アルカリによるペクチンの部分的脱メチル化について

久 保 進*・末 光 栄 充*・別 所 康 守*

(SUSUMU KUBO)

(HIDEMITU SUEMITSU)

(YASUMORI BESSHO)

メトキシル含量 7% 以下の low-methoxyl-pectin (以下 L. M. P.) は酸によつて分離し得、かつ Ca のごとき微量の多価イオンの存在で、50%以下の可溶性固形物にても強いゲルを形成し、時には 1% 前後の可溶性固形物でも良いゲルがつくられる¹⁾ので、近時注目されている。L. M. P. はペクチンの有する 9~12% のメトキシル基を部分的に脱メチルして得られるが、その方法に酵素法、酸法、アルカリ法の 3 法がある。酵素法は脱メチルが速やかで、その調節も容易であるが、製品の粘度が低く、金属イオンに敏感で、使用に当って硬水中の Ca が完全溶解を防げる場合があり、酸法は作用緩慢であり、高濃度の酸を使用する関係上施設、容器が耐酸性であることが必要で、設備に多額を要し、製品の粘度は高いが金属殊にアルカリ土類金属に敏感でないので、ゲル形成に多量の金属を要する。アルカリ法は脱メチルが速やかで調節も容易であり、製品の粘度、金属イオンに対する感度は上記 2 法の中間である^{2,3)} という。この実験はアルカリ法によるペクチンの部分的脱メチルにおける触媒、およびその濃度、温度、メトキシル含量と沈澱などについて検討したものである。

粉末ペクチン液の部分的脱メチルについての実験

米国産柑橘ペクチンを溶解して 1% 液 (0.53% ペクチン酸)、2% 液 (1.06% ペクチン酸)、4% 液 (2.12% ペクチン酸) とし、これに 0.5 N-NaOH 液、22% NH₄OH 水を加えて 1, 3, 5, 7, 11, 17 時間脱メチルを行い、各時間後一定量を 1.8% HCl 液中に攪拌し乍ら加え、pH 1.4 にし、約 15 分放置し、生じた沈澱 (L. M. P. の酸性ゲル) を布で濾別し、沈澱を水洗してビーカーに移し、水を加えて注意し乍ら dil NaOH を加え、pH 4.0 にし、沈澱を溶解して定量にし、濃度、メトキシル含量、酸性ゲルの硬さ、沈澱率などを測定した。濃度はコロイド滴定法⁴⁾、メトキシル含量は中和法⁵⁾、沈澱率は L. M. P.

の濃度より計算した。HCl 液によつて沈澱分離出来なかつたものは試料ペクチン液をそのまま測定に供した。

実験結果 実験結果は第 1 表のごとくである。

結果および考察

(1) 酸による沈澱とメトキシル含量

脱メチル作用によつてメトキシル含量が低下し、これを酸性にすればペクチンがゲル化沈澱する。この沈澱生成はメトキシル含量が高い間は沈澱しないが、メトキシル含量 5~6% で 81%、4~5% で 91%、3~4% で 94%、2~3% で 94% の沈澱率でメトキシル含量が低くなるにしたがつて、沈澱率は高くなり、かつその沈澱も硬くなった。この酸による沈澱はつぎのごとくいわれている²⁾。すなわちカルボキシル基の水素結合がアルコール、あるいは水のそれよりも強くなり、故にカルボキシル基の数が増加すると分子間相互の結合の可能性が増してくる。小荷電の多数の集合体の生成がそれらの安定度を下げ、沈澱がその結果として起る。また隣接のカルボキシル基が esterase の作用によつて遊離され、これらの連鎖の部分がペクチン酸様の性質を与え、通常酸における沈澱の中心として働くという報告⁷⁾もある。酸によつて起る沈澱の遷移点はアルカリによつて脱メチルされたペクチンはメトキシル含量 5~6% といわれる⁷⁾が、実験によるとペクチンが 4% 液、2% 液、1% 液の時メトキシルがそれぞれ 5.7%、4.3%、3.5% で始めて沈澱した。メトキシル定量の測定誤差を考慮に入れると凡そ 5~6%、4~5%、3~5% で始めて沈澱するものと考へられ、酸による沈澱生成の遷移点は脱メチル時のペクチン濃度によつて異なり、ペクチンの濃度の高いほど高いメトキシルで沈澱するといえる。また前述のごとくメトキシルが低いほど沈澱のゲルは硬くなったが、同程度のメトキシルではペクチンの濃度の高いほど沈澱は硬く思われた。従つて脱メチル時のペクチンの濃度は高いほどよいということになる。GRAHAM⁶⁾ らによると抽出液の場合、0.6~1.0% を要するという。

(2) 触媒(アルカリ剤)

脱メチルに使用するアルカリとしてはアンモニア、苛

* 愛媛県立農産加工指導所 (八幡浜市広瀬町)
1958年9月12日受理

第 1 図 pH を調節した脱メチル作用

第 2 図 pH を調節しない脱メチル作用

第3図 アルカリの濃度

性ソーダ，苛性カリなどが考へられるが，アンモニア，苛性ソーダを使用した。

(i) pH を 10.8~11.0 に維持調節した場合：第1図のごとく，この場合はアンモニア，苛性ソーダの間にはほとんど差異は認められない。

(ii) pH の維持に関係なく最初一定量添加した場合：この場合は第2図のごとく (i) とかなりの差異が認められる。アンモニアの場合は比較的ゆるやかに脱メチル作用は行われ，かつ長時間にわたつて作用が続いているが，苛性ソーダの場合は当初急激な脱メチル作用が行われるが，反応の進行による苛性ソーダの消費で pH が低下し，以後その作用はほとんど行われない。これらのことを考えると脱メチルは一定のアルカリの濃度 (pH 10.8~11.0) にならなければ，脱メチルは行われず，苛性ソーダは作用が激しくて，その pH を超えれば，その pH 以下に下るまで急激な脱メチルを行うが，アンモニアはその pH を超えても苛性ソーダほどの激しい脱メチルを行わず，pH の低下もゆるやかで，pH を維持調節した場合と変わらないことがわかる。

(3) アルカリの濃度

pH を調節維持しない場合はアルカリの濃度が問題に

なるが，第3図はその場合の結果である。この場合ペクチンの濃度を一定にせず，アルカリの濃度と比例して濃くしているので，アルカリの濃度による差異はやや曖昧なものになってくるが，アンモニアの場合は明確に差異があり，ペクチンの濃度よりもアンモニアの濃度の影響の大きいことがうかがえる。脱メチル作用は温度の影響を受け，酸によつて沈澱する L.M.P. はペクチンの濃度によつて異なるので，一概には云えないが，商業的に有用な L.M.P. はメトキシル 2~5% といわれる⁸⁾ ので，この範囲のメトキシル含量にするには，15°C ではアンモニア 0.25% 濃度では 3~12 時間 (1% ペクチン液)，0.5% では 2~10 時間 (2% ペクチン液)，1.0% では 1~4 時間 (4% ペクチン液) で，アンモニアの濃度が高いほど短時間ですむが，しかしアンモニアの濃度を高くすることは他の点も考慮せねばならぬ。すなわちアンモニア 0.5% にするには 22~24% のアンモニア水であれば，少くともアンモニア水をペクチン液の 2% 容量以上に使用する必要があり，抽出液の脱メチルに当つてはかなりのアンモニア水を要し，経済的の面からも検討する必要がある。しかし 5°C とではアンモニア 0.25% では 10 時間以上を要し，品質および操

第 4 図 温度による相異
(pH を調節した場合)

第 5 図 温度による相異
(pH を調節せず当初一定量のアルカリを加えた場合)

作上適当でないと思われる。一方苛性ソーダは濃度、温度による差異は認め難いが、前記のごとく反応当初激しすぎて pH 調節せずに行うには適当でない。

(4) 温度

温度の影響は pH を調節した場合、しからざる場合、アンモニア、苛性ソーダの場合によつてやや異なるようであるが、最初一定量の苛性ソーダを加え、pH の調節しなかつた場合を除いて、いずれも温度によつて促進される。脱メチルの温度はつぎの酸性ゲル沈澱生成時の温度に影響し、沈澱率は温度上昇によつて低下し²⁾、また高温はペクチンの劣化を伴うので、低温程良いが時間が長くなる。これはアルカリの濃度と関連するわけで、時間の許す限り温度、およびアルカリの濃度は低いほど良い。

(5) 時間

脱メチル時間は操作の上からは短時間であることが望ましいが、そのためには温度あるいはアルカリの濃度を増す必要があり、その結果種々好ましくないことを惹起

するので、脱メチル時間はアルカリの濃度、温度、メトキシル含量の3者によつて定めねばならぬ。

(6) メトキシル含量

L. M. P. のゲル形成は Ca などの多価金属イオンによるイオン結合によるもので、メトキシル含量が低くなるほどこれら金属に対して敏感となり、ゲル形成の金属量は少くすむことになるが、メトキシル含量の余りに低いものは、粘弾性の均一ゲルがえられなかつた。この限界は判然としなかつたが、2% 前後ではないかと思われる。したがつて用途によつて異なつてくると思われるけれど、メトキシル含量が低く過ぎにならないよう注意することが肝要である。

抽出液の部分的脱メチル

温州外皮抽出液について予備的に部分的脱メチルを行つたところ、5.0% 以下のメトキシル含量にするには長時間かつた。

第6図 抽出液の脱メチル

第 1 表

脱メチル 時間 hr	アンモニア 添加量 ml	メトキシ ル 含 量 %	酸性ゲル の沈澱
0	13		
12	0	7.0	—
14	3		
20	0	5.5	+
36	0	3.5	++

(注) ペクチン酸 0.46%, メトキシル 10.8% の抽出液を 1/2 量に濃縮したもの。— は沈澱せず, + は沈澱の硬さの度合。

アンモニア水の添加は抽出液 1,000 ml に対し, 16 ml で 1.6% 容量の使用であるが, このくらいのアンモニア水の添加では時間が長すぎて実際のでない。この場合アンモニア水の添加量を多くし, アンモニアの濃度を高くすれば, 時間は短くなるが, アンモニア水の多量の使用は前述のごとく, 経済的に問題があるから, 抽出液の中和に消費されるアンモニアを節約するために, 抽出液の pH を 0.1 N-NaOH 液で予め 6.0~6.5 に調節し, しかる後脱メチルを行つた。これによると (第 6 図) 10°C においてはアンモニア水 1% 容量添加 (濃度 0.22% アンモニア) ではメトキシル含量 5~2% にするには大凡そ 6~12 時間を要し, 操作上やや長過ぎる。2% (0.44%), 3% (0.66%), 4% (0.88%) 容量添加でそれぞれ約 3~11 時間, 2~8 時間, 1~5 時間であつた。0.88% (4% 容量添加) の濃度では脱メチルが急激で調節に難しいのではないかと考へられ, 0.6% 程度 (約 3% 容量添加) の濃度で行うが適当と思われるが, かなりのアンモニア水を要するわけである。

温度が 20°C の場合は 1%, 2%, 3%, 4% 容量添加で, それぞれ 3~10, 1~4, 1~3, 1~2 時間で 1% 容量の添加でもほぼ操作上満足できる時間となる。脱メチル温度によるペクチンの品質上の相異は検討しなかつたので, 20°C, 1% 容量の添加 (0.22% アンモニア) で良いとは断言できないが, 少なくともアンモニア水節約の観点からすると必然的に温度を上げて行うことが必要となる。

結 論

粉末ペクチン液, 柑橘外皮抽出液について部分的脱メ

チルを行い, 温度, アルカリの濃度, 時間およびメトキシル含量の間の関係およびつぎのことを知つた。

(1) 脱メチルに際してはペクチンの濃度が高いほど良い。

(2) L. M. P. はメトキシル含量によつて異なるが, 脱メチル前ペクチンの約 90% 沈澱する。

(3) アンモニアは反応が緩慢で, 10~15°C, 0.9% 以下の濃度では pH を調節せずに行うも, 調節して行うも大差なく, 部分的脱メチルのアルカリ剤としてはアンモニアの方が良い。

(4) 部分的脱メチルの最適条件を定めることは難しく, かつ終末点のメトキシル含量を直ちに知ることができないので, 予め実施条件下で脱メチルを行い, 反応状態を知つておくことが必要である。

(5) 抽出液の pH のまま, アンモニア水を加え, 脱メチルするにはアンモニア水の多量を要するので, 脱メチル直前に pH を 6.0 前後に調節してアンモニア水を加えるのが良いのではないかと思う。

最後に御校閲頂いた食研, 塩入部長に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Z. I. KERTESZ: The Pectic Substance, 511 (1951).
- 2) R. M. McCREADY, H. S. OWENS, A. D. SHEPHERD & W. D. MACLAY: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1254 (1946).
- 3) G. H. JOSEPH, A. H. KIESER & E. F. BRYANT: *Food Technol.*, **3**, 85 (1949).
- 4) S. OKIMASU: *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, **20**, 29 (1956).
- 5) C. L. HINTON: *Fruits Pectins, Their Chemical Behaviour and Chemical Properties*, 33 (1940).
- 6) R. P. GRAHAM, A. D. SHEPHERD: *J. Agr. Food. Chem.*, **1**, 993 (1953).
- 7) T. H. SCHULTZ, H. LOTZKAR, H. S. OWENS & W. D. MACLAY: *J. Phys. Chem.*, **49**, 554 (1945).
- 8) H. S. OWENS & H. LOTZKAR: *U. S. Pat.*, **2**, 522, 534 (1950).