

焼きリンゴにおける多糖類の分解と組織の崩壊

渕上 倫子, 治部 祐里, 小宮山展子*, 林 真愉美**,
 栗田 寛子***, 横畑 直子***, 松浦 康*

(岡山県立大学保健福祉学部, *中国学園大学現代生活学部,
 中国短期大学, *福山大学生命工学部)

原稿受付平成 19 年 11 月 30 日; 原稿受理平成 20 年 8 月 9 日

Degradation of Polysaccharides and Collapse of Tissues in Baked Apple

Michiko FUCHIGAMI, Yuri JIBU, Nobuko KOMIYAMA,* Mayumi HAYASHI,**
 Hiroko KUWADA,*** Naoko YOKOHATA*** and Yasushi MATSUURA*

Department of Nutritional Science, Okayama Prefectural University, Soja 719-1197

**Department of Human Nutrition, Chugoku Gakuen University, Okayama 701-0197*

***Chugoku Gakuen Junior College, Okayama 701-0197*

****Department of Nutrition and Life Science, Fukuyama University, Fukuyama 729-0292*

The relationship between the softening of baked apple and degradation of pectin and polysaccharides was investigated. The water-soluble fractions of pectin and polysaccharides were increased by baking at 160–190°C for 60 min. However, the oxalate-soluble fraction of pectin and polysaccharides in baked apple decreased. The softening of baked apple tissues thus appears to have been due to the insoluble pectin and insoluble polysaccharides formed a soluble state. The results of gel-permeation chromatography and DEAE-Toyopearl chromatography shows that the pectin and polysaccharides were degraded into low-molecular-weight molecules. It was found that this degradation was mainly caused by a hydrolysis reaction through malic acid under high temperature and weak acidic conditions (pH 4.3), and not caused by a β -elimination reaction.

(Received November 30, 2007; Accepted in revised form August 9, 2008)

Keywords: baked apple 焼きリンゴ, pectin ペクチン, polysaccharides 多糖類, degradation 分解, tissue-collapse 組織の崩壊.

1. 緒 言

焼きリンゴは、170～180℃において、バターを加えて加熱調理するが、焼きあがったときの組織は、ほぼ、崩壊している状態であり、果物が過熟した状態と似ている。植物柔組織の細胞壁はセルロース、ヘミセルロース、ペクチンそれにタンパク質などから成っているが、ペクチンは細胞壁どうしの接着に関与しており、不溶性ペクチンの可溶化により組織の軟化が起こる。果物が軟化する初期の段階において関与するのは酵素によるペクチンの分解であり、最終的にはヘミセルロースの分解まで進んで過熟の状態となる¹⁾。野菜が加熱によって軟化するのにはペクチンの分解によることが報告されている^{2)～5)}。

ペクチンの分解形式は化学的分解反応と酵素的分解反応があり、それぞれ加水分解反応⁵⁾⁶⁾と β -脱離反応が知られている^{5)～7)}。化学的分解反応の場合、約 pH 5 以上では β -脱離反応が起こり、約 pH 3 以下では加水分解反応により分解する。pH 4 付近では β -脱離反応も加水分解反応も起こりにくいため、酢レンコンなどは歯切れが良い³⁾。焼きリンゴにおいて、組織の軟化あるいは崩壊はどのような機構によって起きているのかを検討したので報告する。

2. 実験方法

(1) 実験材料

リンゴ (*Malus pumila* Miller var. *domestica*)、品種

は青森県産「さんふじ」(330.3 ± 8.7 g)を用いた。生果汁のpHは4.3(ペクチン・多糖類定量用), 4.06 ± 0.18 (破断強度測定, 組織観察用), 糖度は $12.8 \pm 1.11\%$ であった。

(2) 焼きリンゴの調製方法

リンゴ上部のへたの部分のみくり貫き、竹串でリンゴ表面に10箇所穴をあけた。焼成中の溶出物を定量するため、リンゴを耐熱性皿にのせ、天板に600 mlの水を張り、湯煎にした。180℃オーブン(リンナイ電子コンベック RMC-703EG-F, リンナイ製)中において、30分間と60分間それぞれ加熱した。

焼成中のオーブン内温度とリンゴ(2箇所)の温度変化をハンディタイプ・データ収録装置(AM-7002 K, 安立計器製)を用いて30秒間隔で測定した。

焼きリンゴ焼成前後の外観写真を撮影し、リンゴの重量、糖度(Digital Refractometer PR-100, アタゴ製), pH(pHメーター, F-12, 堀場製), ペクチン, 多糖類, 硬さの変化を測定し、組織変化を観察した。

(3) 破断強度の測定方法

生および焼きリンゴより Fig. 1 に示す部位より厚さ1 cm に切断した後1 cm 角試料として、クリープメータ(Rheoner RE-33005, 山電製)を用いて破断強度解析した。すなわち、サンプル厚さ計(HC-3325, 山電製)で予め試料厚さを測定し、直径3 mm 円柱型アクリル製プランジャーを用い、2 kg ロードセル、圧縮速度1 mm/秒で99%まで圧縮したときの物性変化を測定した。得られた応力・歪曲線から破断応力、破断歪率(3回焼成したリンゴの平均値)を求めた。

(4) 分析用試料の調製と多糖類の分別抽出方法

焼きリンゴは焼成後、直ちに重量の減少分を補正して生リンゴとして100 g 相当を切り出し、氷水とともに破碎して、氷水中において60分間抽出した。濾液、洗液を合わせて水抽出画分とした。なお、焼きリンゴの焼成中リンゴから溶出した成分は一定量の水に溶かして、その中から100 g 相当分を水抽出画分へ加えた。

水抽出残渣は0.05 M のシュウ酸-シュウ酸アンモニウム緩衝液(pH 4.3)を用いて、前報⁸⁾に従って抽出し、シュウ酸塩抽出画分とした。シュウ酸塩抽出残渣は0.1%水素化ホウ素ナトリウムの存在下で、4%水酸化ナトリウム溶液により、室温において24時間抽出し、4%水酸化ナトリウム液抽出画分とした。

4%水酸化ナトリウム抽出残渣は0.1%ホウ素化ホウ素ナトリウムの存在下で、24%水酸化ナトリウム溶液を用いて室温において24時間抽出し、24%水酸化ナ

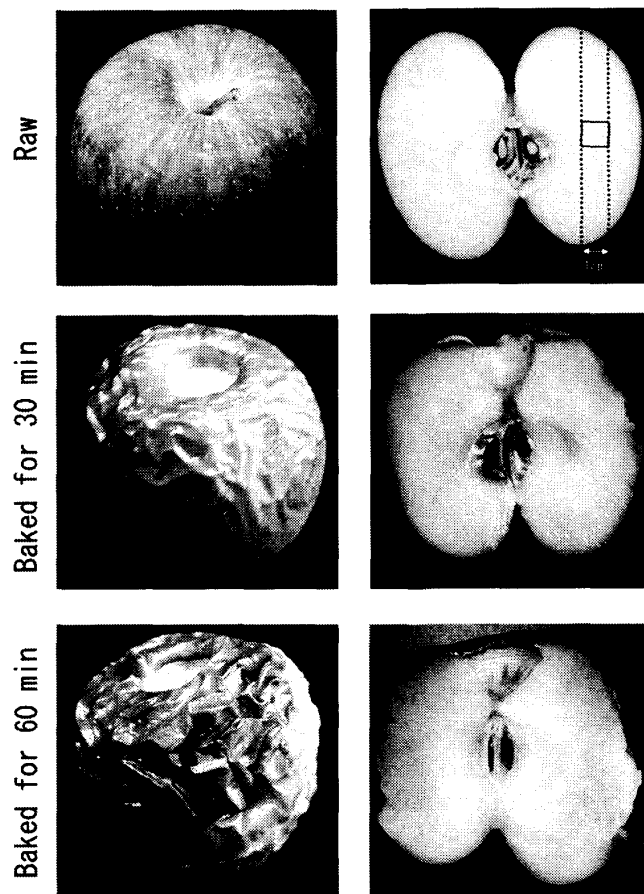


Fig. 1. Photographs of raw and baked apples

□, the segments measured to determine the firmness of tissues and observed with a cryo-scanning electron microscope.

トリウム抽出画分とした。

水抽出画分とシュウ酸塩抽出画分およびアルカリ抽出画分は水に対してそれぞれ前報⁸⁾に従って透析したものを分析に供した。なお、アルカリ抽出画分は透析前に酢酸を用いてpH 7に中和した。

(5) ペクチン、ペクチン酸ならびに全糖の定量

ペクチンとペクチン酸はBlumenkrantzのmeta-hydroxydiphenylを用いる方法⁹⁾によった。基準物質はガラクトuron酸(Sigma社製)を用い、無水物として計算した。

全糖とアラビノガラクトン(カラマツ由来, Sigma社製)はDuboisらのフェノール硫酸法によって測定した¹⁰⁾。この場合、全糖にはペクチンも含まれるが、フェノール硫酸法では、ペクチンの呈色の度合いが小さいために、全糖であるにもかかわらず、ペクチンの値より小さくなる場合がある。そこで、次のように計算して全糖量を算出した。まず、全糖の吸光度を求め

焼きリンゴにおける多糖類の分解と組織の崩壊

ておく。次いで同じ試料を用いて上記方法により求めたペクチンまたはペクチン酸の量に相当する全糖の吸光度（ガラクトツロン酸を標準液とした）を差し引いて、中性多糖類の吸光度（アラビノガラクトタンを標準物質とした）を求め、この値から中性多糖類の量を計算する。中性多糖類の量とペクチンまたはペクチン酸の量を合計して全糖の量とした。

(6) ペクチン酸のイオン交換クロマトグラフィー

水抽出画分とシュウ酸塩抽出画分を合わせた試料液（ペクチン抽出区分）に 0.1 M になるように水酸化ナトリウム溶液を加えて氷水中において 60 分間けん化してペクチン酸とした。このけん化液（ペクチン酸溶液）は、0.1 M リン酸液を用いて中和（pH 6.0）し、次いで、水を試料液と同量加えた。

DEAE-トヨパールクロマトグラフィーは Matsuura らの方法¹¹⁾に基づいて行ったが、カラム容量を小さくすると共に、酢酸塩緩衝液よりペクチンの回収率が高いので、溶出液をリン酸塩緩衝液に変更した。0.05 M リン酸塩緩衝液（pH 6.0）を用いて緩衝化した DEAE-トヨパール 650 M（トーソー製）カラム（内径 2.0 cm×高さ 2.0 cm）に約 1 mg の上記のペクチン酸を含む試料液を添加し、0.05 M リン酸塩緩衝液 10 ml を用いて洗浄後、pH 6.0 の 0.20 M, 0.25 M, 0.03 M, 0.35 M, 0.40 M, 0.60 M のリン酸塩緩衝液 10 ml ずつを用いて順次溶出した。さらに、0.10 M, 次いで 0.50 M 水酸化ナトリウム溶液 10 ml を用いてそれぞれ溶出した。各溶出液中のペクチン酸を定量した。

(7) ペクチン、アラビノガラクトタンのリンゴ酸溶液中における分解

水抽出液とシュウ酸塩抽出液を合わせた抽出液をペクチンとして 2 mg/ml になるように減圧濃縮し、その 2.0 ml を試験管にとり、pH を 4.3（リンゴ果汁と同じ pH）に調整したリンゴ酸の 1.0% 液を 2.0 ml 加え、弱く沸騰する水中において 60 分間加熱した。アラビノガラクトタンは 0.2% 溶液としてペクチンと同様に処理した。

(8) ゲル濾過法

1.0 cm×80 cm の Sephacryl S-400 または、Sephacryl S-500 のカラムを用いて gel-permeation chromatography（ゲル濾過）を行った。ペクチンまたはアラビノガラクトタンは約 3~4 mg を添加し、溶出は 0.1 M 酢酸ナトリウム溶液¹¹⁾を用いて行い、3 ml 分画として各画分中のペクチンまたはアラビノガラクトタンを定

量した。

(9) β -脱離分解の検討

生リンゴならびに 60 分間焼成した焼きリンゴの水抽出画分とシュウ酸塩抽出画分を合わせたものを約 0.2% に濃縮後、同量の 1.0% リンゴ酸液（pH 4.3）を加えて沸騰水中において 60 分間加熱した。対照として柑橘ペクチン（Nacalai Tesque 製）を 0.1% になるように 0.1 M リン酸塩緩衝液（pH 4.3 と pH 6.99）に溶かして、それぞれ 60 分間加熱したものをを用いた。

ガラクトツロン酸残基に生成した二重結合の検出、定量は岡本等のチオバルビツール酸反応⁸⁾¹²⁾により二重結合の量を吸光度として測定し、ガラクトツロン酸残基あたりの吸光度として表した。

(10) 組織観察方法

Fig. 1 に示す部位より 2 mm×2 mm×1 cm の試料を切り出し、40%、50% エタノールで 30 分ずつ脱水した後、約 6 mm 長さに切断し、試料ホルダーにセットして液体窒素中に 30 秒浸漬して急速凍結し、直ちにクライオ走査電子顕微鏡（S-4500, 日立製作所製）の冷却されたステージにセットした。冷却ナイフで試料上部を切断した後、約 -80℃ に加温して表層の水を昇華し、金蒸着した。1 kV の加速電圧で約 -120℃ で観察した。焼成による柔組織の変化を 100 倍、200 倍で、細胞壁の変化を 20,000 倍で観察した。

3. 実験結果

(1) 焼きリンゴ焼成中の温度、外観、糖度、pH、の変化

焼きリンゴ焼成中のオープン内およびリンゴの温度変化を Fig. 2 に示した。オープン内温度は 30 秒ごとに約 160~190℃ を上下したが、リンゴは約 10 分後から徐々に温度上昇し、30 分後に 78.5±7.7℃、60 分後に 97.2±2.9℃ となった。

リンゴ重量は 30 分焼成で元の重量の 87.7%、60 分焼成で 74.9% に減少した。焼き汁として各々 4.2%、4.9% 溶出した。従って、焼成中にリンゴの水分が各々 8.1%、20.2% 蒸発したことになる。糖度は 30 分焼成で 13.05±1.35% から 14.25±1.25% に、60 分焼成で 12.15±0.15% から 13.05±0.15% になり、焼成により、わずかに増加した。pH は 30 分焼成で 4.13±0.17 から 3.99±0.13 に、60 分焼成で 4.09±0.06% から 4.02±0.12 と焼成によりわずかに減少した。

リンゴの焼成による外観の変化を Fig. 1 に示した。30 分焼成すると少し焦げ色がつき、リンゴの表層部

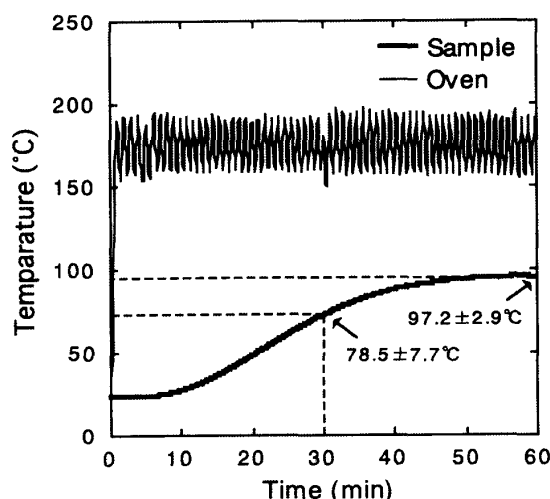


Fig. 2. Changes in temperatures of an oven and sample during baking at 180°C

分の果肉のみ透明感がみられたが、内部のほとんどの果肉には生と同様の白さが残っていた。60分焼成すると表層部分に近い内部にも透明感がでて（中心部は白い）、表皮の焦げと皺が増加した。

(2) 焼成によるリンゴの物性変化

焼きリンゴ焼成前後の代表的な応力・歪曲線と破断応力、破断歪率の平均値を Fig. 3, Table 1 に示した。生リンゴは応力・歪曲線の立ち上がり角度が急で初期弾性率が大きく、破断歪率が7.4%と低く、破断応力が $43.2 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ と高かった。99%まで圧縮する間、応力が約 $10 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ と小刻みに上下したことから、生リンゴは脆さがあり、歯触りよく、シャキシャキ感があることを示していた。30分焼成すると、破断応力が $31.6 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ に低下し、破断歪率が32.0%に増加した。やや軟化してしなやかさが増したことを示している。食べたときシャリシャリ感が残っていた。しかし、60分焼成すると、破断応力が $4.7 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ となり、著しく軟化した。

(3) 多糖類（ペクチン・全糖）の各抽出画分における溶出量

生ならびに160～190°Cにおいて、30または60分間焼成したリンゴから水、シュウ酸塩、4%および24%水酸化ナトリウム溶液で抽出した画分中のペクチンならびに全糖量を Table 2 に示した。水溶性画分では、生リンゴの全糖（ペクチンを含む）の溶出量は乾燥重量（DW）1gあたり8.3mgであったが、30分焼成したリンゴでは8.0mgで、生リンゴとあまり変わらなかった。60分焼成したリンゴでは41.4mgと著し

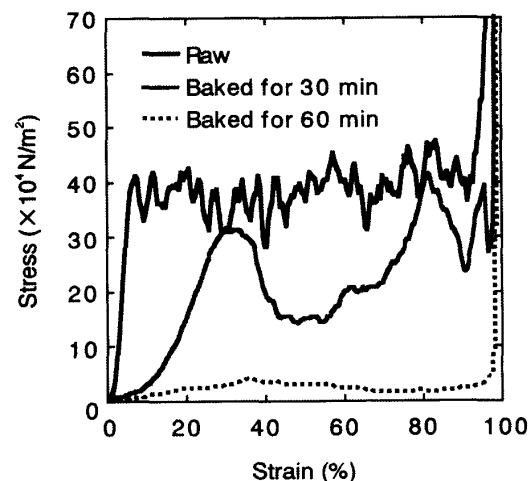


Fig. 3. The stress-strain curves of raw and baked apples

Table 1. Changes in rupture stress and rupture strain of apples during baking

	Rupture stress ($\times 10^4 \text{ N/m}^2$)	Rupture strain (%)
Raw	43.2 ± 11.0	7.4 ± 1.6
Baked for 30 min	31.6 ± 8.5	32.0 ± 3.9
Baked for 60 min	4.7 ± 1.9	35.5 ± 6.8

く増加した。ペクチンの溶出量は生リンゴではDW 1gあたり1.5mgであり、30分焼成したリンゴでは5.1mg、60分焼成したリンゴでは9.9mgであり、生リンゴに比べて、30分焼成では3.4倍、60分焼成では6.6倍に増加した。

シュウ酸塩溶出画分では、生リンゴにおいて全糖の溶出量が22.3mg/g DW、60分焼成したリンゴでは18.4mg/g DWであり、生リンゴにおいてやや多い結果であった。ペクチンの溶出量は生リンゴにおいて19.0mg/g DWであり、60分焼成したリンゴでは10.2mg/g DWであり、焼きリンゴにおいて少なくなっていた。これは、加熱により低分子化して水溶性ペクチンになったためと思われる。

4%水酸化ナトリウム溶出画分においては、生リンゴの全糖は4.9mg/g DWであったが、60分焼成したリンゴでは5.3mg/g DWであった。生リンゴの24%水酸化ナトリウム溶液に可溶性の画分は、全糖の溶出量は12.4mg/g DWであり、ペクチンのそれは2.1mg/g DWであった。60分焼成したリンゴにおいて全糖の溶出量は15.4mg/g DWであり、ペクチン

焼きリンゴにおける多糖類の分解と組織の崩壊

Table 2. Amounts of pectin and polysaccharides extracted from raw apple and baked apple

	Raw apple		Baked apple*		Baked apple**	
	Polysaccharides	Pectin	Polysaccharides	Pectin	Polysaccharides	Pectin
Water soluble	8.3	1.5	8.0	5.1	41.4	9.9
Oxalate soluble	22.3	19.0	19.3	14.7	18.4	10.2
4% NaOH soluble	4.9	2.7	7.3	3.5	5.3	2.3
24% NaOH soluble	12.4	2.1	16.3	1.4	15.4	2.4

*, baked at 160–190°C for 30 min. **, baked at 160–190°C for 60 min. The values are mg per g of dry weight.

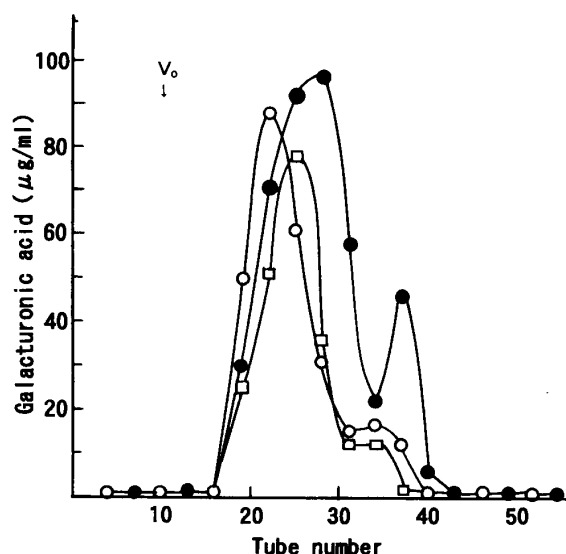


Fig. 4. Gel-permeation chromatography of the pectins extracted from raw and baked apple and the pectin heated in a malic acid solution.

Column, Sephacryl S-500, 1.0×80 cm. Pectin was eluted with 0.1 M sodium acetate solution into 3 ml fractions. Apple was baked at 160–190°C for 60 min. —○—, raw apple; —●—, baked apple; —□—, the apple pectin was heated in a malic acid solution (pH 4.3) for 60 min.

のそれは 2.4 mg/g DW であった。全糖のアルカリ抽出画分の合計値は増加する傾向であった。

- (4) 焼きリンゴのペクチンおよび、生リンゴのペクチン、アラビノガラクトランをリンゴ酸溶液中で煮熱したときのゲル濾過

水抽出画分とシュウ酸塩抽出画分を合わせたもの(ペクチン)をゲル濾過した結果、60 分焼成したリンゴのペクチンはそのピークが低分子の方へ移行しており、このリンゴのペクチンは低分子化されていることが分かった (Fig. 4)。

生リンゴのペクチンを 0.5% リンゴ酸液 (pH 4.3) と共に煮熱した場合もペクチンは低分子化されていた

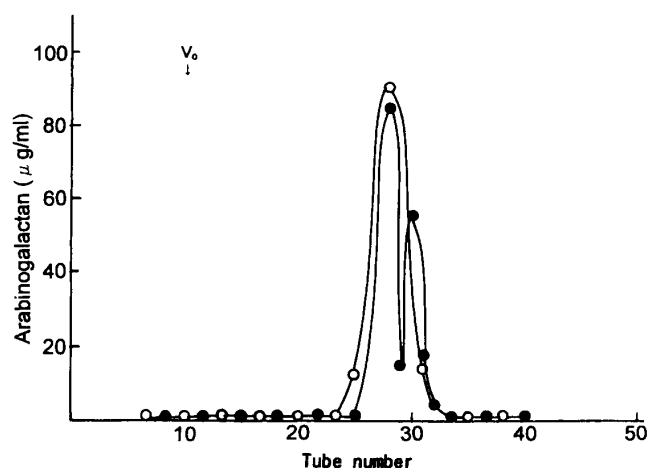


Fig. 5. Gel-permeation chromatography of arabinogalactan which was heated in a malic acid solution

Column, Sephacryl S-400, 1.0×80 cm. Arabinogalactan was eluted with 0.1 M sodium acetate solution. Fractional size was 3 ml. —○—, non-heated arabinogalactan; —●—, arabinogalactan was heated in malic acid solution (pH 4.3) for 60 min.

(Fig. 4)。

アラビノガラクトランを 0.5% リンゴ酸液 (pH 4.3) と共に煮熱した場合もアラビノガラクトランはわずかに低分子化されていた (Fig. 5)。

- (5) リンゴペクチンの DEAE-トヨパールクロマトグラフィー

生および焼きリンゴからの水抽出画分とシュウ酸塩抽出画分の混合物中のペクチンをけん化してペクチン酸としたものを DEAE-トヨパールクロマトグラフィーにより分析した結果を Table 3 に示した。0.05 M リンゴ酸塩緩衝液 (PB) にはアラビノガラクトランのような中性多糖類が溶出されるが、一部、低分子のガラクトロナイドが溶出される。また、0.2 M から 0.6 M まで PB 濃度を増すに従い、分子量の大きいポリガラク

Table 3. DEAE-Toyopearl chromatography of the mixture of water soluble extract and oxalate soluble extract from raw apple and a baked apple

Eluate	Raw apple Rate (%)	Baked apple Rate (%)
0.05 M phosphate buffer solution	ND	4.5
0.20 M phosphate buffer solution	0.9	ND
0.25 M phosphate buffer solution	ND	1.1
0.30 M phosphate buffer solution	6.0	6.9
0.35 M phosphate buffer solution	59.1	76.6
0.40 M phosphate buffer solution	5.5	10.9
0.60 M phosphate buffer solution	ND	ND
0.10 M sodium hydroxide solution	ND	ND
0.50 M sodium hydroxide solution	28.5	ND

The mixture of water soluble extract and oxalate soluble extract was saponified in 0.1 M sodium hydroxide solution for 60 min in ice water, then neutralized with 0.1 M phosphoric acid to pH 6.0 and was chromatographed. ND, not detected. Rate (%) was calculated using the values of $\mu\text{g}/\text{column}$. *, the apple was baked at 160–190°C for 60 min.

Table 4. Thiobarbituric acid reaction of apple pectin and citrus pectin

	Optical density/Gal A (mmol)
Raw apple pectin	1.57
Baked apple pectin	4.81
Raw apple pectin, boiled in malic acid solution (pH 4.3)	ND
Citrus pectin, no heating	4.66
Citrus pectin, boiled in malic acid solution (pH 4.25)	9.32
Citrus pectin, boiled in phosphate buffer solution (pH 6.99)	81.0

Apple was baked at 160–190°C for 60 min. Boiling time in malic acid solution and phosphate buffer solution was 60 min. Gal A, galacturonic acid residue.

ツロナイドが溶出される¹¹⁾¹³⁾.

0.05 M PB により溶出されるペクチン酸は生リングでは検出されず、60 分焼成したリングでは全溶出ペクチン酸の 4.5% のペクチン酸が溶出した。0.30 M PB では生リングでは 6.0% のペクチン酸が溶出し、60 分焼成したリングでは 6.9% のペクチン酸が溶出した。0.35 M PB によって生リングでは同じく 59.3% のペクチン酸が、焼きリングでは 76.6% のペクチン酸がそれぞれ溶出した。0.40 M PB によって生リングでは 5.5%、焼きリングでは 10.9% のペクチン酸がそれぞれ溶出した。

0.5 M 水酸化ナトリウム溶液によって生リングでは 28.5% のペクチン酸が溶出し、焼きリングではこの画分に溶出するペクチン酸は存在しなかった。なお、水

酸化ナトリウム溶液では分解されていないペクチン酸が溶出する¹¹⁾¹³⁾。

(6) リングペクチンの β -脱離反応

焼きリングの軟化の原因がペクチンの β -脱離反応によるものかどうかを検討するために、生ならびに焼きリングより抽出したペクチン、および生リングより抽出したペクチンを pH 4.3 で加熱したとき二重結合が生成されるかをチオバルビツール酸反応により検討した (Table 4)。焼きリングペクチンは生リングペクチンの 3.1 倍の値を示したが、それは対照として用いた市販の柑橘ペクチンを中性において加熱したときの 5.9% の吸光度の値であった。また、生リングのペクチンを pH 4.3 のリング酸溶液中において煮熟した場合には二重結合は検出できず、pH 4.3 において加熱

焼きリンゴにおける多糖類の分解と組織の崩壊

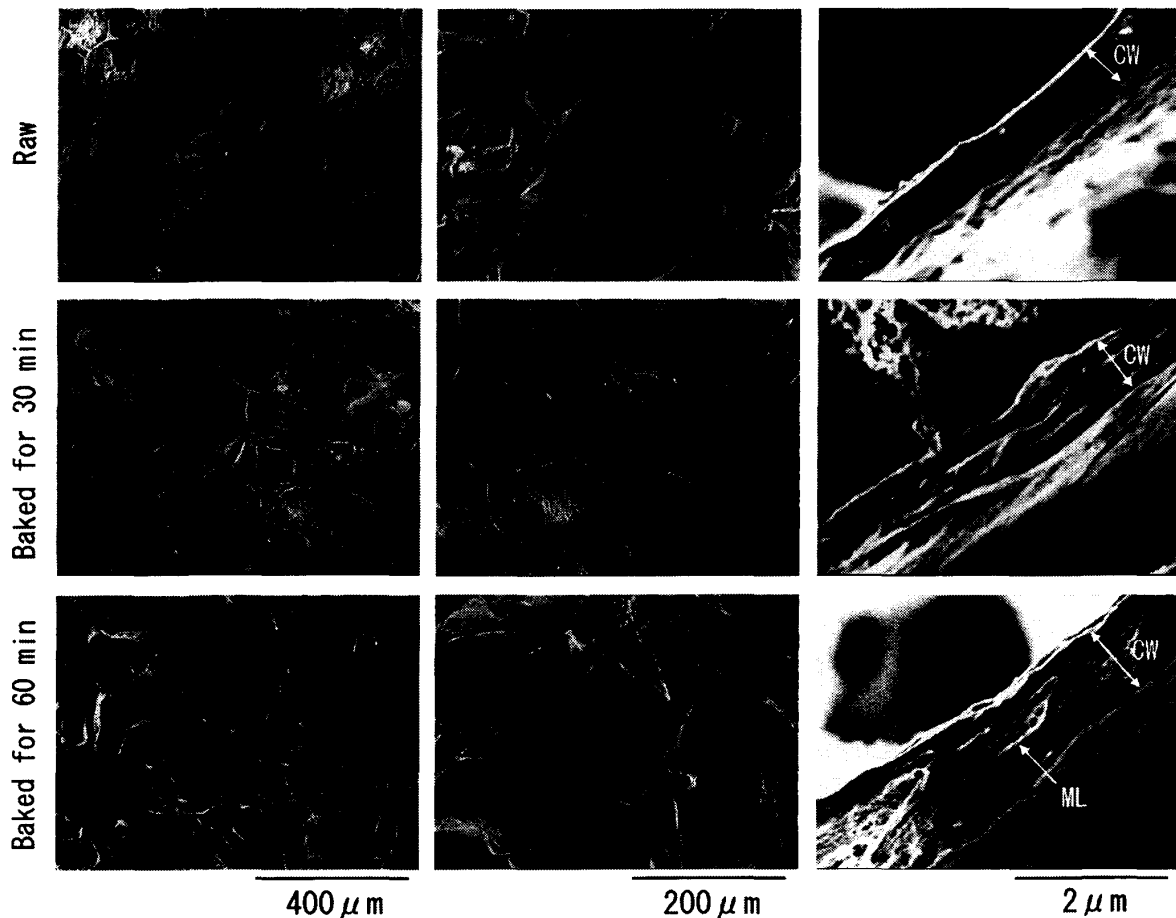


Fig. 6. Cryo-scanning electron micrographs of the tissues of raw and baked apples
CW, cell wall; ML, middle lamella.

すると β -脱離反応が起きないことが分かった。柑橘ペクチンをpH 4.3において加熱したときの吸光度の値は、中性において加熱した場合の11.5%であった。

(7) 焼きリンゴの組織構造の変化

生、および30分、60分焼成した焼きリンゴのクライオ走査電子顕微鏡写真をFig. 6に示した。生および30分焼成した柔組織の細胞は比較的球形を維持していたが、60分焼成すると萎縮し、ゆがみが生じた。焼成により脱水したためと思われる。生および30分焼成したリンゴの細胞壁は比較的しっかりしていたが、60分焼成すると細胞間を接着している中層に空隙が生じた。

4. 考 察

果実が熟れてくると細胞壁の構成多糖類が分解して、水溶性のペクチンや水溶性多糖類が増加し、それにつれて細胞壁どうしの接着が緩み、さらに細胞壁物質の分解が進むと組織が崩壊する。焼きリンゴの場合は、

高温における短時間の反応であるので、必ずしも果実が熟れるような均一な状態にはならないで、組織の崩壊はかなり不均一であった。

60分焼成したリンゴの水可溶性の多糖類（ペクチンも含む）とペクチンは、それぞれ生リンゴの5.0倍と6.6倍であった。多糖類の水可溶性画分が増加したことは、セルロース骨格などに不溶性の状態で結合、または接着していたヘミセルロースが剥離または分解し、あるいは、ペクチンの構成糖であった中性糖類が分解して遊離した可能性もある。また、水溶性ペクチンが同様に増加しているが、これもセルロース骨格あるいはヘミセルロースと結合していたペクチンが分解等により可溶性化したり、あるいは、ゲル化していたペクチンが分解されて可溶性化したものと思われる（Table 2, Table 3, Fig. 4）。これら多糖類やペクチンの骨格物質からの分解による剥離や、あるいは、多糖類そのものの分解が、組織が崩壊する主な原因であると考えられる。

シュウ酸塩によって溶出されるペクチンはカルシウムなどの多価金属によって架橋されてゲル化していたペクチン由来のものである。この不溶性のペクチンは主として細胞壁の中層に存在して細胞同士を接着しており、組織の成り立ちに関与し、組織の硬さを保つ物質の一つである。生リンゴと60分焼成したリンゴを比較すると、シュウ酸塩溶出画分が生リンゴ19.0 mg/gから、焼きリンゴ10.2 mg/gへと減少し、この減少分に相当する量のペクチンが水溶性画分へ移行している。このように不溶性ペクチンが可溶性化しているが、この際、架橋に関係しているカルシウムはpH 4.3, $97.2 \pm 2.9^\circ\text{C}$ という条件下で、その結合が切断されて可溶性化が起こっていることも推定される。

ゲル濾過の結果は(Fig. 4)焼きリンゴのペクチンが明らかに低分子化していることを示している。DEAE-トヨパールクロマトグラフィーの結果(Table 4)では分解されていないペクチン酸と考えられる0.5 M 水酸化ナトリウム溶出画分¹¹⁾¹³⁾が焼きリンゴにおいて消失しており、リン酸塩溶出画分へ、特に、0.35 M リン酸塩溶出画分へ多くが移行した。DEAE-トヨパールクロマトグラフィーにおける0.05 M リン酸塩溶出画分はほとんどのものが中性多糖類である。ペクチンとして定量される物質がこの画分へ溶出しているが、この物質は低分子のガラクトソロナイドであると考えられる。生リンゴにおいては検出されていないが、焼きリンゴにおいて全体の4.5%が検出されている。これはペクチンの分解産物であると思われる。

30分焼成したリンゴにおいては一部組織の崩壊は起こっているが、硬い部分の方が多い状態であった。この場合は、水可溶性画分への溶出量は少なく、この段階においては多糖類やペクチンの分解はあまり起こっていないと思われる。

リンゴ果実内の環境は、使用した「さんふじ」ではpH 4~4.3であった。一般的にリンゴにおけるリンゴ酸の濃度は0.2~0.7%とされている。そこで、0.5% リンゴ酸、pH 4.3の条件において沸騰水中での分解について検討した結果、リンゴペクチンが低分子化されることが分かった(Fig. 4)。一方、アラビノガラクトンも同様の条件において分解された(Fig. 5)。

ペクチンの分解は加水分解と β -脱離による分解があるが、焼きリンゴから抽出したペクチンでは β -脱離反応はわずかに起こり、生リンゴのペクチンをpH 4.3で加熱したときわずかに β -脱離反応は起き、柑橘ペクチンを用いた実験においてもpH 6.99では著し

く β -脱離反応が起こったが、リンゴ酸の存在下、pH 4.3において β -脱離反応はわずかであった(Table 4)。従って、焼きリンゴにおける中性多糖とペクチンの分解は高温下、酸性条件における化学的加水分解が主な原因の一つであると考えられる。この場合、Fig. 4, 5の結果から加水分解に関係するのは多量に存在する¹¹⁾リンゴ酸であると考えられる。この場合、加水分解とはいうものの、なお、高分子の状態を保っているので(Fig. 4, 5)、無機酸のように強力なものではなく、緩やかな作用によって分子の特異な部分を切断しているのかも知れない。

植物柔組織は60~70℃における加熱によって、明らかな硬化現象が起こるが、これは酵素作用(ペクチンメチルエステラーゼ)の結果であるとされている^{14)~16)}。また、タマネギから70~75℃において抽出したペクチン中にペクチンを低分子化する酵素活性の存在が報告されており¹¹⁾、高温において加水分解酵素が作用している可能性があるが、このことについても更に検討を要すると考える。

5. 要 約

焼きリンゴにおける多糖類の分解と軟化の関係について検討した。リンゴを160~190℃で60分焼成すると、著しく軟化し、細胞壁の分離が見られた。ペクチン、全糖類共に水溶性画分が増加し、一方、ペクチンのシュウ酸塩溶出画分と全糖類のアルカリ溶出画分が減少した。ゲル濾過とDEAE-トヨパールクロマトグラフィーの結果からペクチンと多糖類は分解されて低分子化されていることが分かった。これらの分解は β -脱離反応による影響は少なく、主としてリンゴに存在するリンゴ酸などの有機酸による加水分解であることが明らかになった。

引 用 文 献

- 1) 山本昭平:『果実の科学』(伊藤三郎編), 朝倉書店, 32-38 (1994)
- 2) 後藤重芳, 河上敦子, 高祖美紀子:調理による蔬菜のペクチンの変化(第一報), 家政誌, **20**, 235-238 (1969)
- 3) 洲上倫子:野菜の軟化に及ぼす加熱時のpHの影響, 栄食誌, **36**, 219-224 (1983)
- 4) 洲上倫子:野菜を加熱調理した際の軟化の難易とペクチン質との関係, 家政誌, **38**, 465-473 (1987)
- 5) 洲上倫子:野菜の加熱とペクチン質, 日本調理科学会誌, **40**, 1-9 (2007)
- 6) 吉岡博人:果実・野菜組織の軟化とペクチン及びペク

焼きリンゴにおける多糖類の分解と組織の崩壊

- チン分解酵素, 日食工誌, **39**, 733-737 (1992)
- 7) Albersheim, P., Neukom, H., and Duell, H.: Splitting of Pectin Molecules in Neutral Solution, *Arch. Biochem. Biophys.*, **90**, 46-51 (1960)
 - 8) 加賀田江里, 小宮山展子, 林真愉美, 澗上倫子, 松浦 康: 切り干しダイコンの煮えにくさとペクチンの状態, 家政誌, **59**, 575-582 (2008)
 - 9) Blumenkrantz, N., and Asboe-Hansen, G.: New Method for Quantitative Determination of Uronic Acids, *Anal. Chem.*, **54**, 484-489 (1973)
 - 10) Dubois, C., Gills, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., and Smith, F.: Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances, *Anal. Chem.*, **28**, 350-356 (1956)
 - 11) Matsuura, Y., Matsubara, K., and Fuchigami, M., Molecular Composition of Onion Pectic Acid, *J. Food Sci.*, **65**, 1160-1163 (2000)
 - 12) 岡本賢一, 畑中千歳, 小沢潤二郎: 4,5-不飽和デヒドロクチュロン酸のチオバルビツール酸反応, 農学研究, **50**, 61-65 (1964)
 - 13) Fuchigami, M.: Relationship between Pectic Composition and the Softening of the Texture of Japanese Radish Roots during Cooking, *J. Food Sci.*, **52**, 1317-1321 (1987)
 - 14) Bartrome, L. G., and Hoff, E. L.: Firming of Potatoes: Biochemical Effect of Preheating, *J. Agr. Food Chem.*, **20**, 266-270 (1972)
 - 15) 小西英子, 澗上倫子, 岡本賢一: 調理の際の野菜の硬化, 栄食誌, **28**, 44-46 (1975)
 - 16) 真部孝明: ダイコンの予備加熱による硬化現象機構について, 食品工誌, **27**, 234-239 (1980)