

野菜類果実の炭水化物に関する研究

II. キュウリ果実の炭水化物

楠瀬博三・沢村正義

(農学部農産製造学研究室)

Studies on the Carbohydrates of the Fruits of Vegetable Crops

II. The Carbohydrates of the Fruits of Cucumbers

(*Cucumis sativas* L.)

Hirozo KUSUNOSE and Masayoshi SAWAMURA

Laboratory of Chemical Technology of Agricultural Products, Faculty of Agriculture

Abstract: The carbohydrates from the fruits of cucumbers were separated into five polysaccharide fractions, and the components of these fractions were tested by paper chromatography.

1) Chemical components were little different between two varieties of cucumbers used, *Shiroibo* and *Kuroibo*.

2) Free sugars in the fruits of cucumbers were glucose, galactose, and fructose.

3) The hydrolysate of the water-soluble polysaccharide fraction was composed of galactose, arabinose and xylose in the molar ratio of 10 : 15 : 3.

4) The hot water-soluble polysaccharide fraction showing $[\alpha]_D^{23} + 18.2^\circ$ (C 0.13, water) and a degree of polymerisation of 47.3 gave galactose, arabinose and galacturonic acid as its hydrolysate in the molar ratio of 53 : 11 : 4.

5) The fraction of 0.8 % ammonium oxalate-soluble polysaccharide was composed of galactose, arabinose and galacturonic acid. This fraction corresponding to pectic substances contained methoxyl groups of 11.8 %.

6) The fraction of 4 % sodium hydroxide-soluble polysaccharide was composed of glucose, galactose, galacturonic acid, arabinose and xylose in the molar ratio of 10 : 58 : 45 : 5 : 3.

緒 言

前報¹⁾においてピーマン果実の炭水化物について、各種溶媒による分別抽出を行ない、遊離糖、ペクチン質、水溶性多糖類およびアルカリ可溶性多糖類をそれぞれ調製し、それらの化学組成をペーパークロマトグラフィーによって検索した。本報ではキュウリ果実の炭水化物特に遊離糖および可溶性多糖類について研究を行ない若干の知見を得たので報告する。

実 験 方 法

I. 実験材料 キュウリ果実は昭和52年12月に高知大学農学部附属農場で収穫された白イボ(王金, 4 kg)および昭和53年6月に南国市青果市場より購入した黒イボ(サイラク, 4 kg)を実験に供した。

II. 一般化学組成²⁾ キュウリ果実を縦に半分に割り、やわらかい種子部を除去し果肉部のみを更に細切して95%アルコールに2昼夜浸漬した。その後綿布で濾過し、果肉部は十分圧搾して溶媒を除去し再び95%アルコールに浸漬して可溶性成分を抽出除去した。このように処理した果肉部を風乾した後粉碎して分析用試料とした。アミノ酸分析は試料を6N塩酸と共に沸騰下で10時間加水

分解を行なった後、常法のように処理して少量とし、日立汎用液体クロマトグラフ 034 形によって行なった。

Ⅲ. 炭水化物の検索 風乾後脱脂したキュウリ果実から遊離糖類、水溶性多糖類、シュウ酸アンモニウム可溶性多糖類およびアルカリ可溶性多糖類を調製し、それらの糖組成について検討した。なお一般化学分析の結果、白イボおよび黒イボに大きな差異が認められなかったので、白イボキュウリについてのみ以下の実験を実施した。

(1) 遊離糖類 キュウリ果実の果肉部を薄片となし、日乾して水分含量13.2%の風乾物とし、これをソックスレー抽出器により エーテルと共に16時間、70°C の湯浴上で脱脂、抽出を行なった。粉碎した脱脂試料を80%アルコールと共に 沸騰下で2時間抽出を行ない、抽出液を減圧下(50°C)で濃縮乾固した。さらにこの乾固物を95%アルコールと共に沸騰下で1時間の抽出を行ない、抽出液を前述と同様に処理して少量となしペーパークロマトグラフィーにより糖組成を検索した。

(2) 多糖類の調製

a. 水溶性多糖類 95%アルコールに浸漬して可溶性成分を除去した脱脂試料(300 g)を3 lの水に浸漬(少量のホルマリンを添加)し、室温で時々攪拌しつつ48時間抽出を行なった。抽出液は濾過して、得られた透明な濾液を60°Cの湯浴上で減圧下に300 mlに濃縮した。この濃縮液に2倍量の99%アルコールを加えて多糖類を白色沈殿となし、これを再溶解後、前記同様に処理して精製多糖類を得た(収量1.1 g)。

b. 0.5%シュウ酸アンモニウム可溶性多糖類 水による抽出残渣を0.5%シュウ酸アンモニウム溶液(2 l)と共に80°Cの湯浴上で3時間抽出を行なった(2回反復)。抽出液を濾過し得られた透明液をセルロース透析膜により流水中で48時間透析した。透析内液を約 $\frac{1}{4}$ 量まで濃縮した後、約2倍量の99%アルコール(塩酸酸性)を添加して白色の沈殿を得た。

c. 熱水可溶性多糖類 シュウ酸アンモニウム溶液抽出残渣は水で数回洗浄して付着するシュウ酸アンモニウムを除去した後、沸騰水浴中で2時間の抽出を行なった。抽出液(約3 l)を減圧下で濃縮して約300 mlとなし、それに塩酸酸性99%アルコール(1 l)を添加し、生成した多糖類の沈殿を常法のように処理して精製し、白色粉末状の多糖類を得た(収量1.8g)。

d. 4%水酸化ナトリウム可溶性多糖類 熱水抽出残渣を風乾した後、4%水酸化ナトリウム溶液(1 l)を加え、N₂ガス気流下に室温で48時間抽出する操作を2回行ない1.7 lの抽出液を得た。この抽出液を6 N酢酸で微酸性(pH 4~5)となし、セルロース膜によって流水中24時間の透析を行なった。透析内液を減圧下(50°C)で濃縮して約500 mlとなし、2倍量の99%アルコールを添加して多糖類を沈殿させた後、再沈殿法によって精製し、白色の沈殿を得た(収量3.4 g)。

Ⅳ. ペーパークロマトグラフィー 濾紙は東洋 No. 50 および No. 51A を随時使用し、一次元上昇法および下降法で適宜実施した。発色剤にはアルカリ性硝酸銀溶液、アニリン水素フタレートおよびフロログルシン試薬を必要に応じて使用した。なお、展開剤は次の組成を適宜使用した。

[A] n-ブタノール：ピリジン：水=6：4：3.

[B] n-ブタノール：酢酸：水=4：1：2.

[C] n-ブタノール：エタノール：水=4：1：5.

[D] 酢酸エチル：ピリジン：水=40：10：5.

[E] 酢酸エチル：酢酸：ギ酸：水=18：3：1：4.

Ⅴ. 構成糖の検索 遊離糖画分は減圧下(50°C)で濃縮してシロップ状とした後およびそのシロップの1部分を2%硫酸によって沸騰水浴上で2時間処理して得られた加水分解物について、それぞれペーパークロマトグラフィーによって構成糖組成を検索した。

多糖類画分はそれぞれの一定量を4%硫酸と共に沸騰下で4~6時間の加水分解を行ない、炭酸バリウムで中和、濾過後、濾液を減圧下(50°C)で濃縮し、得られたシロップ状物について糖組成を検索した。なお、ウロン酸の識別は Ehrlich の塩基性酢酸鉛反応⁴⁾により、また定量は12%塩酸と共に加熱する二酸化炭素発生法によって行なった。

Ⅵ. 熱水および4%水酸化ナトリウム可溶性多糖類について

それぞれの多糖類を再沈澱法によって精製し、超遠心法および Bio-Gel によるゲル濾過法によってほぼ均一とみなされる精製多糖類を得た。それぞれの構成糖組成、比旋光度、重合度および過ヨウ素酸消費量等を測定した。

結果および考察

本実験に使用した白イボおよび黒イボキュウリの一般化学組成およびアミノ酸組成は、Table 1 および Table 2 に示す通りである。一般化学組成において両品種に大きな差異は認められない。ケールダール法によって測定した窒素はほとんど全部が蛋白質に由来することが明らかである。ペントーサンはキュウリ果実の粉末を12%塩酸($d^{20}=1.06$)と共に蒸留して生成するフルフラール

Table 1. Chemical Components of the Fruit of *Cucumis sativas* L.

| | Shiroibo (%) | Kuroibo (%) |
|-------------------------------------|--------------|-------------|
| Crude ash | 5.72 | 6.18 |
| Crude protein | 21.8 | 17.2 |
| (True protein) | (20.3) | (16.5) |
| Crude fat | 0.25 | 0.38 |
| Crude fibre | 14.9 | 15.6 |
| (Pentosan ^{a)}) | (17.2) | (15.9) |
| Nitrogen-free extract ^{b)} | 44.9 | 46.8 |
| Moisture | 12.4 | 13.8 |

a) Furfural phloroglucide method³⁾.

b) $100 - (\text{Crude ash} + \text{Crude Protein} + \text{Crude fat} + \text{Crude fibre} + \text{Moisture})$.

Table 2. Amino Acid Composition of the Fruit of *Cucumis sativas* L.

| Amino acid | Shiroibo ^{a)} | Kuroibo ^{a)} |
|---------------|------------------------|-----------------------|
| Aspartic acid | 1.24 | 1.52 |
| Threonine | 1.14 | 1.08 |
| Serine | 1.00 | 1.81 |
| Glutamic acid | 1.09 | 2.01 |
| Proline | 1.17 | 1.12 |
| Glycine | 1.45 | 0.91 |
| Alanine | 0.95 | 1.35 |
| Valine | 1.03 | 1.10 |
| Isoleucine | 9.83 | 1.00 |
| Leucine | 1.00 | 1.03 |
| Lysine | 1.31 | 1.57 |
| Arginine | 1.05 | 1.30 |

a) Relative molar ratio

をフロログルシド⁵⁾の沈澱として定量した値であり、粗センイおよび可溶性無窒素物と重複した値となっている。

アミノ酸の種類は両種類とも全く同一で12種類が検出され、そのうち必須アミノ酸は5種類が確認された。

遊離糖として少量のガラクトース、グルコースおよびフルクトースが検出された。生キュウリ自体にはほとんど甘味がないことから、これら遊離糖の含量は微量だと推測される。なお80%アルコール抽出区分には遊離のオリゴ糖は検出されなかった。

水溶性多糖類は $[\alpha]_D^{23} + 38.3^\circ$ (C 0.1, 水) を示し、ほとんど灰分を含まず、4%硫酸による最高加水分解度はベルトラン法によりガラクトースとして87.0%であった。加水分解生成物としてガラクトース、アラビノースおよびキシロースがほぼ10:15:3のモル比で検出された。一方この画分にはガラクトン酸は検出されなかった。

0.5%シュウ酸アンモニウム溶液可溶性画分は一般にペクチン質に相当する画分である。再沈澱法による精製を試みたが、十分に再溶解せず精製は困難であった。本物質は $[\alpha]_D^{23} + 68.1^\circ$ (C 0.2, 水) を示し、加水分解生成物としてガラクトース、アラビノースおよびガラクトン酸が4:3:72のモル比で検出された。なお、本物質はメトキシル基(11.8%)を含んでいた。

溶媒添加による再沈澱法により精製した熱水可溶性多糖類は超速心分析法で均一と認められ、 $[\alpha]_D^{23} + (18.2^\circ \text{ C } 0.13, \text{ 水})$ を示した。Willstätter-Schudel 法⁶⁾による重合度は47.3を有し、

Table 3. Free Sugars of the Fruit of *Cucumis sativas* L.

| Standard sugar | R _f ^{a)} | Sample(R _f) ^{a)} | Colour ^{b)} |
|----------------|------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| Glucose | 0.28 | 0.29 | Yellow brown |
| Galactose | 0.30 | 0.31 | Yellow brown |
| Fructose | 0.35 | 0.36 | Orange brown ^{c)} |
| Arabinose | 0.38 | — | Pink brown |
| Xylose | 0.45 | — | Pink brown |
| Rhamnose | 0.55 | — | Yellow brown |

a) *n*-Butanol-Pridine-Water=6:4:3(v/v)

b) Aniline hydrogen phthalate

c) Phlorogucinol reagent

Table 4. Sugar Components of Various Polysaccharide Fractions from the Fruit of *Cucumis sativas* L.

| Fractions | Components | Molar ratio |
|---|-------------------|-------------|
| Water-soluble polysaccharide | Galactose | 10 |
| | Arabinose | 15 |
| | Xylose | 3 |
| Hot water-soluble polysaccharide | Galactose | 53 |
| | Arabinose | 11 |
| | Galacturonic acid | 4 |
| Ammonium oxalate-soluble polysaccharide | Galactose | 4 |
| | Arabinose | 3 |
| | Galacturonic acid | 72 |
| Sodium hydroxide-soluble polysaccharide | Glucose | 10 |
| | Galactose | 58 |
| | Galacturonic acid | 45 |
| | Arabinose | 5 |
| | Xylose | 3 |

4%硫酸による最高加水分解度は89.5%を示した。加水分解生成物としてガラクトース、アラビノースおよびガラクトン酸が53:11:4のモル比で検出された。また過ヨウ素酸酸化によりヘキソース残基当り0.84モルの過ヨウ素酸を消費した。

4%水酸化ナトリウム溶液可溶性多糖類は $[\alpha]_D^{22} + 20.3^\circ$ (C 0.1, 1% NaOH) を示し、4%硫酸による最高加水分解度はグルコースとして、83.2%で、加水分解生成物としてグルコース、ガラクトース、ガラクトン酸および少量のアラビノースとキシロースが10:58:45:5:3のモル比で検出された。この画分はヘミセルロースに相当する細胞壁成分に属する多糖類であり、比較的多種類の構成糖が検出されたが、超遠心分析法でほぼ均一な多糖類と認められた。Willstätter-Schudel 法による重合度は38.5であり、ヘキソース残基当り0.73モルの過ヨウ素酸を消費した。

要 約

1. キュウリ果実の一般分析においては白イボおよび黒イボに大差は認められなかった。
2. 遊離単糖類としてグルコース、ガラクトースおよびフルクトースが検出されたがオリゴ糖の存在は認められなかった。
3. 水溶性多糖類は最高加水分解度87.0%を示し、加水分解生成物としてガラクトース、アラビノースおよびキシロースが10:15:3のモル比で検出された。
4. 熱水可溶性多糖類は重合度47.3であり最高加水分解度は89.5%であった。加水分解生成物としてガラクトース、アラビノースおよびガラクトン酸が53:11:4のモル比で検出された。また、ヘキソース残基当り0.84モルの過ヨウ素酸を消費した。
5. ベクチン質に相当する画分は比較的高い正の比旋光度 $[\alpha]_D^{23} + 68.1^\circ$ を有し、加水分解生成物としてガラクトース、アラビノースおよびガラクトン酸が4:3:72のモル比で検出された。
6. アルカリ可溶性多糖類は $[\alpha]_D^{22} + 20.3^\circ$ 、重合度38.5、最高加水分解度83.2%を示し、ヘキソース残基当り0.73モルの過ヨウ素酸を消費した。加水分解生成物としてグルコース、ガラクトース、ガラクトン酸、アラビノースおよびキシロースが10:58:45:5:3のモル比で検出された。

終りにのぞみ、本研究を遂行するにあたりご懇切なご指導、ご鞭撻をいただきました高知大学名誉教授鷺淵武雄博士に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 楠瀬博三・沢村正義, 果菜類果実の炭水化物に関する研究 I. 高知大学術研, 印刷中 (1980).
- 2) 三井哲夫・満田久輝・秦 忠夫, 農芸化学実験書 (第2巻), P 515, 産業図書, 東京 (1965).
- 3) 船久保英一, 有機化合物確認法 (中巻), P 302, 養賢堂, 東京 (1954).
- 4) F. Ehrlich, Über die Chemie des Pektins, II. Mitteil. Eine typische Reaktion der D-Galakturonsäure und des Pektins. Ber., 65, 352 (1932).
- 5) K.U. Lefevre and B. Tollens, Untersuchung über die Glucuronsäure ihre quantitative Bestimmung und ihre Farbenreaktion. Ber., 40, 4513 (1907).
- 6) R. Willstätter and G. Schudel, Bestimmung von Traubenzucker mit Hypoidit, Ber., 51, 780 (1918).

(昭和55年9月3日受理)

(昭和55年10月30日発行)

