH 4.0, 5.0 ではほとんど分解しなかった。また、エステル化度の高いペクチンほど、トランスエリミネーションによる分解をよくうけた。

最後に、本実験に種々ご助言をいただいた岡山大学農業生物研究所小沢潤二郎教授、本学岡本賢一教授に謝意を表します。

## 文 献

- 1) P. Albersheim et al. : *Arch. Biochem. Biophys.*, **90**, 46 (1960)
- 2) H. Neukom and H. Deuel : *Z. Schweiz Forstv.*, **30**, 223
- 3) 後藤重芳, 河上敦子, 高祖美紀子 : 家政学雑誌, **20**, 235 (1969)
- 4) H. Schiff : *Ber.*, **20**, 540 (1880) ; *Ann.*, **201**, 355 (1880)
- 5) 畑中千歳, 小沢潤二郎 : 日本農芸化学会誌, **40**, 421 (1966)
- 6) F. D. Snell : "Colorimetric Methods of Analysis", **3**, P.41, George S. Ferguson Co., Philadelphia, Pa., (1957)
- 7) 岡本賢一, 畑中千歳, 小沢潤二郎 : 農学研究, **50**, 61 (1964)