

野菜類果実の炭水化物に関する研究

I. ピーマン果実の炭水化物

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

I. The Carbohydrates of the Fruit of Sweet Pepper

(*Capsicum annuum* L.)

Hirozo KUSUNOSE and Masayoshi SAWAMURA

Laboratory of chemical Technology of Agricultural Products, Faculty of Agriculture

Abstract : Sixteen fractions of polysaccharides were prepared from the carbohydrates of the fruits of Sweet pepper (*Capsicum annuum* L.) by the solvent-extraction method. Each fraction was hydrolysed with boiling 4 % sulfuric acid for 5 hr in order to elucidate its sugar component using paper chromatography.

Free sugars found in 95 % to 50 % ethanol extracts were glucose, fructose, galactose, arabinose and rhamnose as free monosaccharides, whereas sucrose only as oligosaccharides. Glucose, arabinose and galacturonic acid were detected as components of cold water-soluble polysaccharides. 0.5 % Ammonium oxalate-soluble polysaccharides contained galactose, galacturonic acid, arabinose, glucose and rhamnose, and the polysaccharides extracted with boiling water from those residues contained glucose, galacturonic acid and arabinose. One percent sodium hydroxide-soluble polysaccharides at room temperature, as well as at 50 °C, contained glucose, galactose, mannose, galacturonic acid, xylose and rhamnose. Four percent sodium hydroxide-soluble polysaccharides at room temperature contained glucose, galactose, galacturonic acid, xylose, arabinose and rhamnose, but in the case of the extract at 50 °C mannose took place of xylose and arabinose. The polysaccharides extracted with a 4 % sodium hydroxide solution on a boiling water bath contained glucose, xylose and rhamnose, and those extracted with a 17 % sodium hydroxide solution at room temperature contained glucose, galactose, mannose, galacturonic acid, xylose and rhamnose. Finally cold 72 % sulfuric acid-soluble polysaccharides contained glucose, mannose and arabinose. Glucuronic acid was not eventually detected in any fraction.

緒 言

近年炭水化物類に関する分析技術、分別抽出法および精製法などが著しく進歩すると共に分析機器類の開発により、従来多くの時間と労力を用いた類縁構造を有する炭水化物類の分析定量が少量の試料を用いて迅速かつ正確に行なわれるようになった。著者らは植物性粘質多糖類の化学構造に関する研究を行なっているが、これに関連して野菜類に含まれる非栄養源的な多糖類の量的分布やそれらの化学構造に関して報告¹⁻⁴⁾してきた。

野菜類は「食品成分表」⁵⁾によると風乾物の大半が炭水化物であり、それらを「糖質および粗繊維」として表示している。しかしこれら炭水化物類の詳細についてはほとんど研究されていない。古く木原⁶⁻⁹⁾はニンニク、ニラおよびノビルなどの炭水化物について詳細な研究を行なっている。近年水野¹⁰⁻¹³⁾はネギ類の炭水化物について各種溶媒により分別抽出を行ない、それぞれの抽出画分について主にペーパークロマトグラフィーにより糖組成の検索を行なっているが、その他の野菜類については報告されていない。

高知県は古くから露地およびハウスによる野菜類の栽培が盛んで特にナス、トマトおよびピーマンなどは栽培面積が広く高知県経済を支える1つの大きな柱となっている。これら野菜類は主に生鮮食品として消費されているが、その大半を占める炭水化物類の組成を明らかにすることにより、その加工利用および保蔵上有益な基礎知識が得られるものと考えられる。

実 験 の 部

1. 実験材料 南国市内の生果市場より購入した生ピーマン果実(5 kg)を半切し、種子部を除去し、果肉部を更に細切して自然乾燥を行なった。この風乾物(1 kg)をソックスレー抽出器でエチルエーテルにより約16時間抽出を行ない、可溶性成分を可及的に除去し、残部を炭水化物抽出用試料とした。

2. 一般化学組成 種子部を除去したピーマン果実の化学分析の結果を Table 1 に示した。

Table 1. *Chemical composition of the fruit of Sweet pepper*

Composition	% ^{a)}
Crude ash	1.5
Crude fat	2.1
Crude protein	9.7
Total nitrogen	1.5
Pectic substances (as Ca-pectate)	18.5
Hot water-soluble substances	23.1
Pentosan ^{b)}	14.9
Crude fibre	8.2
Non-nitrogenous substances ^{c)}	78.5

a) Percent for dry matter.

b) Measurement by the furfural-phloroglucide method.

c) 100-(crude ash+crude protein+crude fat+crude fibre).

水分含量は細切した生果実(2 g)を秤量瓶に採り、約60°Cの乾燥器で20時間予備乾燥を行なった後、105°Cに昇温して2時間乾燥、30分間デシケーター中で冷却後秤量する操作を反復し恒量を求めた。

粗灰分は風乾試料(1.800 g)を600°Cの電気炉で灰化秤量して求めた。

粗脂肪はソックスレー抽出器を使用し、細切した風乾試料(4 g)を実験に供した。約17時間連続抽出を行ない、受器のエチルエーテルを除去した後、105°Cの乾燥器で1時間乾燥、デシケーター内で30分間冷却し、秤量する操作を繰り返し、最低秤量値より粗脂肪を求めた。

粗蛋白質はマイクロケールダール法により全窒素量を求め、その値に6.25を乗じて表示した。

ペクチン質は次のように処理して定量した。脱脂試料(5 g)を0.5%シュウ酸アンモニウム溶液(100ml)と共に50°Cの湯浴上で24時間加温抽出し、抽出液を東洋濾紙 No. 2で濾別し、残渣を更に熱シュウ酸アンモニウム溶液(100 ml)で数回に分けて洗浄した。濾液と洗液を合せて、それに1%塩酸酸性アルコールを加え、生成した沈殿を濾別した後、別の容器へ少量の熱湯で洗い込み、0.1 N水酸化ナトリウムで微アルカリ性として数時間放置し、完全に溶解させた。ついで塩酸で中和した後1 M塩化カルシウム溶液(100 ml)を加えて約1時間放置し更に5分間煮沸して沈殿物を得た。濾別した沈殿物を塩素イオンの反応を示さなくなるまで熱湯で洗浄し、85°Cで乾燥し、恒量を求め Ca-塩として算出した。

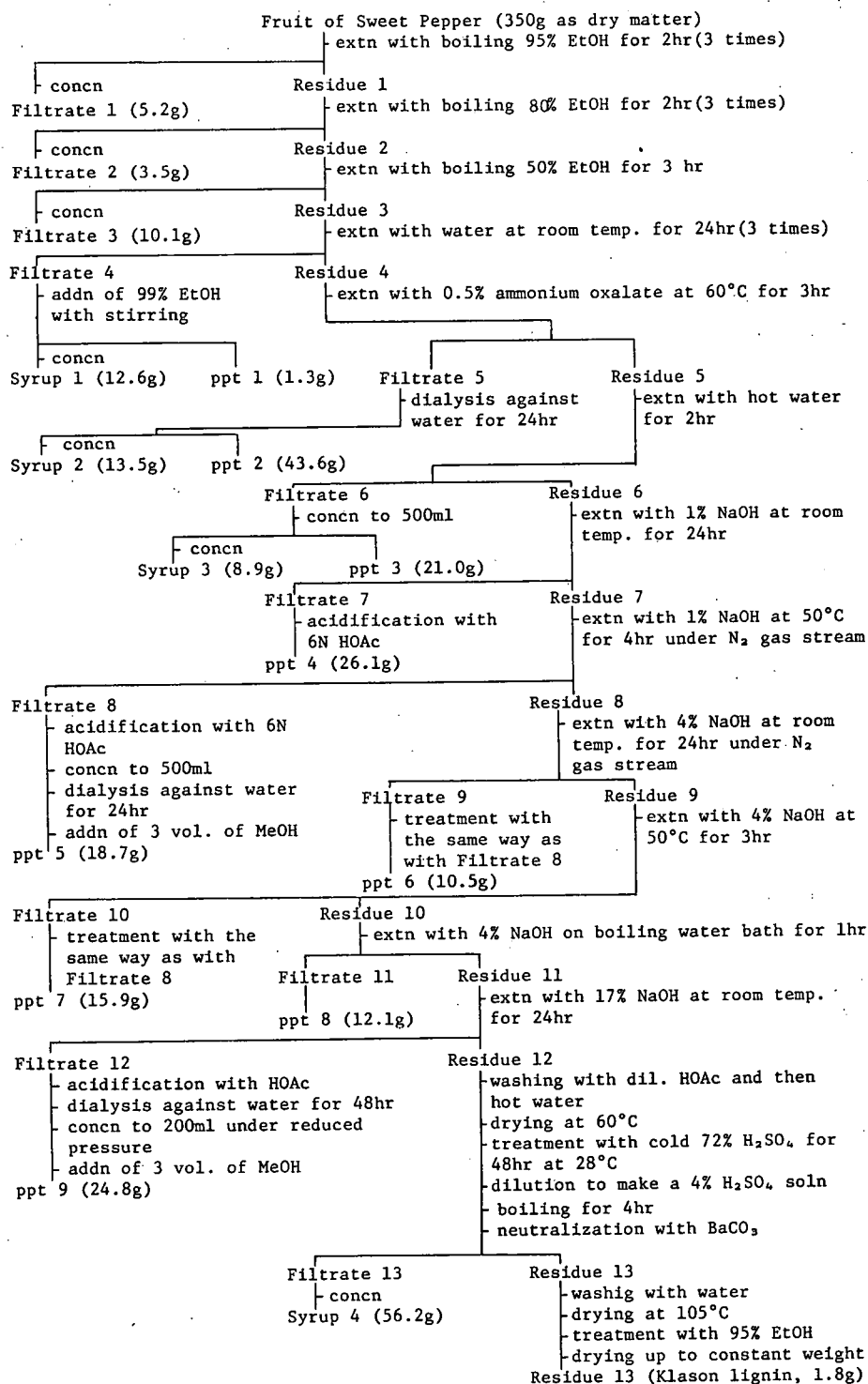


Fig. 1. Fractionation of the carbohydrates of the fruit of Sweet Pepper (*Capsicum annuum* L.).

熱水抽出物は脱脂試料 (5 g) を蒸留水 (100 ml) と共に沸騰水中で2時間抽出を行ない、ガラスフィルター (1 G 3) で濾過し、残渣を105°Cで加熱乾燥させ恒量を求め減量値をもって熱水可溶性成分とした。

ペントーザン画分は脱脂試料 (2 g) を12%塩酸 (100 ml) と共に沸騰下に加熱して蒸留を行ない、留出液にフロログルシン塩酸溶液を加え、生成するフロログルシンの沈殿を秤量し Kröber 表よりペントーザンを算出した。この画分には粗繊維の一部が含まれていると推測される。

粗繊維は脱脂試料 (2 g) を1.25%硫酸および1.25%水酸化ナトリウムで交互に処理して残った部分を105°Cで恒量とした値である。

無窒素抽出物は全体 (100) から粗灰分、粗蛋白質、粗繊維の和を差引いた値とした。

3. 炭水化物の分別抽出 生ピーマン (5 kg) から種子部を除去した果肉部を細切して日干し、水分含量12.5%の風乾物 (約350 g) をソックスレー抽出器を用いて、先ずエチルエーテルで20時間連続抽出を行ない、得られた脱脂試料を各種炭水化物の抽出試料とし、その一連の抽出操作を Fig. 1 に示した。

4. ペーパークロマトグラフィー (P C法) Fig. 1 の順序に従って調製した各画分のうち多糖類画分に相当すると推測される画分 (ppt として表示した) は4%硫酸により沸騰下で5時間加水分解を行ない常法のように処理してシロップ状となし、またシロップ状の画分はそのままの状態それぞれの糖組成をP C法により検索した。P C法は東洋 No. 50 の濾紙を使用し、展開剤および呈色剤は次のものを適宜使用した。

[A] *n*-ブタノール-酢酸-水 (4 : 1 : 5), [B] 酢酸エチル-ピリジン-水 (4 : 1 : 2), [C] *n*-ブタノール-エタノール-水 (45 : 5 : 49 : 1%NH₃), [D] 酢酸エチル-ピリジン-水 (40 : 10 : 5) を既知糖を併用して展開し構成糖成分の確認を行なった。呈色試薬として [E] アニリン水素フタレートおよび [F] アンモニア性硝酸銀を随時使用した。なお濃縮はすべて減圧下で60°C以下の湯浴中で行なった。各画分の構成糖成分を Table 2 に示し、おおよその収量を Table 3 に表示した。

Table 2. Components of the carbohydrates from the fruit of Sweet pepper

Fraction	Glu	Gal	Fru	Suc	Man	GalA	Xyl	Ara	Rham	Mal	Unknown	GlcA
95% EtOH	+		+						±			-
80% EtOH	+		+	±								-
50% EtOH	+	+		±				±			+	-
ppt 1	++					##		-				-
Syrup 1	++			±		+						-
ppt 2	±	+				##		-	±			-
Syrup 2		+				±		-	±	±		-
ppt 3	++					++		-				-
Syrup 3	+					+	+	±	+			-
ppt 4	+	+			+	++	+		+			-
ppt 5	++	+			+	+	+	-	+			-
ppt 6	+	+				+	++	-	+			-
ppt 7	++	+			++	+			+			-
ppt 8	++	±			+	±	+		+			-
ppt 9	++	+			+	+	+		+			-
Syrup 4	##				+			-				-

Spray reagents: anilin hydrogen phthalate and ammoniacal silver nitrate solutions.

Table 3. Yields of each fraction

Fraction	Yield		Solvent
	(g)	(%) ^{a)}	
Filtrate 1	5.2	1.8	95% EtOH
Filtrate 2	3.5	1.2	80% EtOH
Filtrate 3	10.1	3.5	50% EtOH
ppt 1	1.3	0.5	Cold water
Syrup 1	12.6	4.4	Cold water
ppt 2	43.6	15.3	0.5% Ammonium oxalate
Syrup 2	13.5	4.7	0.5% Ammonium oxalate
ppt 3	21.0	7.3	Hot water
Syrup 3	8.9	3.1	Hot water
ppt 4	26.1	9.1	1% NaOH (room temp.)
ppt 5	18.7	6.5	1% NaOH (50°C)
ppt 6	10.5	3.7	4% NaOH (room temp.)
ppt 7	15.9	5.6	4% NaOH (50°C)
ppt 8	12.1	4.2	Boiling 4% NaOH
ppt 9	24.8	8.7	17% NaOH (room temp.)
Syrup 4	56.2	19.7	72% H ₂ SO ₄
Residue	1.8	0.6	Insoluble

a) Percent for dry matter.

結果と考察

95%アルコール、80%アルコールおよび50%アルコール抽出画分はいずれも遊離の単糖類およびオリゴ糖が含まれることが予測されるが、単糖類としてグルコース、フルクトースおよびガラクトースが鮮明なスポットとして検出された他、スクロースよりも Rf 値の小さい未知のスポットも検出された。このスポットは併用した既知糖との Rf 値および色調（アニリン水素 フタレートによる）が一致せず確認にいたらなかった。また、スクロースおよびラムノースと推測される希薄に着色したスポットが認められた。スクロースに相当するスポットは加水分解生成物としてグルコースおよびフルクトースが検出された。

冷水抽出画分は濃縮して少量となし3倍量の95%アルコールを添加して生成する沈殿 (ppt 1) を濾別し、濾液を減圧下に濃縮してシロップ (Syrup 1) とした。ppt 1は4%硫酸で沸騰下に加水分解を行ないPC法で検した結果多量のグルコースおよびガラクトン酸が検出されると共にアラビノースも検出された。この事実からこの画分には水溶性ペクチン質が含まれているものと推察される。Syrup 1はそのままの状態ではグルコースとガラクトン酸およびスクロースに相当するスポットが検出され、加水分解することにより、これら単糖類に加えてフルクトースが検出された。このフルクトースはスクロースの加水分解生成物であることは明白である。

0.5%シュウ酸アンモニウム溶液による60°Cでの抽出画分はペクチン質に相当する画分である。この抽出画分をセルロース透析膜で24時間流水中で透析を行なった後95%アルコールを添加して得られた沈殿物 (ppt 2) は加水分解物として主にガラクトース、ガラクトン酸、アラビノースおよび少量のラムノースを生成した。また、ごく少量のグルコースに相当する淡いスポットも認められた。Syrup 2はそのままの状態ではPC法で検した結果、痕跡量のガラクトースとアラビノースが認められた。これらの遊離糖類は調製過程において生成したものと推測されるが、この画分は透析を

行なっているので、この他にも遊離の糖類が存在したかもしれないが追究は行なわなかった。

熱水抽出液に95%アルコールを添加して生成した沈殿 (ppt 3) は加水分解生成物としてグルコース、アラビノースおよびガラクトロン酸が検出された。このガラクトロン酸は混在するペクチン質に由来するものと推測される。Syrup 3 を直接 P C 法で検した結果少量のグルコースが認められたが加水分解生成物としてはガラクトロン酸、キシロースおよびラムノースが検出され、他に少量のアラビノースが認められた。これらの事実から Syrup 3 にはアルコール添加によって沈殿とならない重合度の小さい糖類が含まれるものと推測される。

1%水酸化ナトリウム抽出液から得られた沈殿 (ppt 4) は4%硫酸による加水分解生成物としてグルコース、ガラクトース、マンノース、ガラクトロン酸、キシロースおよびラムノースが検出された。この画分には植物細胞壁を構成する多糖類が溶出したものと考えられる。

1%水酸化ナトリウムによる50°Cにおける抽出画分 (ppt 5) は室温抽出物と同様に多種類の構成糖類が検出され、複雑な構造を有する多糖画分と考えられる。

4%水酸化ナトリウムによる室温での抽出画分はヘミセルロースに相当し、加水分解生成物として多量のキシロースの他にグルコース、ガラクトース、ガラクトロン酸、アラビノースおよびラムノースが検出された。

50°Cにおける4%水酸化ナトリウム抽出画分は加水分解生成物として比較的多量のグルコースの他、ガラクトース、ガラクトロン酸およびラムノースが検出され、室温での抽出画分と主要成分において類似しているがキシロースを含まず比較的多量のマンノースを含む点が異なっている。

97°Cにおける4%水酸化ナトリウム抽出画分は加水分解生成物としてグルコース、マンノース、キシロースおよびラムノースが検出され、その他少量のガラクトースとガラクトロン酸のスポットが認められた。以上3画分はいずれも同濃度の水酸化ナトリウム可溶性画分であり、本質的には類似の多糖類と推測されるが、多少構成糖成分の異なる画分であった。希アルカリ溶液可溶性画分はいずれも細胞壁構成成分としてのヘミセルロース画分に相当する多糖類でありセルロース、ヘミセルロースおよびペクチン質が種々な割合で含まれており、単一画分として明確に分別抽出することは困難であり、各画分に主要成分と少量成分が含まれるのはやむをえなかった。

17%水酸化ナトリウム抽出画分からは多量のグルコースの他にガラクトース、マンノース、ガラクトロン酸、キシロースおよびラムノースが検出され、前述の希アルカリ溶液抽出画分と大差ないことが認められた。

17%水酸化ナトリウム不溶性残渣は α -セルロースに相当する画分である。この画分を十分水洗して水酸化ナトリウムを除去し、風乾後72%硫酸による処理を行なった。一定時間後に4%硫酸に希釈して加水分解を行なった結果、多量のグルコースの他、マンノースおよびアラビノースが検出され、この画分も純粋のセルロースのみではなくヘミセルロース画分も含まれることが推察される。

要 約

以上の結果を要約すると次のごとくである。

1. 遊離単糖類としてグルコース、フルクトースおよび少量のラムノースが検出され、オリゴ糖として少量のスクロースのみが確認された。
2. 水溶性多糖類 (ppt 1) および熱水可溶性多糖類 (ppt 3) は加水分解生成物として、いずれの画分もグルコース、ガラクトロン酸およびアラビノースが検出された。
3. 水抽出液に95%アルコールを添加して生成した沈殿 (ppt 1) を濾別した濾液 (Syrup 1)

からはガラクトース, ガラクツロン酸および少量のスクロースが検出された。熱水抽出液から同様にして調製した Syrup 3 からはグルコース, ガラクツロン酸, キシロース, ラムノースおよび少量のアラビノースが検出された。

4. 0.5% シュウ酸アンモニウム可溶性多糖類は加水分解生成物として多量のガラクトツロン酸の他にガラクトース, アラビノースおよび少量のグルコースとラムノースが検出された。

5. 0.5% シュウ酸アンモニウム可溶性多糖類を濾別した濾液 (Syrup 2) はガラクトース, アラビノースの他に少量のガラクトツロン酸およびラムノースが検出された。また, この画分にはマルトースに類似した Rf 値を有する 1 個のスポットが認められた。

6. 1% 水酸化ナトリウム可溶性多糖類は多量のガラクトツロン酸, グルコース, ガラクトース, マンノース, キシロースおよびラムノースより構成されることを知った。

7. 熱 1% 水酸化ナトリウム可溶性多糖類は多量のグルコースの他にガラクトース, マンノース, ガラクツロン酸, キシロース, アラビノースおよびラムノースよりなることが認められた。

8. 4% 水酸化ナトリウム可溶性多糖類は加水分解生成物として比較的少量のキシロース, グルコース, ガラクトース, ガラクツロン酸, アラビノースおよびラムノースが検出された。

9. 50°C における 4% 水酸化ナトリウム可溶性多糖類は加水分解により多量のグルコースとマンノースの他にガラクトース, ガラクツロン酸およびラムノースを生成した。また同濃度のアルカリ溶液による沸騰水中での抽出多糖類は加水分解生成物として多量のグルコースの他にマンノース, キシロースおよびラムノースが検出され, さらに痕跡量のガラクトースとガラクトツロン酸も認められた。

10. 17% 水酸化ナトリウム可溶性多糖類は加水分解生成物として多量のグルコースの他にガラクトース, マンノース, ガラクツロン酸, キシロースおよびラムノースが検出された。

11. 72% 硫酸処理画分は加水分解生成物として多量のグルコースの他にマンノースおよびアラビノースが検出された。なお, 72% 硫酸処理残渣として 0.6% の Klason lignin が得られた。

文 献

- 楠瀬博三・林隆久・佐藤敬子・鴛淵武雄, 市販モヤシの炭水化物に関する研究, 高知大学術研, 27, 69 (1978).
- 楠瀬博三・沢村正義, ケツルアズキ種子の炭水化物に関する研究. I. 子葉部の遊離糖および多糖類について, 高知大学術研, 28, 1 (1979).
- 楠瀬博三・沢村正義, ケツルアズキ種子の炭水化物に関する研究. II. アラビノガラクトンの化学構造, 高知大学術研, 28, 23 (1979).
- Kusunose, H. and Sawamura, M., Studies on the Carbohydrates of Mushroom (*Psalliosa campestris* Linn. Fr.), Agric. Biol. Chem., 印刷中 (1980).
- 科学技術庁資源調査会 (編), 最新日本食品成分表 (351版), P. 68, 医歯薬出版株式会社, 東京 (1979).
- 木原芳次郎, 葱類麟茎の炭水化合物の研究 (第四報), scorodose 分解酵素, 農化誌, 11, 29 (1937).
- 木原芳次郎, 葱類麟茎の炭水化合物の研究 (第五報), ニラの炭水化合物について, 附, 玉葱の炭水化合物に就て, 農化誌, 11, 548 (1937).
- 木原芳次郎, 葱類麟茎の炭水化合物の研究 (第六報), scorodose の理化学的性質に就て, 農化誌, 11, 552 (1937).
- 木原芳次郎, 葱類麟茎の炭水化合物の研究 (第八報), scorodose の分布に就て, 農化誌, 13, 363 (1939).
- 水野 卓・金兵忠雄, ねぎ類の炭水化物に関する研究 (第 1 報), ネギの炭水化物の種類, 農化誌, 29, 665 (1955).
- 水野 卓・金兵忠雄, ねぎ類の炭水化物に関する研究 (第 2 報), ネギの粘質物について (その 1), 農化誌, 31, 200 (1957).
- 水野 卓・金兵忠雄・原田健次, ねぎ類の炭水化物に関する研究 (第 3 報), ニンニクの炭水化物組成, 農化誌, 31, 572 (1957).

- 13) 水野 卓・北西晃久・金兵忠雄, ねぎ類の炭水化物に関する研究(第4報), タマネギの遊離糖類及び多糖類, 農化誌, 33, 1018 (1959).

(昭和55年7月28日受理)

(昭和55年10月30日発行)