蔬菜可食部中のリグニンの化学的性質

村上浩紀*, 竹山祥子**, 千住節子***

* 九州大学農学部

** 日本冷凍食品検査協会

*** 佐賀大学教育学部附属中学

Chemical Characteristics of Some Lignins in Edible Parts of Vegetables and Crops

Hiroki MURAKAMI,* Shoko TAKEYAMA,**
Setsuko SENJU***

* *Institute of Food Science and Technology,
Kyushu University, Higashi-ku, Fukuoka*

** *Japan Frozen Food Inspection Co-operation,
Hakata-ku, Fukuoka*

*** *Junior High School Attached to Faculty of
Education, Saga University, Jonai, Saga*

It has been known that on account of cut of the tissue, lignin is enzymatically synthesized and considerable amount of it accumulates around parenchyma.

In this paper, some characteristics of dioxane lignin (DL) prepared from the plants were investigated. Plants used for extraction of DL were Japanese radish, carrot, burdock, sweet potato, potato and cucumber. Methoxyl content in vegetable lignins was smaller than that in wood lignin and differed each other. It suggested that in the lignins derived from the vegetables and crops tested, little amount of syringyl group was contained. Spectrophotometric analysis showed that absorptivities of the lignin solution at 280 nm were higher than that of wood lignin and varied with the plant. Content of phenolic hydroxyl in the lignin was also differed in the sorts of plant. These results indicated that chemical characteristics of lignins were not necessarily similar among sorts of vegetables.

(Received January 19, 1977)

リグニンは高等植物の木部に生成蓄積し、種々の酵素作用に対して抵抗性の安定な化合物である。蔬菜類においてはリグニンは主として茎、葉柄等の木質化の進行した組織に検出され、可食部には少ない。蔬菜が食品として供されるときにはこれら木質化の進行した部分は廃棄されるのが通常であるから、リグニンが食品中に混入する量は一般にはあまり多くない。

しかし、最近切断傷害を受けた蔬菜類の可食部にリグ

ニンが生成することが証明された¹⁾。このリグニンの生成の機構は、切断傷害によって生ずるなんらかの物質が細胞 DNA に作用し、リグニン生成 inducer を生成し、これがリグニン生成 genome を活性化してリグニンの *de novo* 合成を行なわせる、と説明されている。したがって切断傷害をうけた蔬菜がただちに加熱などの酵素系を失活させるような処理をうけた場合にはリグニンは生成しない。リグニン生成は比較的低温あるいは弱酸性下でも進行するので、切断後摂食までに長時間を経過するときには相当量のリグニンが合成される可能性がある。切断傷害によって生成するリグニンの性質を検討する目的で、今回はまず切断傷害をうけていない各種蔬菜からジオキサン法によってリグニンを抽出し、その化学的性質をしらべた。

実験材料および方法

1. 供試蔬菜

供試蔬菜はつぎの5種類であった。ダイコン(大蔵)、ニンジン(黒田五寸)、ゴボウ(山田早生)、カンショ(高系14号)、バレイショ(ウンゼン)およびキュウリ(落合節成)。これらはいずれも病、傷害をうけていないものを選んで用いた。

2. 蔬菜可食部からのリグニンの抽出精製

蔬菜可食部から Asada and Matsumoto²⁾ のダイコンからのリグニン抽出法を改変してリグニンを抽出した。蔬菜から新鮮物約 2 kg をミキサーで粉碎し、5 l の脱イオン水に浸した。攪拌しながら2時間放置し、水溶性成分を抽出した。不溶部を二重ガーゼでろ別したのち、残渣に冷アセトンを加え攪拌しつつ脱水した。これをろ別し、乾燥してアセトン粉末を得た。この粉末に 7% HCl 2 l を加え、100°C 12時間処理して共存する多糖類を加水分解した。なおこの条件で還元糖の生成量が加水分解開始10時間後まで増加し続けたので、反応時間を12時間とした。以下の各段階での処理については処理時間と効率についてあらかじめ検討して最適時間を定めた。これにしたがって塩酸処理残渣を 2 l の benzene-ethanol (1:1) 混液中で 80°C、12時間加熱した。上記混液不溶部を 2 l のジオキサンで 90°C、12時間抽出して可溶性物質を除去した。不溶部をさらに 0.6% HCl を含むジオキサン (2 l) で 90°C、12時間抽出した。抽出液に固体 NaHCO₃ を加え中和した。上澄を減圧濃縮して約 50 ml のペーストを得た。これを 400 ml の脱イオン水中に攪拌しながら注ぎこみ、生成した沈殿を遠心分離により捕集した。沈殿をさらに1回脱イオン水で洗じょうしたのち、ジオキサン 10 ml に溶解した。ジオキサン溶液を攪拌しながらエチルエーテル 400 ml を徐々に添加して沈殿を得た。この沈殿をふたたびジオキサンに溶解し、エー

* 〒 812 福岡市東区箱崎 6-10-1

** 〒 814 福岡市博多区博多駅前 3-30-29

*** 〒 840 佐賀市城内 1-14-4

テルで処理したものを精製ジオキサンリグニン (DL) とした。

3. 紫外吸収スペクトルおよびイオン化差スペクトルの測定

DL 1 mg を 2 ml のジオキサンに溶解し、これを脱イオン水で10倍希釈したものについて紫外吸収スペクトルを測定した。イオン化差スペクトルを測定する場合には Goldschmid の方法³⁾を参考にして、ジオキサン溶液を 0.1 M NaH_2PO_4 溶液 (pH 4.5) で 10 倍に希釈した溶液を対照とし、0.1 N NaOH 溶液で 10 倍に希釈したものの差スペクトルを測定した。

4. メトキシル含量の測定

DL 中のメトキシル基量は Vieböck and Brecher の方法によって定量した。

実験結果および考察

1. 蔬菜 DL の元素分析

木材のようにリグニンの存在量に対してたん白質量の低い材料から抽出した DL は窒素含量の低い (0.18%) ものが得られている⁴⁾。著者らの使用した DL 抽出法で各蔬菜およびブナ材から得た DL の元素分析値を Table 1 に示す。ブナ材 DL の窒素含量は 0.09% と低く、このことは著者らの抽出法が純度の高い DL を得るた

Table 1. Elementary composition of DL preparations.

DL sources	C%	H%	O%	N%
Japanese radish	59.82	6.04	33.95	0.19
Carrot	58.92	4.95	35.71	0.42
Burdock	61.22	5.34	33.23	0.21
Sweet potato	60.33	5.33	34.13	0.21
Potato	63.64	6.21	29.65	0.50
Cucumber	59.50	5.36	34.53	0.61
Beech	60.17	5.60	34.14	0.09

めに十分使用できることを示している。一方、木材カルスのような木質化があまり進行していない組織ではリグニンとたん白質が複合体を形成しているためにそれから抽出した DL の窒素含量は約 1% 程度であることが報告されている⁵⁾。蔬菜 DL の窒素含量をしらべると、最も窒素量の多いキュウリ DL で 0.6%、最も窒素量の少ないダイコンのそれでは 0.19% であった。この窒素は植物組織中でリグニンと複合体を形成して存在するたん白質に由来すると考えられる。

通常の単純たん白質の元素組成は炭素 53%、水素 7%、窒素 16%、酸素 22% および硫黄 1% 程度である。DL 標品中の窒素量に比例してたん白質に由来する各元素量を減じて、たん白質を補正した DL の元素組成を算出し、さらにリグニンが phenylpropane ($\text{C}_6\text{-C}_3$) 単位を基本骨格として重合した高分子物質であることを考慮して各 DL の $\text{C}_6\text{-C}_3$ 単位あたりの示性式を Table 2 に示す。参考のために蔬菜類の DL を調製したのと同じ方法でブナ材から抽出した DL の示性式も掲げた。各蔬菜 DL において炭素量は約 60% でブナ DL のそれと変わらず、水素量は蔬菜 DL によってわずかの差がみられたが、それでも 5~6% 程度であった。このように各蔬菜 DL の炭素および水素含量はブナ DL のそれらと著しい差はなかったが、バレイショ DL のみは両元素含量が他の DL にくらべて若干多目であった。一方、メトキシル含量は DL の起源によって顕著に異なっていた。 $\text{C}_6\text{-C}_3$ 単位あたりのメトキシル基数を比較すると、ブナ DL では約 1.2 個であったが、蔬菜 DL では最も多いダイコン DL で 0.76 個、ついでゴボウ DL の 0.66 個であった。この 2 種の DL 中のメトキシル基含量は他の蔬菜 DL のそれにくらべて著しく多く、ニンジン、バレイショ、カンショおよびキュウリ DL 中のメトキシル基含量は $\text{C}_6\text{-C}_3$ 単位あたり 0.34~0.12 個にすぎなかった。

リグニン中のメトキシル基はフェノール核にメトキシル基を 2 個有する syringyl 系化合物およびフェノール核にメトキシル基を 1 個もった guaiacyl 系化合物に由

Table 2. Empirical formulae of DL preparations.

DL sources	C%	H%	$\text{OCH}_3\%$	Empirical formula
Japanese radish	59.93	6.05	12.13	$\text{C}_9\text{H}_{9.50}\text{O}_{3.38}(\text{OCH}_3)_{0.76}$
Carrot	59.17	4.91	5.62	$\text{C}_9\text{H}_{8.33}\text{O}_{3.88}(\text{OCH}_3)_{0.34}$
Burdock	61.35	5.35	10.91	$\text{C}_9\text{H}_{7.93}\text{O}_{3.25}(\text{OCH}_3)_{0.66}$
Sweet potato	60.46	5.34	3.60	$\text{C}_9\text{H}_{9.63}\text{O}_{3.65}(\text{OCH}_3)_{0.21}$
Potato	63.95	6.24	4.94	$\text{C}_9\text{H}_{10.21}\text{O}_{3.01}(\text{OCH}_3)_{0.28}$
Cucumber	59.87	5.39	2.18	$\text{C}_9\text{H}_{9.19}\text{O}_{3.72}(\text{OCH}_3)_{0.12}$
Beech	60.22	5.61	18.25	$\text{C}_9\text{H}_{7.80}\text{O}_{3.14}(\text{OCH}_3)_{1.19}$

Table 3. UV absorption of DL preparations.

DL sources	$\lambda_{\max.}$ (nm)	$\lambda_{\min.}$ (nm)	$E_{\max.}^*$	$E_{\min.}^*$	E_{280}^*	E_{330}^*	$\frac{E_{\min.}}{E_{\max.}}$
Japanese radish	276	268	23.5	22.9	23.4	13.7	0.974
Carrot	—	—	—	—	24.6	16.5	—
Burdock	278	266	28.9	28.6	28.8	18.7	0.990
Sweet potato	284	262	27.3	25.8	27.2	22.6	0.945
Potato	283	268	27.3	26.4	27.2	22.3	0.967
Cucumber	—	—	—	—	24.0	18.8	—
Beech	275	265	18.9	18.4	18.9	10.6	0.973

* Extinction coefficients of 0.1% DL solution containing 10% dioxane. On carrot DL and cucumber DL, accurate wavenumbers of $\lambda_{\max.}$ and $\lambda_{\min.}$ were not detectable.

来している。蔬菜 DL のメトキシ基含量はブナのような広葉樹 DL のメトキシ基含量より少ないので、蔬菜 DL 中の syringyl 系化合物の guaiacyl 系化合物に対する割合は少ないと考えられる。またキュウリ DL のように C₆-C₃ 単位あたりのメトキシ基数の非常に少ない DL ではメトキシ基のない *p*-hydroxyphenyl 系化合物を多く含んでいることが推定される。事実、ポプラカルスのように木質化の進行していない組織のリグニンのメトキシ基量は少量でリグニン分解物中の syringyl 系化合物の guaiacyl 系化合物に対する割合は小さく、*p*-hydroxyphenyl 系化合物に富んでいる⁹⁾ことが知られている。

2. 紫外吸収

蔬菜およびブナ材 DL の紫外吸収特性を Table 3 に示す。リグニンはその芳香環の寄与によって 275~280 nm に極大吸収をもち、330 nm 付近に共役系に由来する肩を示す。蔬菜 DL の吸収極大波長をしらべると、ダイコン、ゴボウの DL はブナのそれにほぼ近い 276 および 278 nm に極大値が認められた。カンショおよびパレイシヨの DL では極大吸収帯は長波長側に移行してそれぞれ 284 および 283 nm に現われた。ニンジン、キュウリ DL からは明りょうな吸収極大値を検出することはできなかった。これらの DL の吸収スペクトルには 285 nm 付近に肩が認められた。吸収極大値をもつ DL についてそれらの 0.1% 溶液の吸光係数 ($E_{\max.}$) を比較すると、ゴボウ、カンショ および パレイシヨの DL の $E_{\max.}$ はそれぞれ 28.9、27.3 および 27.3 であり、ブナ材のそれより 44~53% も高く、ダイコン DL の $E_{\max.}$ も 23.5 でブナ材 DL のそれより 24% 高かった。 $E_{\max.}$ の検出できなかったニンジンおよびキュウリの DL についても、これらの吸光強度を他の DL と比較するために便宜的に 280 nm での吸光係数 (E_{280}) を用いた。それによるとゴボウ、カンショ、パレイシヨおよびダイコン

Table 4. Phenolic hydroxyl contents in DL preparations.

DL sources	Phenolic hydroxyl %	
	Simple	α -Carbonyl conjugated
Japanese radish	0.70	0.10
Carrot	2.49	0.22
Burdock	1.24	0.28
Sweet potato	1.87	0.24
Potato	1.00	0.37
Cucumber	1.58	0.19

DL の吸光強度の順位は $E_{\max.}$ で比較した場合と変化はなかった。ニンジンおよびキュウリ DL の E_{280} 値はダイコン DL のそれよりもやや大きく、23.4 および 24.0 であった。吸収極大値に対する吸収極小値の比 ($E_{\min.}/E_{\max.}$) は同一方法で調製した DL の相対的な純度を示すことになる。ダイコン DL は精製の容易なブナ材 DL に相当する純度を保持しており、カンショ DL はむしろそれらより高純度であると考えられた。しかしゴボウおよびパレイシヨ DL は上記 2 種の蔬菜 DL ほどには精製されていないと思われた。波長 330 nm における吸光値 (E_{330}) は DL 中の共役系の存在を示している。蔬菜 DL はブナ材 DL にくらべ共役系が発達していると考えられ、その傾向はとくにカンショ、パレイシヨ DL において著しかった。

3. 遊離フェノール性水酸基量

供試蔬菜 DL 中の遊離フェノール性水酸基量を Table 4 に示す。DL 中の単純フェノール性水酸基 (*s*-PhOH) および α -カルボニル基と共役したフェノール性水酸基 (α -PhOH) 含量はそれらが由来する蔬菜の種類によって異なった。ニンジン DL 中に *s*-PhOH が最も多く、

約2.5%含まれ、ついでカンショ、キュウリ、ゴボウ、パレイショ、ダイコンの順に少なくなった。ダイコンDL中の s -PhOH量はニンジンDL中のその25%にすぎなかった。また α -PhOH量も植物によって著しい差異があった。しかしその傾向は s -PhOHの場合とは必ずしも同様ではなかった。すなわち、 α -PhOHはパレイショDLに最も多く、0.34%であり、ついでゴボウ、カンショ、ニンジン、キュウリ、ダイコンDLの順に少なくなった。ダイコンDLには両フェノール性水酸基含量のいずれも最も少なかった。カンショDLにはいずれのフェノール性水酸基もかなり多く含まれていた。このように蔬菜DL中の遊離フェノール性水酸基量を比較すると、 s -PhOHおよび α -PhOHのいずれについてもそれらの含量は蔬菜DLによって異なっていた。ブナDLの s -PhOH量は3~4%である³⁾ので、蔬菜DL中の s -PhOH量はブナDL中のそれよりも少量である。

要 約

ダイコン、ニンジン、ゴボウ、カンショ、パレイショおよびキュウリの新鮮可食部からDLを得た。これらのDLは窒素含量が低く、純度の高いものであった。蔬菜DLの分光学的ならびに化学的諸性質を検討するととも

にブナ材DLのそれらとの比較をも行なった。DLの C_6-C_3 単位あたりのメトキシル含量は蔬菜DLによって著しく異なっていた。しかしその含量はブナ材DLのメトキシル含量にくらべて低かった。 E_{280} 値も蔬菜DLによって異なっていたが、その値は全般的にブナ材DLのそれよりも高かった。さらに遊離フェノール性水酸基量も植物DLによって同様ではなかったが、その含量はブナ材DL中の含量よりも低かった。このようにDLの性質は蔬菜の種類によって一様ではないことが明らかとなった。

本研究の一部は昭和51年度日本栄養・食糧学会西日本支部例会（大分）において発表した。

文 献

- 1) 瓜谷郁三, 寺島典二, 小島峯雄: 第20回リグニン化学討論会(名古屋)講演要旨集, p. 65 (1975)
- 2) Asada, H. and Matsumoto, I.: *Phytopathology*, **57**, 1339 (1967)
- 3) Goldschmid, O.: *Anal. Chem.*, **26**, 1421 (1954)
- 4) 福田忠徳, 神田 孝: 木材学会誌, **22**, 112 (1976)
- 5) 福田忠徳, 太田路子, 寺島典二, 神田 孝: 木材学会誌, **21**, 157 (1975)
- 6) 樋口隆昌: 化学と生物, **131**, 206 (1975)

(昭和52年1月19日受理)