

野菜の加熱とペクチン質

舘 上 倫 子*

Michiko Fuchigami

野菜を加熱すると組織は軟化する。この軟化の主な原因は、ペクチン質が分解して低分子となって可溶化し、細胞間の接着力がなくなるためと考えられている。野菜の煮熟軟化の難易には、野菜の組織構造や構成成分（ペクチン質、デンプン、有機酸、無機質等）の他、煮汁の性質（煮汁のpH、1価または多価陽イオン、調味料の有無等）、加熱条件（加熱温度・時間、予加熱の有無）などが関与しているが、特にペクチン質の挙動が重要な役割を果たす。ペクチン質や野菜の加熱調理時の軟化・硬化に関しては多くの成書や総説¹⁻²⁵⁾があるので参考にされたい。ここではおもに著者がかかわってきた研究を中心に解説する。

1. ペクチン質

ペクチン質は野菜や果実などの高等植物中に存在しているガラクトツロン酸を主とする複合多糖類である。ペクチン質は細胞壁の最外層の中層（middle lamella）の主成分として存在し、細胞壁を接着する役割をもっており、接着によって柔組織が組み立てられ、組織に適当な硬さ、弾力性、可塑性を与えている。ペクチン質はまた、細胞一次壁にも多く存在し（二次壁にはほとんどないか、あっても少量である）、他の多糖類やタンパク質などとともに細胞壁の機能を分担している。また、ペクチン質は陰電荷をもつ主要な壁成分として、細胞壁の透過性の調節や保水（植物を乾燥から保護する）の役割も果たしている。

1825年、Braconnotは果実やテンサイなどの温水抽出液にエタノールを加えて生成する沈殿がゼリーを作る性質を見つけ、ギリシャ語“πηκτις”（凝固する）の名前をとってペクチンと命名した。その後、ペクチンはD-ガラクトツロン酸が α -1,4結合した主鎖中にラムノースを含み、側鎖にアラビノース、ガラクトース、キシロースなどの中性糖類を含む複合多糖類であることが判明した。また、ペクチンはガラクトツロン酸のカルボキシル基が、メチル基によりある程度エステル化しているが、メチル基の量やガラクトツロン酸鎖上への分布のしかたや、ペクチンの分子量、中性糖の種類や含量、分布のしかた等も、植物の種類や生育条件、成熟度などの違いにより異なっている。

ペクチンの主鎖はガラクトツロン酸のみからなる直鎖状のホモガラクトツロナン領域（部分的にメチルエステル化している）と分岐したラムノガラクトツロナン領域からなる。ラ

ムノースは主鎖中に α -1,2結合しているためラムノースのところで折れ曲がっており、アラビナン、ガラクトン、アラビノガラクトンなどの中性糖が側鎖として結合している。また、ガラクトツロン酸残基にも短い中性糖の側鎖が結合している。最近では側鎖が密にある部分を hairy region、側鎖が少ない部分を smooth region と呼んでいる。

ペクチン質とはプロトペクチン、ペクチン、ペクチン酸などの総称で、アラビナン、アラビノガラクトンなどもペクチン性多糖として扱われている。ペクチン質のうち、プロトペクチンは組織中で不溶性になっているもの、ポリガラクトツロン酸のカルボキシル基がメチル基により部分的にエステル化されているものをペクチニン酸、水溶性のペクチニン酸をペクチン、メチルエステルになっていないものをペクチン酸と呼んでいる。ペクチン酸はペクチンをアルカリや酵素で完全にけん化して作られるもので、植物体には存在しない。ペクチンの中でメチルエステルになっていないガラクトツロン酸単位を多く含み、また、これが分子内で偏って分布しているものはペクチン酸に近い理化学的な性質を持っている。

ペクチンが完全にエステル化されると16.32%のメトキシル基を含む。一般に、メトキシル基が約7%（エステル化度42.9%）以下のものを低メトキシルペクチン、それ以上のものを高メトキシルペクチンと呼んでいる。高メトキシルペクチンは適当な条件で糖と酸によって水素結合型ゼリーを作ることができ、古くからジャム、マーマレード等に利用されている。低メトキシルペクチンはカルシウム等の金属イオンによりゲルをつくることのできるため、ゼリー材料や増粘安定剤として広く利用されている。

2. 加熱によるペクチン質の分解

1) 加熱によるペクチン質のグリコシドの開裂機構

ほとんどの多糖類は酸性下で加熱すると加水分解する²⁶⁾。中性・アルカリ性で加熱するとペクチンが分解することは他の多糖類にみられない異常な現象とされていた。Albersheim²⁷⁾やNeukomら²⁸⁾はペクチン溶液を加熱したとき、酸性と中性ないしアルカリ性ではグリコシドの開裂のしかたが異なり（Fig. 1）、中性²⁷⁾またはアルカリ性²⁸⁾ではトランスエリミネーション（ β -脱離）によってグリコシドが開裂することを明らかにした。すなわち、ペクチンのメチルエステルのカルボニル基の電子吸引効果が大きいので、C-5の水素が活性化され、 β -位にあるグリコシ

* 岡山県立大学保健福祉学部
(Okayama Prefectural University)

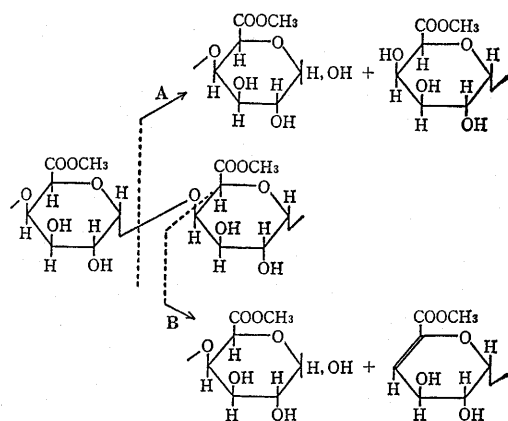


Fig. 1 Splitting of the glycosidic bond during heating.
A: Hydrolysis...at acidic pH. B: Trans elimination (β -elimination)...at neutral and alkaline pH.

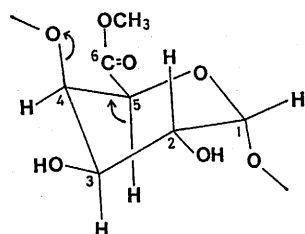


Fig. 2 Trans elimination in uronic acid unit in pectin²⁷⁾.

ドが切れ, glycosyl-anion を生じ, C-4 と C-5 の間に二重結合が生成する (Fig. 2)。C-4 の OR と C-5 の H はトランスの位置にあり, これらは R-OH として eliminate (脱離) されるので, この分解のしかたをトランスエリミネーションあるいは β -脱離と呼んでいる。 β -脱離による分解で生成する 4,5 不飽和ガラクトツロン酸単位をチオバルビツール酸反応 (TBA 反応)²⁷⁾²⁹⁾ によって定量すると, Fig. 3 のように, 中性溶液中で加熱したとき, エステル化度が高くなるに従って β -脱離による分解が大となる³⁰⁾。ペクチン分子のメチルエステルとなったガラクトツロン酸残基においてのみ β -脱離は起こるため²⁸⁾, メトキシル基を持たないペクチン酸は β -脱離しない。従って, メチルエステル化度の低いペクチンは加熱により分解されにくい³⁰⁾。また, 加熱温度が高くなるにしたがって分解が促進されるため, ペクチン溶液の粘度は低下する²⁷⁾。

2) ペクチンおよびペクチン酸の加熱分解に及ぼす pH の影響

ペクチンを各種 pH 溶液中で加熱すると, pH 4 で最も分解しにくく, pH 5 以上になると急速に分解し, pH 3 以下でも分解率が増加した³¹⁾³²⁾。pH 4 においても 5 時間加熱すると分解率の増加が認められた (Fig. 4)。メチル基を有するペクチンやポリガラクトツロン酸メチルエステルを加熱すると, pH 5 以上で急速に TBA 反応が顕著になり, pH の上昇に伴い β -脱離が促進した (Fig. 5)³²⁾。pH 4 以下では 5 時間加熱しても β -脱離しないことから, pH 4 以

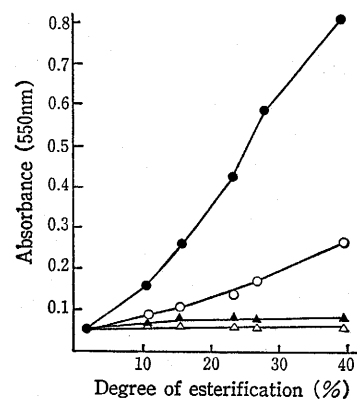


Fig. 3 Effect of the degree of esterification of citrus pectin on thiobarbituric acid tests after heating (98°C, 15 min) at various pHs³⁰⁾.
 $\triangle$ pH 4.0, $\blacktriangle$ pH 5.0, $\circ$ pH 6.0, $\bullet$ pH 7.0.

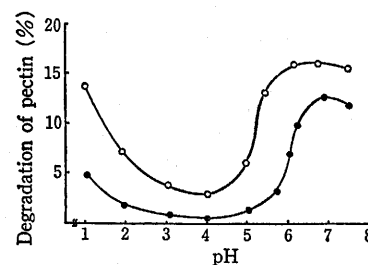


Fig. 4 Effects of pH on degradation of pectin in hot solution (98°C)³²⁾.
Duration of heating: $\bullet$ 1 hr, $\circ$ 5 hr.

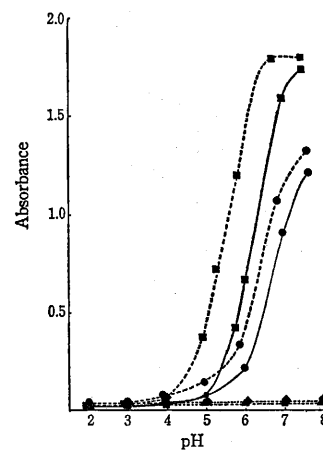


Fig. 5 Effects of pH on degradation of pectic substances in hot solution (98°C) by the thiobarbituric acid reaction³²⁾.
Duration of heating: — 1hr, $\cdots$ 5hr. $\bullet$ pectin, $\blacksquare$ methylester of polygalacturonic acid, $\blacklozenge$ pectic acid, $\triangle$ acid-soluble pectic acid, $\blacktriangle$ acid-insoluble pectic acid.

下でペクチンがわずかに分解率するのは, 加水分解によると考えられる。ペクチン溶液を加熱しても pH 2~5 ではほとんどけん化が起きないが, pH 5.5 以上および pH 1.2 では急速にメチル基の脱離が起こった。pH 5 以上で加熱するとグリコシド結合の分解と, メチルエステルの分解が互に関連して起こるように思われる³²⁾。また, pH 1~13

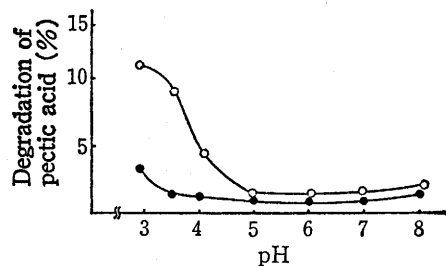


Fig. 6 Effects of pH on degradation of pectic acid in hot solution (98°C)³²⁾.
Duration of heating: ● 1hr, ○ 5hr.

で 700 MPa, 1 時間高圧力処理してもペクチンは分解しなかった³³⁾。

ペクチンを 0°C でアルカリけん化して (0°C では β -脱離が起きない) メチル基を除いたペクチン酸は pH 5 以上で加熱してもほとんど分解せず, pH 3 で分解率が増加した³²⁾ (Fig. 6)。加水分解によるものと思われる。pH 4 以下では, ペクチンよりペクチン酸のほうが分解速度が早い。これは非解離のカルボキシル基の分子内接触反応が影響しているためと思われる。

3. 野菜の軟化に及ぼす pH の影響

野菜を加熱調理する際, 酢レンコン, 酢ゴボウなどのように, 煮汁中に酢を加えて煮ると, 水煮した場合に比べて軟化しにくく歯切れがよい。一方, 煮汁に重曹を加えて加熱すると軟化しやすく煮崩れを起こしやすい。

野菜の円盤 (直径 10 mm, 厚さ 5 mm) を pH 1~8 の緩衝液中および水中で煮たときの破断力を Fig. 7 に示した (加熱後の pH で表わした)³⁴⁾。いずれの野菜も pH 4 で煮たときが最も軟化しにくく, pH 5 以上および, pH 3 以下で急速に軟化した。pH 4 でも長時間加熱すると, ニンジン, ジャガイモ, ダイコンは相当軟化した, ゴボウ, レンコンは軟化しにくかった。煮汁中へのペクチンの溶出率は pH 4 で最も低く, pH 5 以上および pH 3 以下で増加した (Fig. 8)。煮汁は β -脱離によるペクチン質の分解のために, pH 6 以上で顕著な TBA 反応を示した³⁴⁾。タケノコ³⁵⁾, サ

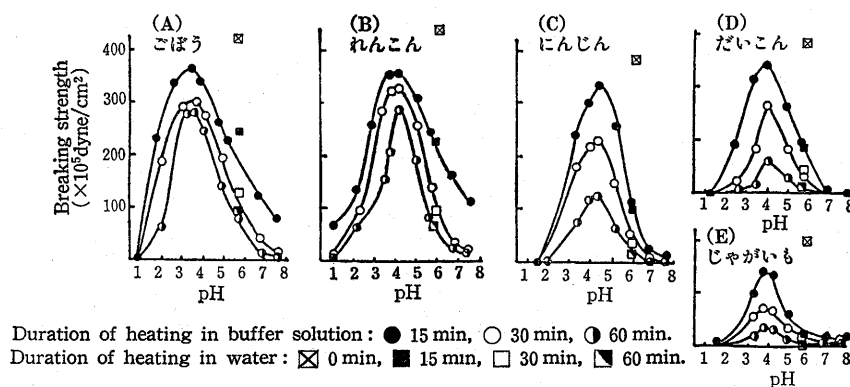


Fig. 7 Effects of pH on the maceration of vegetables by cooking³⁴⁾.

ツマイモ^{36/37)} も同様に pH 4 で最も煮熟軟化しにくく, これはペクチンを含む植物性食品の共通の挙動である。

煮汁中へのペクチン溶出パターンがペクチン溶液の分解のしかたと類似しているため, 野菜を中性あるいはアルカリ性溶液中で煮るとき軟化するのは, ペクチン質が β -脱離により分解し, 煮汁中に溶出することによって細胞間の結合力が失われることが主な原因であると考察した³⁴⁾。pH 3 以下で野菜が軟化する原因の一つは, ペクチン質が加水分解して煮汁中に溶出するためと考えられる。

また, 野菜の細胞壁中では, ペクチン質はカルシウムなどの多価陽イオンにより不溶性になり, 野菜はそのため硬さが保たれている。pH 2.5 以下の酸性溶液に野菜を浸すと, カルシウム, マグネシウムなどが除かれるためにペクチン質が溶出し, 加熱しなくても野菜は軟化した³⁵⁾。そのため, 弱酸性とくに pH 2.5 以下での加熱による野菜の軟化は, ペクチン質が加水分解および脱塩等により溶出するためであると考えられる。しかし, これらは通常の調理の pH 範囲を越える条件である。

pH 4 で野菜が軟化しにくいのは, β -脱離による分解, 加水分解, 脱塩などが起きにくい pH であるため, ペクチン質が溶出しにくいためである。豆類を煮るとき重曹を入ると軟化が促進するのは, アルカリ性で β -脱離が促進されるためである。このように, 野菜を煮熟する際の煮汁の pH は, 煮熟後の野菜の硬さに相当大きな影響を及ぼす。

ダイコンの円盤を水中で 30 分煮熟した後の煮汁の pH が高いほど軟化しやすいことから, 煮熟中に煮汁に溶出する野菜の有機酸, その他細胞内容物も軟化に影響を及ぼすと考えられる³⁸⁾。

4. 野菜の軟化に及ぼす塩類の影響

野菜の煮熟軟化に及ぼす各種塩類の影響を調べるため, ダイコンの円盤を 9 種類の塩類 (Na^+ , Mg^{2+} および Ca^{2+} のそれぞれ酢酸塩, 硫酸塩および塩化物) の 0.2 M 溶液で 30 分煮熟した。煮熟後の円盤の硬さは陽イオン, 陰イオンのいずれにも影響を受け, 硬い順に記すと, $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$, および塩化物 $>$ 硫酸塩 $>$ 酢酸塩であった³⁹⁾。

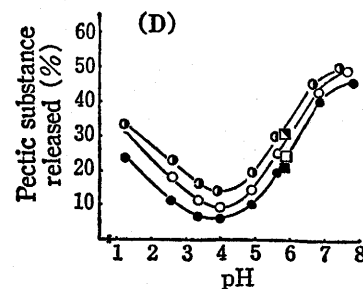


Fig. 8 Effects of pH on the amount of pectic substances released from vegetables by cooking³⁴⁾.
Symbols and (D) are the same as in Fig. 7.

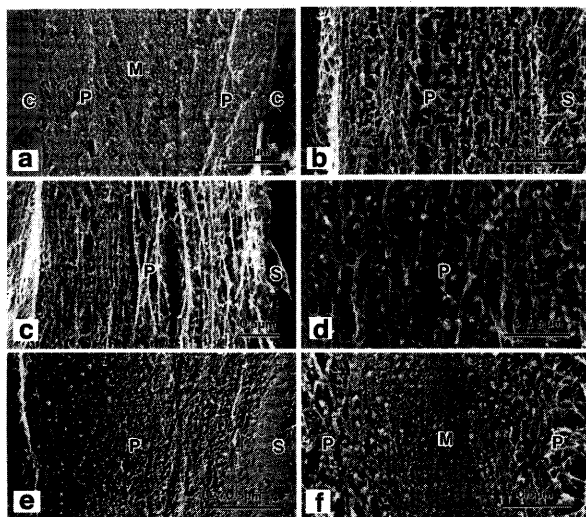


Fig. 9 Quick-freeze, deep-etch replica images showing the primary cell walls of the xylem parenchyma of Japanese radish roots (raw and cooked in 0.2 M salt solutions for 30 min)⁴³⁾. a : raw, b : cooked in distilled water, c : KCl, d : MgCl₂, e : CaCl₂, f : AlCl₃. M : middle lamella, P : primary cell wall, S : separated region of the cell wall, C : cell membrane.

二種の塩類を混合して煮熟した場合、溶液中に Ca²⁺ と Cl⁻ が存在すると硬さが大となった⁴⁰⁾。CaCl₂ 添加の煮汁は Ca²⁺ 濃度が高くなるに従って、加熱後の煮汁の pH が低下したが、酢酸カルシウム添加の煮汁は濃度が高くなるに従って pH が上昇した。そして、煮熟後の硬さには Ca²⁺ 濃度より pH の方が大きな影響を及ぼした⁴¹⁾。Hughes ら⁴²⁾ はジャガイモを用いて同様の結果を得ている。

顕微鏡観察すると (Fig. 9)⁴³⁾、軟化の著しい試料では細胞壁が中層で分離すると共に、一次壁にあってセルロースミクロフィブリル間を結着するように働いている顆粒状物質が顕著に減少し、一次壁内にも隙間が生じていた。しかし、CaCl₂ 液で煮た試料では一次壁内に顆粒状物質が残存し、細胞壁の強度の低下を抑制していた。Ca²⁺ と Mg²⁺ はいずれも 2 価のイオンであるが、細胞壁に対しては異なる作用を示した (MgCl₂ 添加しても硬化しない)。また、AlCl₃ を添加すると、一次壁の顆粒状物質が消失して、細胞壁自体は軟弱化した。しかし、中層には微細な物質の沈着がみられて緻密な構造となり、中層での分離はまったく観察されなかった。従って、Ca²⁺ と Al³⁺ は軟化を抑制するが、その作用機構は異なるものと推測された⁴³⁾。また、ペクチン質の溶出量と軟化の程度は相関しており、ペクチン質が溶出して細胞壁に空隙を生じた場合は軟化も著しいことがわかった。Ca²⁺ などの 2 価陽イオンは、ペクチン分子のカルボキシル基間でのイオン結合による架橋や、配位結合その他によりペクチンの可溶化を防ぐため、硬さを保つ役割を果たす。

果実の缶詰を製造するさいの軟化防止のため Ca²⁺ が利

用されることがある。また、煮崩れ防止のためミョウバンがよく使用されるが、Al³⁺ の同様の役割のためである。ミョウバン添加による pH の低下 (pH 3.5 付近) も原因の一つと考えられる。サツマイモにミョウバン³⁶⁾³⁷⁾ やレモン⁴⁴⁾ を入れて煮ると、水煮より硬く、細胞壁中層の分離が抑制される。ミョウバン AlK(SO₄)₂·12 H₂O より AlCl₃ 添加のほうがサツマイモが硬いのは塩化物イオンのためと思われる³⁶⁾³⁷⁾。硫酸塩、K⁺ は軟化に役立つと考えられる。

1 価陽イオンについては、煮汁中の NaCl, KCl 濃度を高くするに従って軟化は促進する³⁹⁾⁴²⁾。組織中の Ca²⁺ と 1 価陽イオンの交換や、水素結合の切断によるものと考えられる。カリウムの施肥量が多い野菜ほど、煮熟軟化しやすいという報告もあるため⁴⁵⁾、野菜中のカリウム量の多少も煮熟軟化に影響を及ぼすことも考えられる。

Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ などは、ペクチンの β-脱離を促進する作用もある⁴⁶⁾。Ca²⁺ はテクスチャーに対して硬化と軟化の二つの相反する性質を持っているが、Ca²⁺ を添加することにより組織は硬化するようである⁸⁾。砂糖添加による硬化は浸透圧による脱水作用であると考えられている。

5. 野菜の硬化への予加熱の影響

野菜を加熱調理するさい、途中で加熱を中断すると再び加熱しても軟化しにくくなる場合が多い。終戦後、サツマイモ畑が冠水し塊根が呼吸障害を受けて冠水イモ (ゴリイモ) となって、煮熟軟化しにくくなり問題になった。細胞が死ぬと透過を調整する原形質膜の機能がなくなり、Ca²⁺, Mg²⁺ などが原形質から細胞壁に移行してペクチンと結合し、より強固なゲルを形成するため硬化すると考えられていた⁴⁷⁾。このように野菜が長時間水に浸されたり、比較的高い温度 (約 60℃ 付近) で予加熱されたりすると再び煮沸しても軟化しにくくなる現象を硬化と呼ぶことにする⁴⁸⁻⁵²⁾。詳細は総説²⁴⁾ を参照。

1) 硬化に及ぼす予加熱温度と時間の影響

予加熱の温度と時間をかえたときのダイコンの破断力を Fig. 10 に示した。80℃ 以上では温度が高くなるほど速く軟化するが、70℃ 以下では生より硬化した。この予加熱

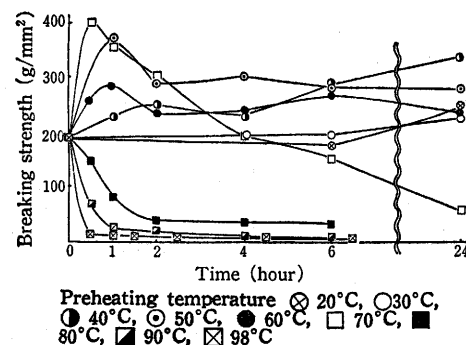


Fig. 10 Firmness of Japanese radish roots after preheating at various temperatures⁴⁹⁾.

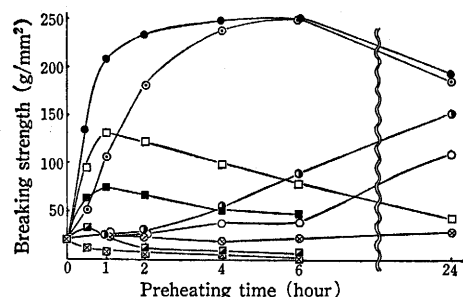


Fig. 11 Firmness of Japanese radish roots cooked at 98°C for 30 min after preheating at various temperatures⁽⁴⁹⁾.

Symbols : see Fig. 10

したダイコンを 98°C 30 分加熱したときの破断力を Fig. 11 に示した。60°C 予加熱が最も硬化を起こしやすく、予加熱時間を長くするにしたがって硬さを増し、2~6 時間で硬化は一段と明らかになった。20°C ではほとんど硬化を起こさず、30~60°C では温度が高くなるほど、長時間加熱するほど硬化が増した。70°C 1 時間予加熱しても相当硬化した。80°C、90°C で予加熱したものは、予加熱しないで直ちに煮たものに比べて硬化していた⁽⁴⁹⁾。

2) 硬化に及ぼすメチルエステラーゼの影響

Bartolome ら⁽⁵¹⁾ はジャガイモを 60~70°C で予加熱すると煮ても軟化しにくい原因について次のように述べている。すなわち、50°C 以下ではペクチンメチルエステラーゼ (PME) は不活性であるが、50°C 以上になると細胞壁に障害が起き、細胞内の電解質、とくに K^+ が溶出しで細胞壁に作用し、細胞壁酵素である PME を活性化する。そのためペクチンのメチルエステルはけん化され、カルボキシル基が増加するので、細胞内から透過して外に出てきた Ca^{2+} や Mg^{2+} の作用でペクチン質のゲル化が強固になり、加熱による軟化が起きにくくなる。しかし、予加熱による硬化現象の原因は上記の理由のみでなく、PME によりペクチンが低エステル化度となるために、後から中性溶液中で加熱しても β -脱離による分解が起きにくくなるため軟化しにくくなることを明らかにした (後述)。

3) 硬化に及ぼす塩類の影響

野菜の円盤を酢酸カルシウムを加えた 60°C の温水中に浸した場合、ニンジン、レンコン、サツマイモ、ジャガイモ、サトイモなどの硬化は促進されたが、ダイコン、ビートの場合はむしろ抑制された⁽⁴⁸⁾⁽⁵²⁾。このように野菜の種類によって硬化がむしろ抑制されるという結果は、 Ca^{2+} などがおもな原因になっているという硬化の機構のみでは説明が困難であり、この説に何か不備な点があることを示している。カボチャの場合は、カルシウムの有無にかかわらず明瞭な硬化は認められなかった。硬化の程度は野菜の種類により異なるが、多くの野菜で硬化現象がみられる⁽⁴⁸⁾。PME 活性の強いものほど硬化しやすいことが考えられる。各種塩類を加えて予加熱後、水中で再加熱したところ、

$CaCl_2$ 、 $AlCl_3$ はいずれの野菜についても相当硬化を促進させた。 $MgCl_2$ および $FeCl_2$ の硬化に及ぼす影響は少なく、野菜の種類によって硬化に差異が認められた。 $NaCl$ は軟化に役立っている⁽⁵⁰⁾。

4) 軟化と硬化の両作用

野菜を沸騰水中に入れて煮るか、水から徐々に加熱するかで、煮熟後の野菜の硬さは大きく異なる。徐々に加熱すると、はじめのうちは組織は生きており、高温のため細胞が死ぬまで異常な代謝を行う。酵素は細胞死の後も活性を維持するものが多い。ペクチンが PME により低エステル化度になると、ポリガラクトンナーゼ (PG) が作用し、ペクチン質がより低分子に分解することも考えられるが、詳細はわかっていない。しかし、この間に軟化と硬化の両作用が必ず起こっているものと考えられる。この軟化と硬化の反応速度は温度上昇とともに高くなり、約 70~75°C を境として、それ以上の温度では軟化が明瞭に認められるようになり、それ以下の温度では硬化の反応が先行し、見かけ上の軟化が認められないものと思われる。約 80°C 以上では酵素が大部分破壊され、以後は高温が反応の主要因となる⁽⁴⁹⁾。

以上のことから、野菜を煮る場合、急速に温度を上げるとビタミン C などの損失を防ぐのみならず、野菜の軟化を容易にする効果があると思われる。野菜を水から徐々に温度を上げて煮ることは、煮崩れ防止の手段としては有効な方法と思われる。予加熱操作を利用した野菜の硬さの調整は、缶詰製造の際に利用されている。カリフラワー⁽⁵³⁾、サヤ豆、サクラソバなどの例が報告されている⁽⁸⁾。豆が古くなると煮えにくくなるが、この現象は *hardseededness* と呼ばれ、野菜の硬化と同じく、細胞死による細胞壁におけるペクチンの変化がおもな原因であると考えられている。インゲンマメが煮えにくいのは、キシロース、フコシルキシロースが側鎖としてホモガラクトナン分子全体に分布しているため β -脱離しにくいためである⁽²⁵⁾。豆と野菜のペクチンの構造は異なっている。

6. 野菜の軟化に及ぼすペクチン質のエステル化度の影響

野菜を加熱調理するさい、野菜の種類によって軟化度が大きく異なる。すなわち、煮崩れしやすい野菜とそうでない野菜がある。その違いの原因の 1 つとして、ペクチン質のメトキシル基の含有量や分子内分布のしかたが異なっていることが考えられる。そこで、野菜のペクチン質を比較的温和な条件下で分別抽出する方法を考え、煮熟による軟化の難易とペクチン質との関係を調べた⁽⁵⁴⁾。

1) エステル化度の異ったペクチン質の分別抽出方法⁽⁵⁴⁾

野菜のみじん切りに 0.01 N 塩酸溶液を加え摩砕し、pH 2.0 として 35°C で 1 日放置すると、多価金属イオンが組織より除去されるため、ペクチン質が溶出する。pH 2 ではメトキシル基が少ないペクチンやペクチン酸は溶けに

くいため、比較的メトキシ基が多く、それが鎖状分子中に一様に分散して存在している、あるいはエステル化していないガラクトuron酸が連なって存在していないペクチンが溶出しやすいことが考えられる。

希塩酸溶液でペクチンがほとんど溶出しなくなるまで抽出を繰り返した後、pH 4.0 の 0.1 M 酢酸塩緩衝液に浸漬すると、メトキシ基の少ない、またはエステル化しないガラクトuron酸残基が偏在しているペクチン質がナトリウム塩となって溶出することが考えられる。

実験の結果、塩酸抽出区分 (PA) の方が酢酸塩緩衝液区分 (PB) より明らかにエステル化度が高いことがわかった⁵⁴⁾。CaCl₂ 添加により、PA はゲル化しなかったが、PB は沈殿を起こした。PB の方が PA より低エステル化度であるためと考えられる。さらに、エステル化していないガラクトuron酸残基が偏って存在することも凝固性に影響を及ぼしているかもしれない。また、PA が PB に比べて中性糖が多いことも、PA の pH 2.0 で抽出されやすく、カルシウムによって凝固しにくいことと関係があると思われる。さらに、比粘度は PA のほうが PB より若干低かった。これは PA の分子量が PB より低く、PA の溶解性の大きい原因の一つであるかもしれない。

希塩酸、続いて酢酸塩緩衝液で数回 35℃ 抽出した最後の残渣を pH 4.0 のヘキサメタリン酸ナトリウム溶液で 90℃ 3.5 時間加熱抽出した。この区分 (PC) のペクチン質量は比較的少量であった (Fig. 12)。

2) 野菜の軟化の難易とペクチン質の組成の関係

野菜の煮熟軟化の難易とペクチン質の量および組成との関係を 21 種類の野菜を用いて検討した⁵⁵⁾。軟化しやすい野菜は PA の割合が多かった。カブがダイコンより軟化しやすいのは PA が多いためである (Fig. 12)。PA のエステル化度は約 59~79% と高く、CaCl₂ による沈殿を起こさなかったため、比較的多量のメチルエステルがガラク

ロン酸鎖上に一様に分布していることが推察される。ペクチン質を中性溶液中で加熱すると、エステル化度が高いほど β -脱離による分解を起こしやすく、また、メチルエステルが鎖状に一様に分散しているほうが、高分子のガラクトuron酸重合体を残さないで、水に易溶の低分子重合体まで分解する。そのため、PA の多い野菜は軟化しやすい。

煮熟により軟化しにくい野菜は PB 量が多く、また、全ペクチン量中に占める PB の割合も多かった。PB のエステル化度は約 37~60% と PA より低く、CaCl₂ により沈殿した。そのため、エステル化していないガラクトuron酸残基が偏って存在していることが考えられ、中性溶液中で加熱しても β -脱離による分解を起こしにくく、野菜中に残存して野菜の硬さを維持していると考えられる。

大部分の野菜のペクチン質は PA および PB として抽出され、最後に加熱抽出される PC は比較的少量であった。そのため、大部分の野菜のペクチン質は他の細胞壁物質と共有結合しているのではなく、主にカルシウムなどの多価金属イオンの影響により、また、細胞壁中の高分子物質間の相互作用などにより不溶化していると考えられる。ゴボウ⁵⁶⁾ やレンコン⁵⁷⁾ が煮熟軟化しにくいのは PB の割合が多いためであるが、タケノコ³⁵⁾⁵⁸⁾ は PC が約 88% と多く、他の野菜のペクチン組成と異なっていた。同じ単子葉植物であるラッキョウ⁵⁹⁾、タマネギ⁵⁵⁾ も双子葉植物と比べて PC の割合が比較的多かった。

3) ダイコンの軟化の難易に及ぼすペクチン質、食物繊維、無機質の影響

ダイコンのペクチン質中の PA の割合と煮熟後の軟化度との関係³⁸⁾ を Fig. 13 に示した。PA の割合が多いほど軟化しやすく、PB+PC の量が多いほど軟化しにくかった。また、煮汁の pH が高いほど軟化しやすかった。カルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム量やヘミセルロース、セルロース、リグニンなどの食物繊維推量もダイコンの軟化の難易に大きな影響を及ぼさなかった³⁸⁾。

ペクチン質の性質を詳細に調べるために PA、PB、PC の DEAE-セルロースカラムクロマトグラフィーを行った³⁸⁾。その結果、各区分の溶出パターンは異なった (Fig. 14)。0.02 M 酢酸塩緩衝液 (I) では中性糖が溶出する。

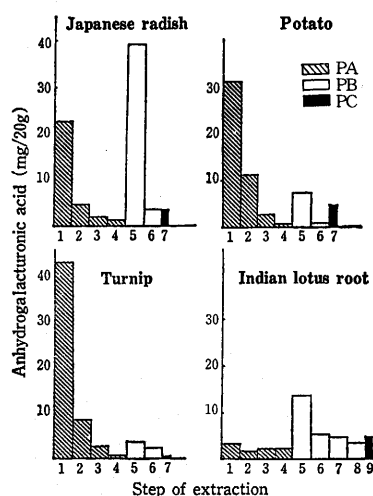


Fig. 12 Steewise extraction of pectic substances from several vegetables⁵⁴⁾.

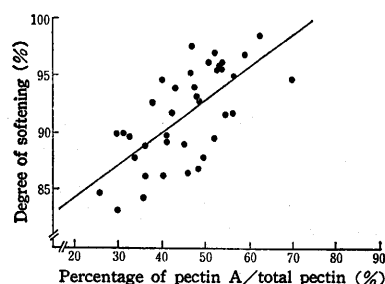


Fig. 13 Relationship between the degree of softening of Japanese radish roots and the percentage of pectin A (PA)³⁸⁾.

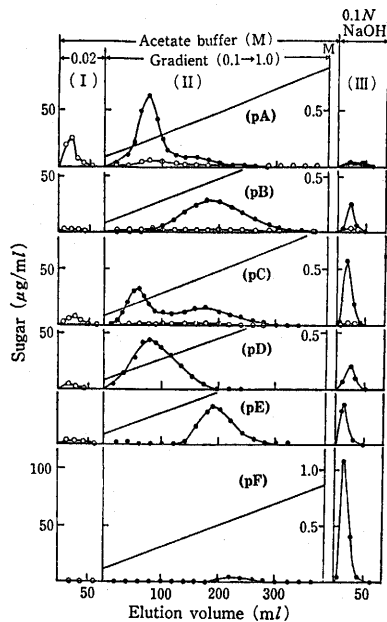


Fig. 14 DEAE-cellulose column chromatogram of various pectic substances³⁸⁾.

PA, PB, and PC : pectins extracted from Japanese radish roots, PD : citrus pectin, PE : acid-insoluble pectic acid, PF : pectic acid. ● galacturonic acid, ○ neutral sugar.

Iへの溶出はPAが多くPBは少なかった。Iの中性糖の組成をみると、アラビノースが約62~69%を占めていた。次に、酢酸塩緩衝液の濃度を直線的に上昇させる(II)と、PAは約80 mlのところ、PBは約180 mlのところにピークがみられ、各々、柑橘ペクチン、酸不溶性ペクチン酸の溶出パターンと類似していた。低エステル化度のペクチンはIIの比較的后部に溶出するので、PBの方がPAのペクチンより低エステル化度であると思われる。最後に0.1 N NaOH溶液で溶出する区分(III)はPCが最も多く、PAは少なかった。0℃でアルカリけん化したペクチン酸はIIIに溶出する。そのため、IIIには比較的高分子でメトキシ基を持たないペクチン質が溶出していることが考えられる。PB, PCはIIIやIIの後部に溶出するペクチン質を多く含むため、比較的低エステル化度のペクチンであると思われる。そのため、PB, PCを多く含むダイコンはβ-脱離による分解が起きにくく、煮熟により軟化しにくい。

収穫月別にみると1月, 12月は7月, 8月のダイコンよりPAが多く軟化しやすく、部位別ではダイコン上部>中部>下部の順に煮熟軟化しやすかった³⁸⁾。

4) 予加熱, 風乾, アルカリけん化によるペクチン質の挙動と煮熟軟化度の比較

生の野菜を煮る場合は比較的軟化しやすいが、60℃ 2時間予加熱したり、室温で風乾し切り干しダイコンにしたり、組織ごとアルカリけん化等の前処理をすると、軟化しにくくなる。野菜をこのような前処理したとき、また、それを

煮熟したときペクチン質がいかなる変化を起しているかをダイコンを用いて検討した⁶¹⁾⁶²⁾。

PMEは室温~60℃で乾燥後もある程度活性を維持していた。60℃予加熱するとPMEの作用により、かなりの量のメタノールが浸漬液中に遊離し、ダイコン中のペクチンのエステル化度は低下した。そのため、PAが減少しPBが著しく増加した。風乾, アルカリけん化によっても、同様の結果がみられ、PA, PBのエステル化度が低下し、煮熟軟化しにくくなった。TBA反応はPAの方が、PBより大であり、PAのほうがβ-脱離をよく起していた。また、生ダイコンを煮熟したときが最も陽性であった。

60℃予加熱, または室温で風乾するとペクチン質の比粘度が低下した。ダイコン中にエキソポリガラクトナーゼ(exo-PG)が存在するため、PMEによりペクチンのエステル化度が低下し、それにPGが作用してペクチン質が低分子になったためと思われる。アルカリけん化したものは比粘度の低下はわずかであった。煮熟後のダイコンより抽出したPA, PBの比粘度は生を加熱したものが低く、生が最も加熱分解しやすいことがわかった。

野菜を煮ると、細胞壁のペクチン質がβ-脱離により分解し、分解したペクチンの一部が溶出するため野菜は軟らかくなるが、大部分のペクチン質は細胞壁に残っており、そのため、ダイコンなどは軟らかくなくても形が崩れることはない。このように多くのペクチン質が細胞壁に残るのは、ダイコンのペクチン質はエステル化度の低いものが約半分を占めており、加熱によって分解しにくいことと、また、分解して低分子になってもカルシウム等のため、水溶性とはならず、ダイコンの中に残っているためであると考えられる。野菜を煮るとき、野菜の細胞壁の一部、すなわち、PAのペクチンは軟らかくなることに役立ち、PBのペクチンは煮崩れ防止に役立っていると考えられる。

7. 冷凍処理による野菜の軟化

野菜を冷凍すると軟化する。ニンジン, ハクサイを用いて各種冷凍方法を試み、軟化の程度と組織損傷やペクチン質組成の変化について検討した⁶³⁻⁷⁵⁾。ニンジン3~6分⁶⁵⁾, ハクサイ1~2分⁶⁶⁾⁶⁷⁾程度のプランチングでは水溶性ペクチンがわずかに増加しゆで汁中へ溶出するが、冷凍方法によるペクチン組成の変化はみられなかった。20℃自然解凍より加熱解凍のほうがペクチンの損失は多い⁶⁶⁾⁶⁷⁾。ニンジンを60℃ 2時間予加熱するとPBの割合が増加し、解凍後のペクチン残存量が多く、凍結による軟化は抑制された⁶⁴⁾。-5℃/分の急速凍結すると緩慢凍結したものより、組織損傷が少なく⁶³⁾⁶⁵⁾⁶⁷⁾, ペクチンの溶出もわずかに少なく、軟化も抑制された。

200 MPaの高圧力下では-20℃でも水が凍らない。この不凍域に野菜を-20℃になるまで置いた後圧力解除すると(圧力移動凍結), 急速凍結するため、組織の損傷が

少なく軟化もわずかに抑制された^{68~70)}。また、ハクサイ⁷⁰⁾、ニンジン³³⁾とも圧力が高くなるほどペクチンのエステル化度が顕著に低下し、PBの割合が増加した。

煮熟時の軟化はペクチン質の化学的变化によるが、冷凍による軟化は物理的变化(氷結晶生成による組織損傷)が主な原因である。

文 献

- 1) Kertesz, Z. I. (1951), The Pectic Substances, Interscience Publishers, INC., New York
- 2) 遠藤章 (1963), ペクチナーゼ, ナリギナーゼ研究の現況, 日食工誌, **10**, 237-249
- 3) 小沢潤二郎 (1963), ペクチン質分解酵素, 日食工誌, **10**, 338-344
- 4) Doesburg, J. J. (1965), Pectic substances in fresh and preserved fruits and vegetables, I. B. V. T. Communication Nr. 25, Wageningen
- 5) 小沢潤二郎 (1970), ペクチン質, 蛋白・核酸・酵素, **15**, 888-894
- 6) Reeve, R. M. (1970), Relationships of histological structure to texture of fresh and processed fruits and vegetables, *J. Texture Studies*, **1**, 247-284
- 7) Keijbets, M. J. H. (1974), Pectic substances in cell wall and intercellular cohesion of potato tuber tissue during cooking, Center for agricultural Publishing and Documentation, Wageningen
- 8) Van Buren, J. P. (1979), The chemistry of texture in fruits and vegetables, *J. Texture Studies*, **10**, 1-23
- 9) 真部正敏 (1981), 果実組織の硬度とペクチン質, 日食工誌, **28**, 653-659
- 10) 草地道一, 渡辺浩, Petit, R. (1983), ペクチンとその食品加工への利用, 食品工業, 6下, 27-43
- 11) 川端晶子 (1985), ペクチンに関する調理科学的研究—果実ペクチンの化学的性状ならびに物性—, 家政誌, **36**, 561-576
- 12) 瀧上倫子 (1986), 野菜のペクチン質と調理, 食生活研究, **7**, 42-51
- 13) 瀧上倫子 (1987), 野菜や果実のペクチン質とテクスチャー (1)~(6), 臨床栄養, **70**, 125, 341, 781, **71**, 125, 349, 821
- 14) 瀧上倫子 (1988), 野菜のペクチンと硬さ, *New Food Industry*, **30**, (3) 68-79, (4) 60-72, (5) 74-80; 食品の物性—第14集—, 山野善正, 松本幸雄編, 食品資材研究会, 東京, 195-224
- 15) 田村咲江 (1989), 野菜の煮熟による軟化と組織の形態, 食品の物性—第15集—, 山野善正, 松本幸雄編, 食品資材研究会, 東京, 99-113
- 16) Walter, R. H. (1991), The Chemistry and Technology of Pectin, Academic Press, Inc., San Diego
- 17) 田村咲江 (1994), 調理科学領域における組織学的研究—主として加熱野菜の軟化と細胞壁の微細構造変化の関係について—, 家政誌, **45**, 773-781
- 18) 田村咲江 (1995), 野菜の細胞壁と調理, 日調科誌, **28**, 274-282
- 19) Voragen, A., Pilnik, W., Thibault, J., Alelos, M., and Renard, C. (1995), Pectins, "Food polysaccharides and Their Applications", Stephan, A. M. Ed., Marcel Decker, New York, pp. 287-339
- 20) Brett, C and Waldron, K. (1996), Physiology and Biochemistry of Plant Cell Walls (2nd edition), Chapman & Hall, London
- 21) Linskens, H. F. and Jackson, J. F. Eds. (1996), Plant Cell Wall Analysis, Springer-Verlag, Heidelberg
- 22) 松浦康 (2000), 植物細胞壁由来の多糖類に関する研究, 岡山県大保健福祉学部紀要, **7**, 1-16
- 23) 真鍋孝明 (2001), ペクチン—その科学と食品のテクスチャー, 幸書房, 東京
- 24) 香西みどり (2002), 野菜の硬化とその機構, 日調科誌, **35**, 387-392
- 25) 松浦康 (2001), インゲンマメペクチン性多糖の構造について, *New Food Industry*, **43**, (1) 8-16
- 26) Smidsrød, O., Haug, A. and Laksen, B. (1965), The Influence of pH on the rate of hydrolysis of acidic polysaccharides, *Acta Chemica Scandinavica*, **20**, 1026-1034
- 27) Albersheim, P., Neukom, H. and Deuel, H. (1960), Splitting of pectic chain molecules in neutral solutions, *Arch. Biochem. Biophys.*, **90**, 46-51
- 28) Neukom, H. and Deuel, H. (1960), Über den abbau von pektinstoffen bei alkalischer reaktion. *Beiheft Zeitschr. Schweiz. Forst.*, **30**, 223-235
- 29) 岡本賢一, 畑中千歳, 小沢潤二郎 (1964), 4,5-不飽和ヂガラクトユロン酸のチオバルビツール酸反応, 農学研究, **50**, 61-65
- 30) 小西英子, 瀧上倫子, 河上敦子 (1974), 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, 岡山県立短大研究紀要, **18**, 1-4
- 31) 後藤重芳, 河上敦子, 高祖美紀子 (1969), 調理による蔬菜のペクチン質の変化 (第1報) 中性または酸性で蔬菜を調理したときのペクチン質の変化, 家政誌, **20**, 235-238
- 32) 瀧上倫子 (1983), ペクチン質の加熱分解に及ぼす pH の影響, 栄食誌, **36**, 294-298
- 33) Kato (Hyakumoto), N., Teramoto, A., and Fuchigami, M. (1997), Pectic substance degradation and texture of carrots as affected by pressurization, *J. Food Sci.*, **62**, 359-362 & 398
- 34) 瀧上倫子 (1983), 野菜の軟化に及ぼす加熱時の pH の影響, 栄食誌, **36**, 219-224
- 35) Fuchigami, M. (1990), Difference between bamboo shoots and vegetables in thermal disintegration of tissues and polysaccharides fractionated by successive extraction, *J. Food Sci.*, **55**, 739-745
- 36) Sasaki, A., Kishigami, Y. and Fuchigami, M. (1999), Firming of cooked sweet potatoes as affected by alum treatment, *J. Food Sci.*, **64**, 111-115
- 37) Fuchigami, M., Teramoto, A. and Sasaki, A. (2002), Changes in firmness, pectic substances and histological structure of sweet potatoes during cooking, preheating or pressurization, *J. Cookery Sci. Jpn.*, **35**, 343-356
- 38) Fuchigami, M. (1987), Relationship between pectic compositions and the softening of the texture of Japanese radish roots during cooking, *J. Food Sci.*, **52**, 1317-1320
- 39) Fuchigami, M., Tamura, S. and Okuda, H. (1993), Effects of cations and anions on the softening of cooked Japanese radish roots and on the pectic composition after cooking, *J. Home Econ. Jpn.*, **44**, 649-654

野菜の加熱とペクチン質

- 40) Tamura, S., Kawamura, C., Senda, T. and Fuchigami, M. (1993), Effects of various salts on the softening of cooked Japanese radish roots and fine structure of parenchyma cell wall after cooking, *J. Home Econ. Jpn.*, **44**, 633-641
- 41) Fuchigami, M., Sasaki, A., Sanmoto, A., Tamura, S. and Okuda, H. (1993), Effects of various chlorides on the softening of cooked Japanese radish roots and on the pectic composition after cooking, *J. Home Econ. Jpn.*, **44**, 643-648
- 42) Hughes, J. C., Grant, A. and Faulks, R. M. (1975), Texture of cooked potatoes : the effect of ions and pH on the compressive strength of cooked potatoes, *J. Sci. Fd Agric.*, **26**, 739-748
- 43) Tamura, S., Fuchigami, M. and Okuda, H. (1993), Effects of salts on softening of cooked Japanese radish roots. in Seventh Symposium on Salts, Vol. II, Kakihana, H., Hardy, H. R. Jr., Hoshi, T. & Toyokura, K., Eds, Elsevier Sci. Publishers B. V., Amsterdam, 637-644
- 44) 佐々木敦子, 寺本あい, 瀧上倫子 (2001), さつまいもの硬さ, 組織, 色に及ぼすレモン煮の影響, 中国学園短大紀要, **32**, 91-99
- 45) Peck, N. H. and Van Buren, J. P. (1975), Plant response to concentrated superphosphate and potassium chloride fertilizers, *Search*, **5**, (2), 1-32
- 46) Keijbets, M. J. H. and Pilnik, W. (1974), β -elimination of pectin in the presence of several anions and cations, *Carbohydr. Res.*, **33**, 359-362
- 47) 住本論介 (1947), 冠水甘蔗, 農学, **1**, 402-409
- 48) 瀧上倫子, 小西英子, 岡本賢一, 池田一子 (1977), 野菜の加熱調理に関する研究 (第2報) 調理時における硬化現象について, 岡山県立短大研究紀要, **21**, 14-20
- 49) 瀧上倫子, 小西英子 (1978), 野菜の加熱調理に関する研究 (第3報) 野菜の硬化に及ぼす予備加熱温度と時間の影響について, 岡山県立短大研究紀要, **22**, 45-53
- 50) 瀧上倫子, 小西英子 (1978), 野菜の加熱調理に関する研究 (第4報) 野菜の硬化に及ぼす塩類の影響について, 岡山県立短大研究紀要, **22**, 54-59
- 51) Bartolome, L. G. And Hoff, J. E. (1972), Firming of potatoes : Biochemical effects of preheating, *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 266-270
- 52) 小西英子, 瀧上倫子, 岡本賢一 (1975), 調理の際の野菜の硬化, 栄養と食糧, **28**, 44-46
- 53) Hoogzand, C. and Doesburg, J. J. (1961), Effect of blanching on texture and pectin of canned cauliflower, *Food Tech.*, **15**, 160-163
- 54) 瀧上倫子, 岡本賢一 (1984), 希塩酸および酢酸塩緩衝液による二, 三の野菜のペクチン質の分別抽出方法について, 栄食誌, **37**, 57-4
- 55) 瀧上倫子 (1987), 野菜を加熱調理したさいの軟化の難易とペクチン質との関係, 家政誌, **38**, 465-473
- 56) Fuchigami, M., Kishigami, Y. and Sasaki, A. (1990), Pectic polysaccharides in edible burdock root, *J. Home Econ. Jpn.*, **41**, 957-963
- 57) Fuchigami, M. and Kishigami, Y. (1991), Pectic polysaccharides in east Indian lotus rhizomes, *J. Home Econ. Jpn.*, **42**, 223-229
- 58) Fuchigami, M. (1991), Properties of pectic polysaccharides extracted from bamboo shoots with sodium oxalate and sodium hydroxide solutions, *J. Home Econ. Jpn.*, **42**, 231-239
- 59) Fuchigami, M., Sasaki, A. and Kishigami, Y. (1991), Relationship between pectic change and softening of scallion pickles, *J. Home Econ. Jpn.*, **42**, 683-689
- 60) Fuchigami, M. (1988), Effects of harvest time and position of the segments of Japanese radish roots on softening during cooking, pectic composition, and dietary fibers, *J. Home Econ. Jpn.*, **39**, 1241-1247
- 61) 瀧上倫子 (1986), 調理したさいのだいこんの軟化とペクチン質の変化との関係, 家政誌, **37**, 1029-1038
- 62) 瀧上倫子 (1986), 野菜の加熱調理に関する研究 (第8報) だいこんのペクチン質を組織ごとけん化させたときのペクチン質の変化, 岡山県立短大研究紀要, **30**, 26-33
- 63) Fuchigami, M., Hyakumoto, N., and Miyazaki, K., Nomura, T., and Sasaki, J. (1994), Texture and histological structure of carrots frozen at a programmed rate and thawed in an electrostatic field, *J. Food Sci.*, **59**, 1163-1168
- 64) Fuchigami, M., Miyazaki, K. and Hyakumoto, N. (1995), Frozen carrots texture and pectic components as affected by low-temperature-blanching and quick freezing, *J. Food Sci.*, **60**, 132-136
- 65) Fuchigami, M., Hyakumoto, N., and Miyazaki, K. (1995), Programmed freezing affects texture, pectic composition and electron microscopic structures of carrots, *J. Food Sci.*, **60**, 137-141
- 66) Fuchigami, M., Hyakumoto, N., and Miyazaki, K. (1995), Texture and pectic composition differences in raw, cooked and frozen-thawed Chinese cabbages due to leaf position, *J. Food Sci.*, **60**, 153-156
- 67) Fuchigami, M., Miyazaki, K., Hyakumoto, N., Nomura, T., and Sasaki, J. (1995), Chinese cabbage midribs and leaves physical changes as related to freeze-processing, *J. Food Sci.*, **60**, 1260-1264
- 68) Fuchigami, M., Kato, N. and Teramoto, A. (1997), High-pressure-freezing effects on textural quality of carrots, *J. Food Sci.*, **62**, 804-808
- 69) Fuchigami, M., Miyazaki, K., Kato, N., and Teramoto, A. (1997), Histological change in high-pressure-frozen carrots, *J. Food Sci.*, **62**, 809-812
- 70) Fuchigami, M., Kato, N. and Teramoto, A. (1997), High-pressure-freezing effects on textural quality of Chinese cabbage, *J. Food Sci.*, **62**, 804-808
- 71) 瀧上倫子 (1995), 冷凍処理による野菜の物性, ペクチン組成, 組織の変化, *New Food Industry*, **37**, 7-14
- 72) 瀧上倫子 (1999), 冷凍食品製造への高圧力の利用, *New Food Industry*, **41**, 39-47
- 73) 瀧上倫子 (1999), 高圧力下で冷凍した食品のテクスチャーと微細構造, 高圧力の科学と技術, **9**, 191-198
- 74) 瀧上倫子 (2001), 超高圧を利用した冷凍食品製造, 食品加工技術, **21**, 106-113
- 75) 瀧上倫子 (2001), 第3章 低温流通食品の物理的变化, 「食品の低温流通ハンドブック」 田中芳一, 丸山務, 横山理雄編, サイエンスフォーラム, pp. 441-452