アズキ子葉中のペクチン性多種に及ぼす煮熟の影響

塩田 芳之*・根岸 智史**・畑 中 千 歳**

Effect of Cooking on the Pectic Polysaccharides in
Cotyledons of Adzuki Beans (*Vigna angularis*)

(Studies of "Ann" (Bean Jam), Part XII)

Yoshiyuki SHIOTA*, Tomofumi NEGISHI** and Chitoshi HATANAKA**

* Department of Home Economics, Fukuyama City Junior College
for Women, Fukuyama-shi, Hiroshima, 720** Department of Applied Biochemistry, Faculty of Applied Biological
Science, Hiroshima University, Fukuyama-shi, Hiroshima, 720

Three pectic polysaccharide preparations (HXSP, from uncooked cotyledons; HWIP, from cooked ones; HWSP, from the cooking soup) were fractionated into neutral (I) and acidic (II, III and IV) fractions by DEAE-cellulose chromatography. II and III, the major components, were analyzed in more detail. The uronic acid contents of II and III from HXSP were about 40 and 45%, respectively, while those of II and III from HWSP and also from HWIP were about 46 and 50%, respectively. The degree of esterification of the pectic polysaccharides was generally low; about 20% for II and III from HXSP, about 10~15% for those from HWSP and HWIP. In each case, II was composed mostly of high molecular weight polysaccharides (MW: above 5×10^5), whereas the greater part of III was low molecular weight polysaccharides (MW: below 1×10^4). Analysis of sugars showed that xylose and arabinose amounted together to about 70% of the neutral sugars in each fraction, the xylose : arabinose ratio in II and III being about 1 : 1 and 4.5 : 1, respectively. In addition, considerable amounts of galactose and mannose, and small amounts of rhamnose and glucose were detected. After heating in hot neutral solutions, all the fractions gave a negative thio-barbituric acid test for unsaturated pectic acids, the degradation products of pectin by transesterification. These results indicate that the pectic polysaccharides of Adzuki bean cotyledons are fairly stable during cooking.

(Received Nov. 1, 1985)

先に著者らはアズキ子葉のペクチン性多糖について分析し、ウロン酸含量が果実等のペクチン質に比べかなり低いエンドポリガラクトナーゼにより容易に分解されること、またエステル化度は低く、中性糖としてキシロースを多く含むことを報告した¹⁾。最近、松浦はインゲンマメペクチン性多糖はエステル化度がかなり高いにもかかわらず、pH 6.8 で沸騰水浴中で加熱しても脱離分解が起こりにくいことを知り²⁾³⁾、これはインゲンマメペクチン性多糖が通常のペクチン質に比べて多量のキシロ

ースを含み、しかもその大部分が単分子の短かい側鎖としてガラクトン酸鎖全体に広がって分布しているためであると述べている³⁾⁴⁾。アズキを加熱しあんを作る際、野菜よりも長時間の加熱を要するが、これは煮熟による子葉の軟化が野菜加熱時のペクチンのトランスエリミネーションによる分解に起因する軟化⁵⁾⁷⁾とは現象を異にするためであると思われる。今回はアズキを加熱した際、ペクチン性多糖にどのような変化が起きるのかについて検討し、若干の知見を得たので報告する。

† あんに関する研究 (第12報) (前報, 文献¹⁾)

* 福山市立女子短期大学 (〒720 福山市北本庄4丁目 5-2)

** 広島大学生物生産学部 (〒720 福山市緑町 2-17)

実験材料および方法

1. 実験材料

広島県産市販アズキ (*Vigna angularis*, 品種不詳, 昭和57年産)を専門業者より購入し, 収穫3か月後に試料とした。

2. 実験方法

(1) ペクチン性多糖の調製

i) アズキペクチン性多糖 (HXSP): 前報¹⁾に記載した方法により調製した。アズキ子葉磨砕物 200 g よりペクチン性多糖乾燥粉末 3.57 g を得た。

ii) 熱水可溶ペクチン性多糖 (HWSP): アズキを煮熟する際, 子葉より溶出するペクチン性多糖を次の方法により調製した。アズキを5°Cの水に2昼夜浸漬し剥皮後2つ割として胚芽を除き乳鉢で磨砕した。これを200 g とり水2 l を加え湯煎中で90°C, 3.5時間加熱した。加熱時のpHは6.55であった。これを6000×gで10分間遠心分離後上澄液について前報¹⁾記載の方法により, アミラーゼ処理, 次いで遠心分離をした後, 透析, 濃縮を繰り返しエタノールで沈澱後, エタノール, エーテルで順次脱水乾燥し熱水可溶ペクチン性多糖 (HWSP) を得た。収量は0.60 g であった。

iii) 熱水不溶・ヘキサメタリン酸ナトリウム可溶ペクチン性多糖 (HWIP): 熱水可溶ペクチン性多糖を得た後の残渣から前報¹⁾記載の方法により調製した。収量は1.69 g であった。

(2) DEAE-セルロースクロマトグラフィー⁸⁾

0.02 M 酢酸緩衝液 (pH 6.0) で1%試料溶液を作りその0.5 ml を同じ緩衝液で平衡化した DEAE-セルロースカラム (1.7×5 cm) に加え同液 100 ml を流した後, 勾配溶離を開始した。混合容器に0.1 M 酢酸緩衝液 (pH 6.0) 235 ml を, これに流入させる容器に1 M 酢酸緩衝液 (pH 6.0) 235 ml を加えて直線勾配を作り, 350 ml 流した後, 最後に0.1 N 水酸化ナトリウム 100 ml で溶出した。各5 ml ずつ分取した。

(3) Sephadex および Sepharose によるゲル濾過

(2) で分取した画分 I については Sephadex G-50 のカラム (1.2×90 cm) の0.1 M 酢酸緩衝液 (pH 5.0) で緩衝化後, 同じ緩衝液を用いてゲル濾過し, 2 ml ずつ分取した。II と III については Sepharose CL-6B のカラム (1.2×86 cm) を用い2%ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液でゲル濾過し, 2 ml ずつ分取した。標準物質としてデキストラン (Pharmacia Fine Chemicals 製) T 500 (平均分子量: 5.3×10^5) および T 10 (平均分子量: 1.1

$\times 10^4$) を使用した。

(4) 中性糖の分析

i) 高速液体クロマトグラフィー用試料液の調製: ペクチン性多糖は予め塩酸酸性エタノール, エタノール, アセトンで順次洗浄し, 室温で風乾後, 五酸化リン存在下70°Cで4時間真空乾燥した。乾燥試料5~10 mg をねじ口試験管 (テフロンライナーパッキングキャップ付, 13×100 mm)⁹⁾にとり, 2 M トリフルオロ酢酸 1 ml を加え, 窒素置換後, 蓋をし, 100°Cで4時間加水分解した¹⁰⁾¹¹⁾。減圧濃縮によりトリフルオロ酢酸を留去後, 数 ml の脱塩蒸留水で内容物を溶かし, 内標として一定量 (500~1000 μ g) のリキソースを加えてから AG 1×2 (強塩基性陰イオン交換樹脂acetate⁻形, 200~400 mesh, BIO-RAD 社) のカラム (0.5~1 ml) を通してウロン酸を除去した。少量の脱塩蒸留水でカラムを洗い, 洗液と通過液を合わせ, 0.22 μ m のミリポアフィルターを通してから減圧濃縮乾固し, 一定量の脱塩蒸留水に溶かして試料液とした。

ii) クロマトグラフィーの条件: 試料液 5 μ l を高速液体クロマトグラフ (日本分光, TRI ROTAR-VI) に注入し, 以下の条件で分析した。分析カラムは日立ゲル #3013 N (4.6×125 mm) を使用し, カラム温度 67 °C 移動相にはホウ酸緩衝液 (A, 0.15 M, pH 8.0; B, 0.30 M, pH 9.6) を用い, 0→15 分, A 70%/B 30%→B 100% (直線勾配); 15→60 分, B 100%; 60→70 分, A 70%/B 30% のプログラムに従い流速 0.4 ml/min で溶出した。糖の検出は Cu^{2+} -ビスニコニ酸法¹²⁾によった。反応試液¹²⁾は流速 0.4 ml/min でステンレスコイル (0.5×8000 mm) の中を通し 100°C で反応させ, 冷却コイル (0.5×1500 mm, 空冷) を通した後検出器に導入した。

(5) ウロン酸と中性糖含量の測定

前報¹⁾記載の方法によった。

(6) エステル化度の測定

ウロン酸として約1%のペクチン質溶液 0.4 ml をエッペンドルフ管 (2 ml 容) にとり, 内標として2-プロパノール (5000 ppm) を含む 0.25 N 水酸化ナトリウム 0.1 ml を加え, 室温で約30分間アルカリけん化した。けん化後0.2 M 硫酸銅を含む 0.25 N 硫酸 0.1 ml を加え, 十分攪拌後遠心分離してペクチン性多糖の沈澱を除去した。この上澄 3 μ l をガスクロマトグラフ (日立163型, FID 検出器付) に注入してメタノールを定量した。クロマトグラフィーは, Porapak QS (80~100 mesh, Waters Associates, Inc.)¹³⁾ を充填剤としたガラスカラム (3×2000 mm) を用いて 115°C で行なった¹³⁾。エス

Table 1 Fractionation of pectic polysaccharides of Adzuki bean cotyledons

Fraction	HXSP			HWSP			HWIP		
	Total sugar ^{a)} (%)	Uronate ^{b)} (%)	Esterifi- cation ^{c)} (%)	Total sugar ^{a)} (%)	Uronate ^{b)} (%)	Esterifi- cation ^{c)} (%)	Total sugar ^{a)} (%)	Uronate ^{b)} (%)	Esterifi- cation ^{c)} (%)
I	46.4	—	—	34.3	—	—	50.0	—	—
II	32.4	38.6	19.0	38.4	46.4	11.4	31.7	46.3	14.1
III	17.5	44.5	21.7	22.4	52.9	8.9	16.0	50.4	17.2
IV	3.7	24.0	—	4.9	22.5	—	2.3	31.7	—

a) The amounts of total sugars were determined by the phenol-sulfuric acid method¹⁶⁾.

b) Uronic acid contents were determined as described previously¹⁰⁾ by the carbazole¹⁴⁾ and the phenol-sulfuric acid methods by reference to standard curves for galacturonic acid and arabinose, respectively.

c) Esterification degrees of pectic polysaccharides were estimated by gas chromatography. The procedure was similar to that of LEE *et al.*¹⁸⁾ with the exception that the sample solutions for injection were prepared as follows: The polysaccharide solutions (about 1% as uronic acid content, 0.4 ml) were saponified by adding 0.25 N NaOH (0.1 ml) and standing for 30 min at room temperature, followed by adding 0.2 M CuSO₄ in 0.25 N H₂SO₄ (0.1 ml). After removal of the Cu-pectate precipitates by centrifugation, the supernatants were used for methanol determination. 2-Propanol was used as an internal standard.

For other details see Fig. 1.

Fig. 1 DEAE-cellulose column chromatography of pectic polysaccharides of Adzuki bean cotyledons

Pectic polysaccharides (1% solution in 0.02 M acetate buffer, pH 6.0; 0.5 ml), before and after alkali-treatment, were added to a DEAE-cellulose column (1.7×5 cm) equilibrated with the same acetate buffer. The column was washed successively with 0.02 and 0.1→1.0 M acetate buffer of pH 6.0 (linear gradient), and 0.1 N NaOH. The total sugar content in each tube was assayed by the phenol-sulfuric acid method¹⁶⁾ by reference to a standard curve for galacturonic acid. Tube volume, 5 ml.

○—○, before alkali-treatment; ●—●, after alkali-treatment. A, hexametaphosphate soluble pectic polysaccharides (HXSP), extracted from uncooked cotyledons; B, hot water soluble pectic polysaccharides (HWSP), separated from the cooking soup; C, hot water insoluble pectic polysaccharides (HWIP), extracted from cooked cotyledons

テル化度は、同じ試料溶液についてカルバゾール法¹⁴⁾で求めたウロン酸含量に対するメタノールのモル比(%)として算出した。

(7) 4, 5-不飽和ペクチン酸の検出

各ペクチン性多糖の DEAE-セルロースクロマトグラフィーの勾配分離によって得られた画分について 4, 5 不飽和ペクチン酸の検出を岡本¹⁵⁾の方法により行なった。すなわち、約 0.3% 試料液 0.4 ml に 0.025 N 過ヨウ素酸ナトリウム (0.125 N 硫酸溶液) 0.5 ml を加え 80°C, 15 分加熱した後、2% 亜ヒ酸ナトリウム (0.5 N 塩酸溶液) 1 ml を加え 2 分後 0.3% チオバルビツール酸溶液 4 ml を加え 100°C で 10 分加熱した。水冷後 548 nm で吸光度を測定した。

実験結果

1. ペクチン性多糖の DEAE-セルロースクロマトグラフィー

結果を Table 1 と Fig. 1 に示した。画分は溶出順に I, II, III および IV としたが、以下の実験では、酸性画分、特に主成分である II と III に注目して分析を行なった。Fig. 1 A は煮熟前の子葉から得たペクチン性多糖 (HX

Fig. 2 Gel filtration patterns of fraction I on a Sephadex G-50 column

Gel filtration: 0.5% sample solution, 0.5 ml; column size, 1.2×90 cm; eluent, 0.1 M acetate buffer, pH 5.0; flow rate, about 10 ml/h; tube volume, 2 ml

A, HXSP-I; B, HWSP-I; C, HWIP-I; V_0 , void volume

For other details see Fig. 1

SP), B と C はそれぞれ煮熟後の熱水可溶区分 (HWSP と熱水不溶区分 (HWIP) の結果である。画分間の比率は加熱してもあまり変わらなかった (Table 1)。

画分 I は主として中性多糖からなる¹¹⁾¹⁷⁾が、HXSP ではその割合は前報²⁾とはほぼ同量の 46.4% であった。

HXSP-II および III のウロン酸含量はそれぞれ約 40% と 45% であったが、加熱するといくぶん増加し、HWSP と HWIP の場合はいずれも II では約 46%, III では約 50% であった。IV のウロン酸含量は 3 成分中では最も低かった。

エステル化度はいずれの画分もかなり低く、画分間の差も少なく、HXSP-II および III で約 20% であったが、加熱すると更に減少し、HWSP および HWIP ではそれぞれ約 10% と 15% 前後であった (Table 1)。加熱後の試料から得た III では、エステル化度の減少と一致して溶出パターンにテーリングの傾向が認められた (Fig. 1 B

Fig. 3 Gel filtration patterns of fractions II and III on a Sepharose CL-6B column

Gel filtration: 0.5% sample solution, 0.5 ml; column size, 1.2×86 cm; eluent, 2% sodium hexametaphosphate

A, HXSP-II and III; B, HWSP-II and III; C, HWIP-II and III; ○—○, II; ●—●, III; T 500, dextran with an average molecular weight of 5.3×10^5 ; T 10, dextran with an average molecular weight of 1.1×10^4

For other details see Fig. 1 and 2

およびC)。また、Ⅲはけん化すると、いずれの場合も元の位置よりかなり遅れて溶出した。しかし、Ⅱではそのような傾向はほとんど試められなかった。

2. 画分Ⅰ, ⅡおよびⅢのゲル濾過

画分Ⅰの Sephadex G-50 によるゲル濾過の結果を

Fig. 2 に示した。加熱前の HXSP では大部分が排除体積 (V_0) 付近に溶出したが、加熱すると低分子成分が増加した。特に HWSP では V_0 付近の高分子成分は完全に消失した。ⅡとⅢのゲル濾過には Sepharose CL-6B を使用した。Fig. 3 に示すように、Ⅱはいずれの場合も

Fig. 4 High performance liquid chromatography of neutral sugar constituents of pectic polysaccharides

Operating conditions: column, Hitachi gel # 3013 N, 4.6×125 mm; mobile phase, boric acid buffer (A, 0.15 M, pH 8.0; B, 0.30 M, pH 9.6); elution program, 0→15 min (linear gradient, A 70%/B 30%→B 100%), 15→60 min (B 100%), 60→70 min (A 70%/B 30%); column temperature, 67°C; flow rate, 0.4 ml/min; chromatograph, Jasco TRI ROTAR-VI; detector, Jasco UVIDEC-100-VI (Abs. at 560 nm)

Reaction conditions: reaction coil, 0.5×8000 mm; reagent, Cu^{2+} -bicinchoninate reagent¹²⁾; temperature, 100°C; flow rate, 0.4 ml/min

Peak identity: 1, rhamnose; 2, lyxose (internal standard); 3, mannose; 4, arabinose; 5, galactose; 6, xylose; 7, glucose

A, HXSP; B, HXSP-II; C, HXSP-III; D, HWIP; E, HWIP-II; F, HWIP-III

For other details see Fig. 1

Table 2 Neutral sugar compositions of pectic polysaccharides of Adzuki bean cotyledons

Sugar	Composition (%)					
	HXSP	HXSP-II	HXSP-III	HWIP	HWIP-II	HWIP-III
Rhamnose	3.8	5.3	5.5	3.8	6.9	5.0
Mannose	2.6	6.6	13.0	1.5	3.2	10.8
Arabinose	58.7	36.2	12.3	62.7	31.5	12.8
Galactose	12.4	14.9	8.5	8.7	12.8	7.3
Xylose	18.8	35.4	53.7	18.8	43.6	58.9
Glucose	3.7	1.6	7.0	4.5	2.0	5.2

Sugar constituents were analyzed by high performance liquid chromatography. For details see Figs. 1 and 4.

大部分が V_0 より僅かに遅れた位置に溶出した。分子量数10万以上のものが主体と思われる。しかし、Ⅲでは分子量1万弱の低分子成分が大半を占めた。この傾向はHWIPで特に顕著であった (Fig. 3C)。

3. 分画前の試料 (HXSP と HWIP) と分画後の画分 (Ⅱ と Ⅲ) の中性糖組成

結果を Fig. 4 と Table 2 に示した。なお、溶離条件をいろいろ変えてみたが、日立ゲル #3013 N ではアラビノースとフコース間の分離は困難であった。前報¹⁾の結果から考えると、今回の試料中にもフコースが含まれている可能性はあるが、含まれていても微量であると思われるので、今回はすべてアラビノースとして処理した。

分画前の試料 (HXSP と HWIP) では、加熱の有無にかかわらず、いずれもアラビノースが大半を占め、ほかにかなり量のキシロースとガラクトース、少量のラムノースとグルコースおよび微量のマノノースが検出された。画分ⅡとⅢでも加熱による変化は少なく、主成分はキシロースとアラビノースであった。Ⅱではキシロースとアラビノースはほぼ同量で最も多く、次いでガラクトースが多かった。Ⅲではアラビノースとガラクトースの減少が目立ち、キシロースが大半を占めた。またⅢではマノノースが増加し、アラビノースと共にキシロースに次ぐ割合を示した。

なお、Ⅰについては今回は分析しなかったが、分画前の HXSP および HWIP と分画後のⅡおよびⅢの糖組成を比較すると、少なくともⅠの主成分がアラビノースであることは明らかである。この点は前報¹⁾の結果と著しく相違している。前回の試料では画分Ⅰはグルコースを約70% 含んでいた。

4. 画分ⅡとⅢのチオバルビツール酸反応

加熱前の HXSP と加熱後の HWSP および HWIP から得たⅡとⅢについて、不飽和ペクチン酸 (ペクチンのトランスエリミネーションによる分解物) に対するチオバルビツール酸反応を調べたが、いずれも陰性であった。なお、アズキを煮熟したときの pH は6.55であった。

考 察

植物の細胞壁はセルロース、ヘミセルロース、ペクチン等からなるが、この中では特にペクチンが隣接する細胞同志の接着の役を果たしている。野菜を煮熟すると、ペクチンはトランスエリミネーションにより分解し短時間に軟らかくなる。これに対し豆類は煮熟に時間を要する。この差を生じる主要原因の一つに豆類のペクチン質が果

実・野菜のペクチンとは構造が異なることがあげられる。

アズキのペクチン質試料は DEAE-セルロースで3種類の酸性多糖画分 (Ⅱ, ⅢおよびⅣ) に大別されることがわかった。主成分はⅡとⅢであるが、両者は DEAE-セルロースに対する挙動 (吸着性) が異なるだけでなく、分子量的にも著しく相違した。Fig. 3 にみられるように、Sephacrose CL-6B (分画範囲: $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$) でゲル透過すると、Ⅱは大部分が V_0 より僅かに遅れた位置に溶出した。これに対しⅢは高分子成分と低分子成分 (分子量1万以下) の2成分に分かれて溶出した。量的には低分子成分の方が多く、特に加熱した試料でその傾向が強かった。前報¹⁾では、今回のⅡとⅢに相当すると思われる画分は、いずれも高分子成分だけで構成され、分子量的にはあまり差が認められなかった。理由はわからないが、収穫時期などが関係すると思われる。

ⅡとⅢに共通した点はエステル化度が10~20%と低く、ウロン酸含量も50%以下であり、また多量のキシロースを含むことである。キシロース含量が高い点はインゲンマメ子葉のペクチン性多糖²⁾と類似している。

DEAE セルロースに対して、高分子成分を主体とするⅡが、ウロン酸含量のあまりちがわない低分子のⅢより弱い吸着力を示す理由としては、次のようなことが考えられる。ⅡはⅢの約3倍量のアラビノースと約2倍量のガラクトースを含んでいる。もし、その大部分が鎖長の長いアラビナンやガラクトランの形でペクチン主鎖に結合し、しかもこのような側鎖が多数存在すると、ペクチン分子は立体障害のために DEAE-セルロースに吸着できなくなるか、あるいは吸着してもⅡのように弱い結合しか示さないであろう。Ⅱがけん化の前で溶出位置がほとんど変わらず、弱い結合を示したことは、この考えが妥当なことを示唆している。一方、Ⅲは多量のキシロースを含んでいるが、けん化すると明らかに吸着力が増加するので、Ⅲではキシロース側鎖は吸着力にあまり影響を及ぼさないような形で結合しているのではないかと思われる。

アズキを煮熟すると、細胞内タンパク質は凝固不溶化し、中に存在するデンプンはこの熱凝固タンパク質と強靱な細胞壁に包まれて糊化膨潤が抑制される¹⁸⁾⁻²⁰⁾。煮熟中のデンプンの溶出は40分まではほとんど認められず、180分でも約2%しか溶出しない²¹⁾。一方、細胞間物質を構成するペクチン質は加熱により可溶化し、細胞相互の分離が容易になる²²⁾²³⁾。ライマビーンについても加熱による中葉自体の軟化が観察されている²⁴⁾。

アズキを煮熟したときの pH は6.55であったが、通

常の野菜の場合は、かなりエステル化度の高いペクチン質が含まれているので、この付近の pH で加熱すると容易にトランスエリミネーションによる分解を起こして不飽和ペクチン酸を生成し、チオバルビツール酸反応は陽性になる^{5)~7)}。アズキの場合はチオバルビツール酸反応が陰性であったので、トランスエリミネーションによる分解は起きなかったものと思われる。インゲンマメのペクチン性多糖が、かなり高いエステル化度を有するにもかかわらず、中性付近で加熱してもトランスエリミネーションによる分解を起こさない理由として、松浦²³⁾は多量のキシロースが短い単分子側鎖の形でガラクトロン酸鎖全体に分布していることを挙げている。アズキの場合も、キシロースが多量に含まれているので、インゲンマメの場合と同様なことが考えられるかもしれない。しかし、アズキの場合はエステル化度が低いこともトランスエリミネーションによる分解を起こしにくい原因の一つになっていると思われる。

煮熟時の pH は 6.55 であったが、この付近の pH では一般に中性糖の結合は熱に対して比較的安定である。Table 1 と Fig. 2 および 3 の結果は、煮熟によってペクチン性多糖がいくぶん変化したことを示している。しかし、Fig. 1, Fig. 4 および Table 2 の結果から総合的に判断すると、ペクチン性多糖の本質的な構造は煮熟によってほとんど変わらないと考えてよいであろう。

あん粒子の中でデンプンの糊化・膨潤・流出が抑制されているのは、デンプンが熱凝固したタンパク質に包まれ、更に強固な細胞壁に囲まれているためであるといわれているが、この細胞壁の強靱さのかなりな部分は、アズキのペクチン性多糖がトランスエリミネーションによる分解を起こしにくく、細胞壁中では大部分が熱水不溶の状態で存在することに起因していると思われる。今回の結果 (HWSP の収量 0.6 g, HWIP の収量 1.7 g) が示すように、子葉を 3.5 時間煮熟してもペクチン性多糖の大部分は熱水不溶の形で細胞壁中に残存していた。この熱水不溶のペクチン質が細胞壁を強固にし、長時間加熱してもあん粒子は細胞壁に包まれた安定な状態を維持できるのであろう。しかし、加熱が過度になると次第にあん粒子の崩壊が見られるようになる²⁵⁾。なお、裏ごし、砂糖添加後煮熟時の攪拌等の機械的操作でもあん粒子はこわれる²⁶⁾。

㊦ アズキのペクチン性多糖が 3 成分 (Ⅱ, Ⅲ および Ⅳ) からなることはアズキに共通したと思われる。しかし、分子量、糖組成 (特にキシロース以外のアラビナンやガラクトン側鎖など) は、前報¹⁾の結果を考え合わせ

ても、品種、収穫時期、貯蔵等によって変化する可能性が多分にある。

要 約

アズキ子葉のペクチン性多糖に及ぼす煮熟の影響を知るために、加熱前後の子葉および煮液からペクチン質試料 (加熱前, HXSP; 加熱後, HWIP; 煮液, HWSP) を調製し、DEAE セルロースで中性多糖 (Ⅰ) と酸性多糖画分 (Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ) に分画後、主成分のⅡとⅢを中心に分析した。

(1) ⅡとⅢのウロン酸含量は HXSP ではそれぞれ約 40% と 45% であったが、HWSP と HWIP はいずれもⅡでは約 46%, Ⅲでは約 50% であった。また、エステル化度は低く、ⅡとⅢはいずれも HXSP では約 20%, HWSP では約 10%, HWIP では 15% 前後であった。

(2) いずれの場合も、Ⅱでは分子数 10 万以上の高分子成分が主体であったが、Ⅲでは大半が分子量 1 万弱の低分子成分で占められ、特に HWIP-Ⅲで低分子区分が多かった。

(3) いずれの場合も、けん化するとⅢでは DEAE-セルロースに対する吸着力が増加したが、Ⅱではほとんど変化しなかった。

(4) HXSP と HWIP およびその画分について中性糖組成を調べたが、加熱による変化は少なかった。ⅡとⅢはいずれもキシロースとアラビノースを多量に含み、合わせると中性糖全体の約 70% に達した。キシロース:アラビノース比は、Ⅱでは約 1:1, Ⅲでは約 4.5:1 であった。ほかにかなり量のガラクトースとマンノースおよび少量のラムノースとグルコースが検出された。

(5) 加熱前と後の試料から得たⅡとⅢについて不飽和ペクチン酸 (ペクチンのトランスエリミネーションによる分解物) に対して特有なチオバルビツール酸反応を調べたが、いずれも陰性であった。

(6) アズキのペクチン性多糖は加熱に対してかなり安定であり、煮熟後も大部分は熱水不溶の状態で細胞壁中に残存することがわかった。このことは細胞壁の強靱さ、すなわちあん粒子の安定性と密接な関係を有するものと思われる。

文 献

- 1) 塩田芳之・松浦 康・畑中千蔵: 日食工誌, 29, 712 (1982).
- 2) 松浦 康: 農化, 57, 851 (1983).
- 3) 松浦 康: 農化, 58, 1111 (1984).

- 4) 松浦 康: 農化, **58**, 253 (1984).
- 5) 後藤重芳・河上敦子・高祖美紀子: 家政誌, **20**, 235 (1969).
- 6) 洲上倫子: 栄食誌, **36**, 219 (1983).
- 7) 洲上倫子: 栄食誌, **36**, 294 (1983).
- 8) 畑中千歳・小沢潤二郎: 農化, **42**, 645 (1968).
- 9) LEE, C. Y., JOHNSON, G. S., WHITE, B. and SCOCCA, J.: *Anal. Biochem.*, **43**, 640 (1971).
- 10) ALBERSHEIM, P., NEVINS, D. J., ENGLISH, P. D. and KARR, A.: *Carbohydr. Res.*, **5**, 340 (1967).
- 11) CHAMBAT, G., BARNOUD, F. and JOSELEAU, J.-P.: *Plant Physiol.*, **74**, 687 (1984).
- 12) SINNER, M. and PULS, J.: *J. Chromatogr.*, **156**, 197 (1978).
- 13) LEE, C. Y., ACREE, T. E. and BUTTS, R. M.: *Anal. Chem.*, **47**, 747 (1975).
- 14) GALAMBOS, J. T.: *Anal. Biochem.*, **19**, 119 (1967).
- 15) 岡本賢一, 畑中千歳, 小沢潤二郎: 農学研究, **50**, 61 (1964).
- 16) DUBOIS, M., GILLES, K. A., HAMILTON, J. K., ROBERS, P. A. and SMITH, F.: *Anal. Chem.*, **28**, 350 (1956).
- 17) 畑中千歳, 小沢潤二郎: 農化, **40**, 98 (1966).
- 18) 青木みか, 後藤治子: 名古屋女学院短大紀要, **5**, 15 (1958).
- 19) 渡辺篤二, 高妻洋子: 共立女子大家政学部紀要, **28**, 29 (1981).
- 20) 平田 健, 釘宮正往: 日食工誌, **32**, 35 (1985).
- 21) 畑井朝子: 調理科学, **11**, 42 (1978).
- 22) 渡辺篤二・高妻洋子・渡辺圭子: 共立女子大家政学部紀要, **28**, 41 (1981).
- 23) 小川 健・安部章蔵・釘宮正行: 日食工誌, **30**, 323 (1983).
- 24) SEFA-DEDEH, S., STANLEY, D. W. and VOISEY, P. W.: *J. Food Sci.*, **43**, 1832 (1978).
- 25) 青木みか・江里幸江・柴田瑞子: 名古屋女学院短大紀要, **9**, 38 (1963).
- 26) 塩田芳之・宮田義昭: 家政誌, **27**, 180 (1976).
(昭和60年11月1日受理)