果実ペクチン質の構成糖について

川 端 晶 子, 澤 山 茂

東京農業大学栄養学科

Constituent Sugars of Pectic Substances from Fruits

Akiko KAWABATA, Shigeru SAWAYAMA

Department of Nutrition, Tokyo University of Agriculture, Setagaya-ku, Tokyo

It is known that pectic substances are hetero polysaccharides constituted with several kinds of neutral sugars besides galacturonic acid.

For the purpose of obtaining basal information on the suitability for cooking and processing of pectic substances, we examined constituent sugars of pectic substances extracted from 20 kinds of fresh fruits and those of 4 kinds of commercial pectin.

The contents of anhydrogalacturonic acid in the pectic substances from fruits were 26.2% in banana pulp, 36.9% in banana peel, 38.8% in loquat and 39.8% in Japanese persimmon, while those from the other fruits were 50.4 to 74.7%.

The fractionation of neutral sugars by liquid chromatography showed that the amounts of neutral sugars contained in each pectic substances were variable, but their kinds are almost similar. Arabinose or galactose was the largest in amount. The next largest ones were rhamnose and xylose. Mannose was very small in amount and the ribose amount was a trace. No constant result was obtained with glucose.

(Received May 30, 1975)

ペクチン質は、ガラクトチュロン酸のほか、アラビノース、ガラクトース、ラムノースなどの中性糖を含んだ複合多糖類であることが知られている。

Barrette ら¹⁾ はりんごペクチン質、Aspinall ら²⁾ はレモンペクチン質の中に、アラビノース、ガラクトース、ラムノースなどの中性糖を認め、Abdel-Fattah ら³⁾ は玉葱の色のついた皮から分離したペクチン質に、アラビノース、キシロースのほか、グルコース、ガラクトース、ラムノースが含まれていることを報告し、Wold ら⁴⁾ は、けしの水溶性多糖類について、また Aspinall ら^{5,6)} や菊地ら⁷⁻¹¹⁾ は、大豆多糖類について詳細に検討しているが、中性糖の含量はペクチン質によって相違し、その種類はかなり多いものもある。

ペクチン質の調理加工適性は、いまで主として、ガラクトチュロン酸を主体として考えられてきたが、いまや、中性糖の成分についても考慮しなければならなくなってきた。しかし、果実ペクチン質の構成糖についての文献は少ない。著者らは、ペクチン溶液の粘性挙動や、ペクチン質のゲル化におよぼす要因を検討する基礎資料を得る目的で、新鮮果実から抽出したペクチン質および市販ペクチン質の構成糖について検討したので報告する。

実験方法

1. 実験材料

実験材料としての果実は、生果市場を経て入手した適熟果、柑きつ類では仏手柑 (fingered citron)、グレープフルーツ (grape fruit)、金柑 (kumquat)、温州みかん (mandarine)、文旦 (shaddock)、柚子 (uzu) および夏みかんしぼり粕 (summer orange marc, 日本果実工業株式会社提供)、その他の果実類では、あんず (apricot)、りんご (apple) の紅玉 (Kōgyoku)、祝 (Iwai) およびミックスしぼり粕 (mixed marc, キッコー食品工業株式会社提供)、バナナ (banana, 当研究室で追熟処理した追熟9日目の果肉および果皮¹²⁾)、桜桃 (cherry)、いちじく (fig)、すぐり (gooseberry)、柿 (Japanese persimmon)、びわ (loquat)、プラム (plum)、赤すぐり (red currant) および梅 (ume apricot) を用いた。

市販ペクチンは、アメリカ Sunkist Growers 製の Pectin National Formulary (N.F.), Slow set pectin (S.S.), Rapid set pectin (R.S.) および Low methoxyl pectin (L.M.) を用いた。標準糖試料は、シュクロース、セロビオース、マルトース、ラクトース、リボース、ガラクトース、キシロースおよびグルコースは和光純薬製、マンノース、アラビノースはメルク製、ラムノ

Fig. 1. Method for extracting pectic substances from fresh fruits.

ースは武田化学薬品製を用いた。

2. 実験方法

果実ペクチン質は、Fig. 1 に示すように、原料果実を破碎し約4倍量の水を加え、夏みかんおよびりんごしぼり粕にはクエン酸を用い、その他の果実類には塩酸を用いて pH 2.8~3.0 に調製し一定時間加熱抽出した。温いうちに濾液と残渣を分け、残渣に水を加えてもう一度抽出をくり返し、濾液を合わせて約1/5量に減圧濃縮し、エタノール沈殿法によってペクチン質を調製した。

市販ペクチンの精製は、70% エタノールを加えてミキサーではげしく攪拌し、ヌッチェで濾過し、この操作を2回くり返したのち、無水エタノールでさらに数回攪拌洗浄をくり返してから乾燥試料とした。

1) ペクチン質の成分分析 水分、窒素、灰分は常法により、ガラクトチュロン酸は、1% ペクチン溶液を14,000×g で10分間遠心分離した上澄液に、等量の0.1N 水酸化ナトリウムを加えて室温で40分間ケン化したのち、カルパゾール・硫酸法¹³⁾により定量した。メトキシ基は、島津アルコキシル基定量装置による重量法¹⁴⁾および畑中ら¹⁵⁾のクロモトローブ酸法による比色定量法により測定した。

2) 中性糖の定性と定量 上記1% ペクチン溶液の上澄液に、等量の2N 硫酸を加えたものをアンプルに封じ、100°C、6時間、加水分解を行ない、Dowex 1×2 (炭酸型)で中和し、酸性糖を除いて濃縮し、この一定量を東洋濾紙 No. 51A にスポットし、酢酸エチル：ゼリ

ジン：水（10：4：3）ならびに、*n*-ブタノール：ピリジン：水（6：4：3）で展開して構成糖を確認したのち、日本電子株式会社製 JLC-6AH 型液体クロマトグラフを用い、岡本ら¹⁶⁾の方法に準じて定量した。すなわち、イオン交換カラムには、陰イオン交換樹脂 LC-R-3（ホウ酸型）をつめ、展開液は、① pH 7.5, 0.13M H_3BO_3 , ② pH 9.0, 0.25M- H_3BO_3 , ③ pH 9.6, 0.35M- H_3BO_3 および、④ 0.5M- $K_2B_4O_7$ を用い、98% 硫酸 1*l* に 1.5g のオルシンを溶解したものを 0.63 ml/min で発色反応槽に送り、425 m μ の吸光度を測定した。各ピークの面積は、自動面積計により求め、標準糖の面積との比から試料の糖の含有量を計算した。

標準糖試料は、グルコース 120 γ /ml, ガラクトース

60 γ /ml, シュクロース, セロビオース, マンノース, アラビノースは 40 γ /ml, マルトース, ラクトースは 38 γ /ml, ラムノースは 36 γ /ml, キシロース, 35 γ /ml, リボース 20 γ /ml の割合に、0.5M $K_2B_4O_7$ に溶解して用いた。ペクチン試料は、おのおの加水分解液をフェノール・硫酸法¹⁷⁾によって全糖量を求め、適量になるように 0.5M $K_2B_4O_7$ に希釈して用いた。

実験結果および考察

1. ペクチン質の成分分析

新鮮果実より分離調製した、ペクチン質の収量および成分を Table 1 に示す。

ペクチン質の収量は、柑きつ類では一般に高く、果汁

Table 1. Composition of fruits pectic substances.

(%)

	Yield	Moisture	Nitrogen	Ash	AGA*	Methoxyl group			
						Gravimetric method	Colorimetric method		
						Determination value	AGA* base		
<hr/>									
1) Citrus									
Fingered citron	3.21	12.9	0.31	1.32	57.1	6.52	11.4	6.44	
Grape fruit	0.81	11.3	0.77	2.43	51.4	7.10	13.8	7.07	
Kumquat	2.58	14.4	0.85	2.69	64.1	8.70	13.6	8.07	
Mandarine	2.37	13.3	0.61	3.54	46.7	6.14	13.1	6.21	
Summer orange marc	1.49	10.2	0.48	1.10	74.7	9.09	12.1	8.92	
Shaddock	1.79	13.6	0.49	3.90	59.0	7.95	13.5	7.80	
Uzu	2.11	12.6	0.85	1.12	56.6	7.20	12.7	7.12	
2) Other fruits									
Apricot	0.88	12.9	1.91	4.26	55.1	7.09	12.9	6.77	
Apple	Kōgyoku	0.76	10.6	1.36	4.22	50.4	5.93	11.8	5.22
	Iwai	0.71	9.0	1.27	3.50	57.3	5.78	10.1	6.08
	Mixed marc	0.67	10.2	0.50	4.48	64.0	3.03	4.7	2.95
Banana	Pulp	1.50	10.4	2.14	4.20	26.2	2.80	10.7	2.48
	Peel	0.78	10.8	1.43	5.20	36.9	4.58	12.4	4.47
Cherry	0.70	10.4	1.89	2.76	54.2	5.00	9.2	4.85	
Fig	1.45	11.5	1.69	3.68	51.4	5.94	11.6	6.08	
Gooseberry	1.38	13.0	0.90	3.75	54.3	6.34	11.7	6.33	
Japanese persimmon	0.66	11.3	2.61	4.31	39.8	5.51	13.9	5.28	
Loquat	0.45	11.7	1.52	5.54	38.8	4.92	12.7	4.97	
Plum	0.86	13.0	1.88	3.36	52.8	6.63	12.6	6.60	
Red currant	0.85	13.0	0.90	2.75	56.3	7.37	13.1	6.45	
Ume apricot	0.64	12.7	1.68	3.45	55.4	5.21	9.4	5.02	

AGA*=anhydrogalacturonic acid.

Table 2. Composition of commercial pectin.

(%)

					Methoxyl group		
					Gravimetric method	Colorimetric method	
					Determina- tion value	AGA* base	
1) Crude pectin							
N. F.	10.22	0.81	3.81	71.7	8.67	12.09	8.07
S. S.	10.07	0.57	1.06	60.9	6.06	9.95	5.99
R. S.	11.25	0.60	1.80	61.3	7.16	11.68	7.09
L. M.	10.24	1.25	2.98	53.5	3.36	6.28	3.40
2) Purified pectin							
N. F.	12.20	0.59	3.17	74.1	9.60	12.75	9.19
S. S.	12.28	0.53	0.90	73.2	8.67	11.84	8.15
R. S.	12.22	0.65	1.92	74.6	8.77	11.75	8.28
L. M.	12.52	0.91	3.09	70.7	4.32	6.11	4.25

N.F.=pectin national formulary, S.S.=slow set pectin, R.S.=rapid set pectin, L.M.=low methoxyl pectin, AGA*=anhydrogalacturonic acid.

の多いグレープフルーツは 0.81% であるが、ほとんどが果皮である仏手柑では 3% を上まわっている。その他の果実類では、0.45~1.50% であった。無水ガラクトン酸含量は、50% 前後のものが多く、バナナペクチン質の含量は低く、果肉は 26.2%、果皮は 36.9% で、夏みかんしぼり粕は最も高く 74.7% であった。重量法および比色定量法によるメトキシル基含量は、比色定量法のほうが総体的にやや低い値にでる傾向にあるが、ほぼ近似値を得ている。重量法による定量値では 2.80~9.09% であるが、無水ガラクトン酸ベースに換算すれば、りんごしぼり粕ペクチン質を除き 9.21~13.84% で、高メトキシルペクチンといえる。りんごし

ぼり粕ペクチン質が、無水ガラクトン酸ベースで 4.73% という低い値を示しているが、これは調製までの間に脱メチル化が行なわれたのか、もともと低メトキシルなのか不明である。

Table 2 に、市販ペクチンとその精製ペクチンの分析値を示す。いずれも精製したものの、無水ガラクトン酸およびメトキシル基含量がやや高くなっている。

これは、精製処理によって、エタノール可溶性成分が溶出した結果によるものと考えられる。

2. 液体クロマトグラフィーによる中性糖の分別定量

Fig. 2 に、標準糖類のクロマトグラムを示す。岡本ら¹⁶⁾が報告しているように、本条件による液体クロマト

Fig. 2. Liquid chromatographic pattern of standard sugars.

1. sucrose 40 γ /ml, 2. cellobiose 40 γ /ml, 3. maltose 38 γ /ml, 4. lactose 38 γ /ml,
5. rhamnose 36 γ /ml, 6. ribose 20 γ /ml, 7. mannose 40 γ /ml, 8. arabinose 40 γ /ml,
9. galactose 60 γ /ml, 10. xylose 35 γ /ml, 11. glucose 20 γ /ml.

Fig. 3. Liquid chromatographic patterns of citrus pectic substances.

Fig. 4. Liquid chromatographic patterns of apple pectic substances.

グラフィーでは、アラビノースとフラクトースのピークは先端で分離するが、半値幅以上の分離は不可能であることと、本実験に用いたペクチン質のペーパークロマトグラフィーによる予備実験の結果、フラクトースは確認されなかったので、フラクトースは標準糖液から除いた。

Fig. 3 には、柑きつ類中、グレープフルーツ、夏み

かんしぼり粕、文旦ペクチン質、Fig. 4 には、りんごペクチン質のクロマトグラムを示す。柑きつ類ペクチン質では、アラビノースおよびガラクトースが目立って大きく、つづいてラムノースのピークが見られた。りんごペクチン質では、アラビノース、ガラクトースのほかにグルコース、キシロースおよびラムノースのピークも見られた。

Fig. 5. Liquid chromatographic patterns of banana pectic substances.

Fig. 5 には、バナナ果肉および果皮ペクチン質のクロマトグラムを示す。果肉ペクチン質ではグルコースのピークがとくに目立っている。バナナ果肉は、追熟中にでんぶん含量が減少するが、追熟9日目でも若干残っている¹²⁾ので、グルコースのピークは、でんぶん由来のものであると考えられる。

いずれのクロマトグラムにも見られるシュクロースの展開位置付近の小さなピークは、少糖類や多糖類の未分解成分と考えられるが、これらについて本実験では追求しなかった。

Table 3 に、各果実ペクチン質の中性糖分析定量値をまとめて示す。

総体的に、アラビノース、ガラクトースの含量が高く、つづいてラムノース、キシロースがほとんどのペクチン質に含まれている。グルコース含量には、極端

Table 3. Neutral sugar of fruits pectic substances.

(%)

	Rhamnose	Ribose	Mannose	Arabi- nose	Galactose	Xylose	Glucose	Total
1) Citrus								
Fingered citron	0.5	trace	0.2	4.9	5.2	0.2	0.7	11.7
Grape fruit	0.5			2.4	1.2			4.1
Kumquat	0.5	trace	0.2	4.1	4.7	0.4	1.0	10.9
Mandarine	1.1	trace	trace	7.8	4.8	0.3	2.4	16.4
Summer orange marc	0.5			1.6	1.9	trace		4.0
Shaddock	0.4		2.5	5.5	1.6	0.2	0.4	10.6
Uzu	0.2		trace	1.4	2.2	0.2	7.4	11.4
2) Other fruits								
Apricot	0.6		trace	2.3	1.3	trace	trace	4.2
Apple	Kōgyoku	0.2	trace	6.8	1.5	0.5	2.4	11.4
	Iwai	0.3		0.1	2.6	0.7	1.9	5.9
	Mixed marc	0.7	trace	trace	3.1	3.0	0.3	7.5
Banana	Pulp	trace		0.7	0.6	0.1	7.3	9.2
	Peel	trace		trace	4.5	0.9	2.9	9.1
Cherry	0.5		0.3	3.2	2.2	trace	1.9	8.1
Fig	trace		trace	2.1	0.7	trace	1.2	4.0
Gooseberry	0.9	trace	0.2	4.4	5.9	0.2	1.1	12.7
Japanese persimmon	0.4	0.1	trace	3.3	3.1	1.1	3.7	11.7
Loquat	0.2		0.2	10.1	1.4	0.7	0.4	13.0
Plum	0.2	0.1	0.2	3.4	6.5	0.2	0.9	11.5
Red currant	0.2		0.1	6.2	1.5	0.4	0.3	8.7
Ume apricot	0.5	trace	0.4	3.6	3.7	0.5	0.6	9.3

に多いものと少ないものが見られ、マンノースはごく少量か痕跡程度であった。含量の高いアラビノースとガラクトースの比に、一定の傾向は見られなかった。Barrette ら¹⁾ のりんごペクチン質中のアラビノースとガラクトースの比は 7:1 であるが、紅玉、祝のペクチン質ではほぼ 6:1 の比を示している。しかし、りんごしぼり粕ペクチン質では逆に、ガラクトースの割合が大きくなっている。また、果実ペクチン質の中性糖の総含量にも一定の傾向は見られず、無水ガラクトースと中性糖の含量にも、相関はなさそうである。

Fig. 6 に、市販ペクチン、R.S. および L.M. ペクチンのクロマトグラムを示す。

いずれにも、ガラクトース、アラビノース、ラムノース、キシロースのピークが見られるが、とくに未処理ペクチンに、グルコースの大きなピークが見られるのに対し、精製ペクチンでは、グルコースのピークがまったく認められなかった。このことについて、精製時の廃エタノール中の糖を、ペーパークロマトグラフィーによって

定性した結果、グルコースのみのスポットが認められたので、このピークは、グルコースそのものおよびエタノール中に溶出し、加水分解によってグルコースを生成する低分子の成分の混在を意味するものである。

Table 4 に、市販ペクチンの中性糖の分析定量値をまとめて示す。

いずれのペクチンも、ガラクトースの含量が最も高く、つづいてアラビノース、ラムノースが含まれ、キシロースは僅少であった。ペクチン N.F. は、精製処理をしても、中性糖の成分はほぼ一定であった。未処理の R.S. および S.S. ペクチンでは 12~13%、L.M. ペクチンでは、16% のグルコースが定量された。

果実ペクチン質では、ガラクトースとアラビノースの含量比に一定の傾向は見られなかったが、市販ペクチンでは、いずれもガラクトースの含量が大で、アラビノース、ラムノースがそれにつづいている。

現在、Pilnik ら¹⁸⁾ によると、中性糖は必ずペクチン質に確認され、ラムノースはガラクトースの主鎖中

Table 4. Neutral sugar of commercial pectin.

(%)

	Rhamnose	Ribose	Mannose	Arabi- nose	Galactose	Xylose	Glucose	Total
1) Crude pectin								
N. F.	0.4			1.2	2.6	trace		4.2
S. S.	0.2	trace	trace	0.5	4.2	0.1	16.8	21.8
R. S.	0.8	trace	trace	1.0	4.1	0.1	16.0	22.0
L. M.	0.4			0.6	1.5	trace	19.6	22.1
2) Purified pectin								
N. F.	0.6			1.2	3.0	trace		4.8
S. S.	0.6			0.7	4.8	0.1		6.2
R. S.	0.3			0.9	4.7	trace		5.9
L. M.	0.4			0.6	1.7	trace		2.7

N.F.=pectin national formulary, S.S.=slow set pectin, R.S.=rapid set pectin,
L.M.=low methoxyl pectin, AGA*=anhydrogalacturonic acid.

Fig. 6. Liquid chromatographic patterns of commercial pectin.

に介在するが、アラビノース、ガラクトースおよびキシロースは、側鎖に共有結合しているものと混在するものがあると考えられているが、本実験ではこれらの判定はつかない。

今後、どのような形で存在している中性糖が、ペクチ

ン質の粘性挙動やゲル化に影響をおよぼすかを検討したいと考えている。

要 約

1) 新鮮果実より分離調製したペクチン質の収量は、柑きつ類では 0.80~3.21% で、その他の果実類では 0.45~1.50% であった。これらのペクチン質の成分を分析定量した結果、無水ガラクトuron酸含量は 50% 前後のものが多いが、バナナペクチン質の含量は低く、果肉 26.2%、果皮 36.9% で夏みかんしぼり粕ペクチン質は最も高く、74.7% であった。

重量法によるメトキシ基の定量値は、2.80~9.09% であるが、無水ガラクトuron酸ベースに換算すると、りんごしぼり粕ペクチン質を除き、9.21~13.84% となり、高メトキシルペクチンといえる。

市販ペクチンについて、未処理および精製したものについて成分を分析定量した結果、精製したものの無水ガラクトuron酸およびメトキシ基含量がやや高くなっている。

2) 液体クロマトグラフィーによる中性糖の分別定量の結果、果実ペクチン質に含まれる中性糖の量は異なるが、種類はほぼ一定していることが認められた。

総体的に、アラビノース、ガラクトースの含量が高く、つづいてラムノース、キシロースがほとんどのペクチン質に含まれ、グルコースは、極端に多いものと少ないものがある。

含量の高いアラビノースとガラクトースの比には一定の傾向は見られず、中性糖の総含量にも一定の傾向はなく、また無水ガラクトuron酸と中性糖の含量にも相関

はなさそうである。

本稿を終えるにあたり、終始、ご懇切なるご指導とご校閲を賜りました本学教授小原哲二郎博士に、深甚の謝意を表します。また、中性糖の液体クロマトグラフィーについて、ご指導とご便宜をおはかりくださいましたキッコーマン醤油株式会社中央研究所所長横塚保博士ならびに石井茂孝博士、神戸千幸氏に深く感謝し、あわせてペクチン質の分離調製にご便宜をおはかりくださいました帝国臓器製薬株式会社澤井政信氏に感謝いたします。

本研究は、昭和49年度文部省科学研究費の助成を受けて行なったものであり、また本報告の要旨は、昭和50年5月24日、第29回日本栄養・食糧学会総会において発表した。

文 献

- 1) Barrette, A.J. and Northcote, D.H. : *Biochem. J.*, **94**, 617 (1965)
- 2) Aspinall, G.O., Craig, J.W.T. and Whyte, J.Z. : *Carbohydrate Res.*, **7**, 442 (1968)
- 3) Abdel-Fattah, A.F. and Edress, M. : *J. Sci. Food Agr.*, **22**, 298 (1971)
- 4) Wold, J.K., Smestad, B., Winsnes, R. and Resser, W. : *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1262

(1970)

- 5) Aspinall, G.O., Begbie, R., Hamilton, A. and Whyte, J.N.C. : *J. Chem. Soc.*, **1967**, 1065
- 6) Aspinall, G.O., Cottrell, I.W., Egan, V., Sylvia, Morrison, I.M. and Whyte, J.N.C. : *J. Chem. Soc.*, **1967**, 1071
- 7) 菊地忠昭, 石井茂孝, 福島男児, 横塚 保 : 農化, **45**, 228 (1971)
- 8) 菊地忠昭, 石井茂孝, 福島男児, 横塚 保 : 農化, **45**, 235 (1971)
- 9) Kikuchi, T. and Yokotsuka, T. : *Agr. Biol. Chem.*, **36**, 544 (1972)
- 10) Kikuchi, T. and Yokotsuka, T. : *Agr. Biol. Chem.*, **37**, 973 (1973)
- 11) Kikuchi, T. and Yokotsuka, T. : *Agr. Biol. Chem.*, **37**, 2473 (1973)
- 12) 川端晶子, 澤山 茂 : 栄養と食糧, **27**, 21 (1974)
- 13) Bitter, T. and Muir, H.M. : *Anal. Biochem.*, **4**, 330 (1962)
- 14) 日本分析化学有機微量分析研究懇談会編 : 有機微量定量分析, 439 (1967), 南江堂
- 15) 畑中千歳, 小沢潤二郎 : 農化, **40**, 421 (1966)
- 16) 岡本 武, 竹上伊津子 : 調味科学, **18**, 342 (1971)
- 17) Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. and Smith, F. : *Anal. Chem.*, **28**, 350 (1956)
- 18) Pilnik, W. and Voragen, A.G.J. : *The Biochemistry of Fruits and their Products*, Vol. 1, 53 (1970), Academic Press

(昭和50年5月30日受理)