

愛玉子多糖ゲルの分子量分布とゲル硬度

河 邊 誠一郎・水 口 憲 和*・河 邊 要太郎**・宇佐美 昭 次***

岡山理科大学 理学部 基礎理学科

*愛媛県中学校

**岡山商科大学

***早稲田大学 理工学部 応用化学科

(1989年9月30日受理)

緒言

台湾特産植物アイギョクシ (*Ficus.pumila L.var awkeotsang Makino*)はオオイタビの近縁種で、一名カンテンイタビとも呼ばれる^{1)・2)}。その果序は大きく長さ6から8センチで、中の果実を乾燥させたものが愛玉子(アイギョクシ)と呼ばれる。これを水に入れてもむだけで寒天状となり砂糖、レモン汁等を加え清涼食品とされる。他にこのような性質を有する植物は、東南アジアにおけるチンチャウ^{3)・4)}が知られるのみである。これらのゲル化植物は、非常に特異な性質を示すにもかかわらず1930年代に三宅ら^{5)~9)}、1966年にOdaら¹⁰⁾による報告以外詳細な報告はほとんどない。

これまで我々はこのアイギョクシゲルの性質を種々検討し、ガラクトロン酸を主成分とし、若干のガラクトース、マンノースを含むペクチン様多糖物質で、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} などのアルカリ土類金属をはじめとする多くの2価金属を取り込み、より強固な寒天状ゲルを形成することを明らかにした。そして、この性質を利用してパパイン酵素の包括固定にも成功^{11)・12)}している。またその性状は、植物ゲル化多糖として知られるペクチンやアルギン酸と似てはいるもののアイギョクシのゲル化に関しては、濃度、pH、微量金属や含有酵素、温度、時間など多くの物理的、化学的要因が複雑に関与し合っていることが考えられる。今回我々はそれらの要因について検討し、分子量および、ゲル強度に関する知見を得たのでここに報告する。

実験方法

供試材料

台湾より取り寄せたアイギョクシ (*Ficus.awkeotsang Makino*) 乾燥果実より瘦果(種子: 1×3mm)をかき取り均一とした内容物を使用した。

抽出

アイギョクシ試料10gに蒸留水100mlを加え一定の温度および時間、均一に攪拌した後、

ナイロン濾布で手早く絞り取る。得られたゾルの一定量を容器に分取し測定に供した。

分子量測定

標品として市販のデキストラン（東京化成社製，平均分子量4万，7万，15万，50万，200万（SIGMA社製））を用いアイギョクシゲルと比較した。溶出液には，多糖ゲル，特にアイギョクシゲルを十分溶解しうる0.1Mシュウ酸アンモニウム溶液を用いた。分子量の測定にはゲル濾過法により行った。担体として，トヨパールHW-65スーパーカラム（20×400mm）を用い，40ml/hの速度で溶出し，2.5mlずつ分画し，各分画の多糖物質を定量した。溶出した各分画の多糖物質はアンスロン硫酸法¹³⁾により620nmで比色定量した。

ゲル強度の測定

一定条件下で抽出したアイギョクシゲルを，50ml容のサンプル管に30ml，気泡が入らぬ様注入し，4℃，5時間放置しゲル化させたものを用いた。各種ゲルの強度は，カードメーター（池本理化工業KK）を用い，その破断力を測定した。

ペクチン質の調整とメトキシルの定量

アイギョクシ抽出ゾルよりエタノールにより2度ゲル化精製し，エーテル洗浄後35℃で2日間乾燥させペクチン質を得た。これを用い，小沢ら^{14), 15)}の迅速測定法によるクロモトロップ酸法に従って測定した。即ち試料1%水溶液をケン化し，生じたメトキシ基をクロモトロップ酸で発色，570nmで比色測定した。

結果および考察

ゲル濾過カラム溶出画分の分子量推定

分子量分布既知のDextran；4万，7万，15万，50万，およびBlue Dextran 200万の多糖標準物質とアイギョクシ試料を各々Toyoparl HW-65 super（20×400mm）カラムにかけ，各Dextranの分子量分布のデータから分子量の対数值と分画番号（溶出量）とをしらべた。

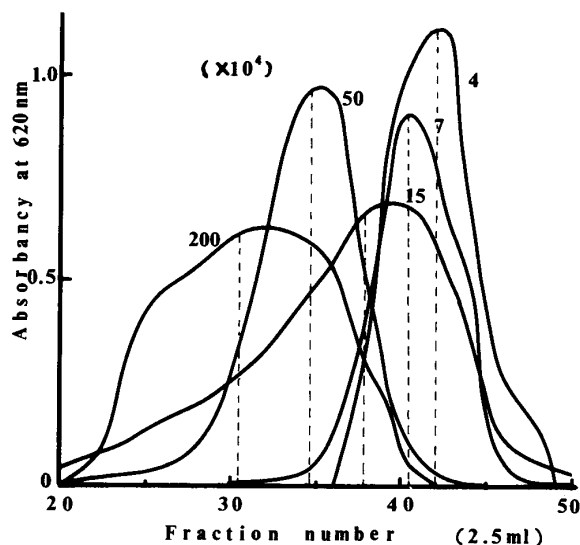


Fig.1. Column chromatography on Toyoparl HW-65 super of each standard dextran. 0.25% standard dextran(average molecular weight: 4×10^4 , 7×10^4 , 15×10^4 , 50×10^4 , 200×10^4) solutions(5ml) were placed on a column(2.0×40cm) of Toyoparl HW-65 super and eluted with 0.1M oxalic acid-ammonium oxalate at a flow rate of 40ml/h.

1). 各種標準デキストランの溶出曲線はFig.1に示すとおりである。図より各分子量の分布中心となる分画番号は4万：42.0番，7万：40.4番，15万：37.6番，50万：34.4番，200万：30.4番となる。これらの値を片対数表に記すと，Fig.2の通り直線上に乗る標準曲線が得られた。

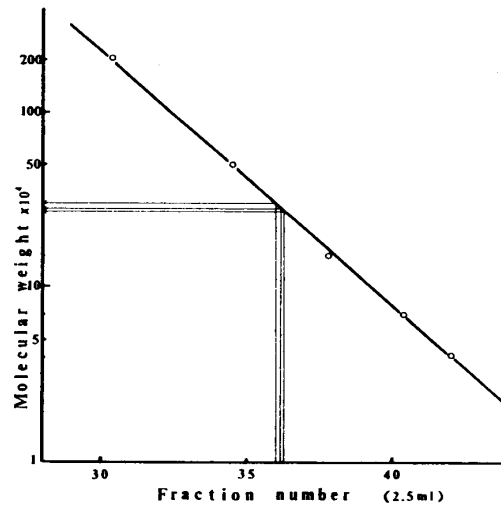


Fig.2. Estimation of molecular weight of Aigyokushi polysaccharide fractionated on Toyopearl HW-65 super.

2). アイギョクシ溶液の溶出曲線と分子量分布を同様にして求め，Fig.3に示すような溶出曲線が得られた。各々の曲線の平均分布値は36.0, 36.2, 36.3を示した。

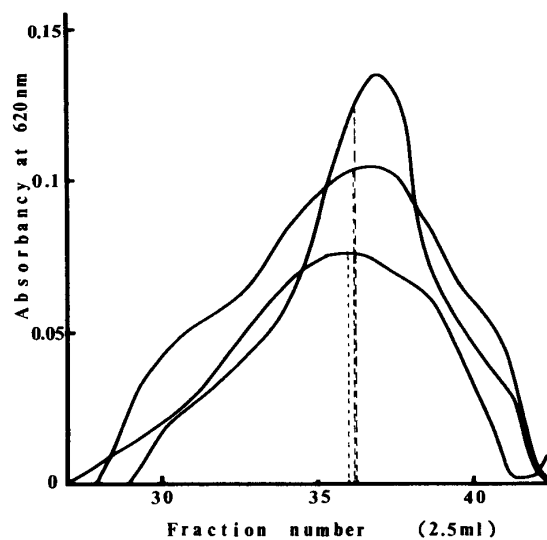


Fig.3. Colum chromatography on Toyopearl HW-65 super of Aigyokushi polysaccharide.

この値をFig 2 の片対数表に重ねるとアイギョクシの平均分子量は30万，28万，27万とな

り、これより平均分子量は約28.3万と推定された。また分布曲線より約4万～250万の分子量集合体であることも推測された。

ゲル強度

アイギョクシ多糖はそのゲル化機構に様々な要因が微妙に関与していることがこれまでの様々な実験結果^{11)・12)}から推測されている。特に抽出時の温度がゲル化に著しい影響を示すことから、今回その硬度と抽出量について検討した。アイギョクシ種子10gに対し、一定温度(10℃～100℃)の蒸留水100mlを加え一定温度に保ったまま正確に15分間均等攪拌した後ナイロン濾布で手早く濾過し抽出物(ゾル)を得た。この各30mlを50ml容サンプル管に注入し、4℃、5時間放置し、ゲル化した試料をカードメーターで硬度測定した。ゲルの強度をその破断力として次の式より求めた。

$$\text{破断力} = F / S \times 980 \text{ dyn/cm}^2 = F / S \text{ g/cm}^2$$

S: 感圧軸の面積(直径5mm使用), F: 破断時の目盛りの読み。

その結果をFig.4に示す。

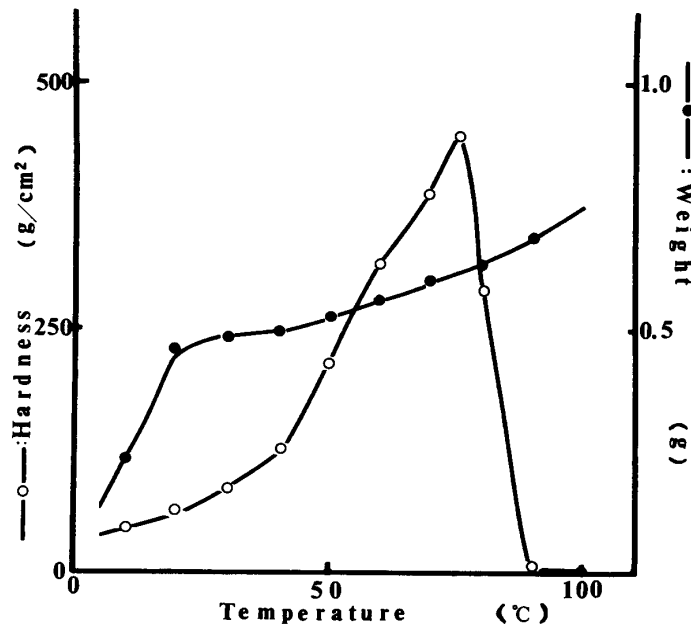


Fig.4. Effect of extraction water temperature on gel hardness and extracted substance weight.

また各抽出温度でのアイギョクシ種子10g(100ml換算)当りの抽出物の乾燥重量も併せて示した。この結果より破断力は40℃近辺より急上昇を始め75℃でピークに達している。しかしそれ以上の温度では急激に減少し90℃以上ではほとんどゲルの性状を成さない程になってしまった。一方通常は溶出物量に比例してゲルの硬度が増大する傾向を示すものである。図より抽出物量は抽出温度の上昇、特に20℃近辺より順調に増加し、この傾向は90℃に至っても同様に伸び続けている。(液量、抽出回数を増やし完全に抽出した場合、種子

10gよりほぼ1gの抽出物が得られることがわかっている¹²⁾。) これらの結果より抽出温度の上昇によるゲル硬度の急上昇, 急降下は必ずしもゲル濃度と比例せず他に何らかの要因が介在していることが推測された。

これまでペクチンのゲル化に関しては, ペクチン質の組成に関係していることが示唆^{14), 16), 17)}されており, 低メトキシルペクチンの割合が高い程ゲル化しやすい¹⁷⁾ことが知られている。そしてこの低メトキシルペクチンはペクチンエステラーゼ (PE) の作用によってペクチン質から生じ¹⁴⁾ PE活性の強弱がペクチン質量の多少と共に強く影響を及ぼしていると考えられている。しかし直接的な証明は, アイギョクシゲル化ではもちろん他のペクチン質ゲルについてもその報告は少ない。

アイギョクシゲル中のメトキシル基

各抽出温度にて抽出したゾル物質を大量のエチルアルコール中で2度ゲル化させることにより精製ペクチン質を得た。これをエーテルで洗浄後35℃で2日間乾燥させた。1%の各試料溶液を用い迅速クロマトロップ酸法^{14), 15)}にてペクチン質中に含まれるメトキシル基量を測定した。その結果をFig.5に示す。

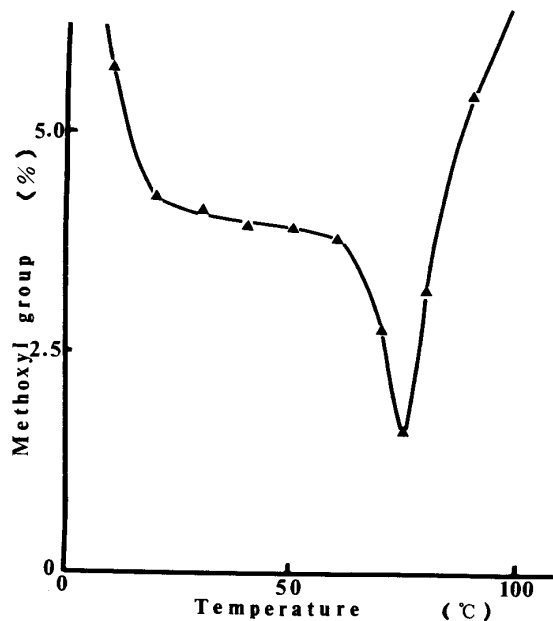


Fig.5. Effect of extraction water temperature on methoxyl group content.

各温度での抽出ペクチン質中にはゲル化主要因と考えられるメトキシル基含量の変動が見られた。10℃近辺でその含有量は最も高く20℃近辺で急な減少が見られた。その後60℃付近までゆるやかな減少を示すものの60℃より75℃近辺では, 急激な減少を示した。

しかしそれ以上の抽出温度に於ては逆に急上昇した。この曲線はFig. 4のゲル硬度のグラフを丁度上下をひっくり返した傾向と一致しており, 更に変換点が75℃前後に関しても

同じとなっている。またこれらのグラフは酵素一般の熱耐性および最適反応温度の傾向と一致していることから、アイギョクシのゲル化は主にPE酵素による低メトキシル化の働きに負う所が大きいことが推測された。

要 約

台湾特産植物、アイギョクシ (*F. awkeotsang* Makino) 種子を用いてその多糖物質のゲル特性について検討し、次の結果を得た。

1). アイギョクシゲル多糖物質の平均分子量は283,000程度である。ミカンペクチンの分子量(15万~30万程度)より若干高い。

2). ゲル強度は抽出時の溶液温度により異なる。温度上昇に伴ってゲル強度は上昇するが75℃をピークに急激に低下し100℃近辺ではゲル形成がほとんど起こらない。

3). 抽出量は温度と共に徐々に増加し、その傾向は75℃を過ぎても変わらなかった。

4). ペクチン質物質のゲル形成因子の1つと考えられる組成中のメトキシル基の含量と抽出温度との関係は強く、75℃まで減少を続けた。特に60℃から75℃間の減少傾向は著しく、その後の急反発(上昇)の傾向と共にゲル強度と丁度逆の相関を示した。

5). アイギョクシのゲル化にはポリガラクトナーゼのような酵素の関与が大きいものと推察された。

本研究は早稲田大学理工学研究所および本学応用化学科河邊研との協同にて行なったものである。本研究をまとめるに当り分析に協力いただいた岡山理科大学平野憲司君(応化)、仲井彰君(基礎理)、石松きよみさん(基礎理)、坂下みどりさん(基礎理)に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 寺崎留吉：日本植物図譜，p 126 (平凡社) (1977)。
- 2) 朝日新聞社編：週刊朝日百科世界の植物，**80**，1887(1977)。
- 3) 馬場徹：化学と生物，**18**(11)，768(1980)。
- 4) Corner and Watanabe：Illustrated Guid to Toropical Plants, 138(Hirokawa)。
- 5) 三宅捷，大野成雄：熱帯農学会誌，**2**，1 (1930)。
- 6) 三宅捷，大野成雄：熱帯農学会誌，**2**，317(1930)。
- 7) 三宅捷，大野成雄：熱帯農学会誌，**4**，295(1932)。
- 8) 三宅捷，大野成雄：熱帯農学会誌，**5**，270(1933)。
- 9) 三宅捷，上吹越勇：熱帯農学会誌，**6**，764(1934)。
- 10) Oda and Tanaka：Agr. Biol. Chem., **30**，406(1966)。
- 11) 河邊誠一郎，宇佐美昭次：日本醸酵工業学会大会要旨
- 12) 河邊誠一郎，河邊要太郎，宇佐美昭次：岡山理科大学紀要，**20**，43(1985)。
- 13) Koehler, L. H.：Anal. Chem., **24**，1516(1952)。
- 14) 畑中千歳，小澤潤二郎：日本農芸化学会誌，**40**，421(1966)。

- 15) F. D. Snell, C. T. Snell : Colorimetric Methods of Analysis, **3**, George S. Ferguson : Co., 41(1957).
- 16) 小澤潤二郎：ペクチン質の代謝（岡山大学農業生物研究所編）.
- 17) Rouse, A. H. : Proc. Fla. State Hort. Soc., **62**, 170(1949).

Molecular Weight Distribution and Hardness of Polysaccharide Gel from Aigyokushi (*Ficus pumila L.var.awkeotsang Corner*) Seed.

Seiichiro KAWABE*, Norikazu MINAKUCHI*, Yohotaro KAWABE**
and Shoji USAMI***

**Department of Fundamental Natural Science, Okayama
University of Science, 1-1 Ridaicho, Okayama 700 Japan*

***Department of Applied Chemistry, Okayama University of
Science, 1-1 Ridaicho, Okayama 700 Japan*

****Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and
Engineering, Waseda University, Okubo, Shinjuku-ku Tokyo
160 Japan*

(Received September 30, 1989)

Gelation material of polysaccharide was prepared from the Aigyokushi (*Ficus pumila L.var.aukeotsang Corner*) seeds.

It exhibited the unusual properties.

The molecular weight distribution of the gel was measured by using Toyopeal HW-65 super gel filtration.

The average of molecular weight of the gel was shown approximately 283,000.

Hardness of the gel was different from the temperature of the extraction water. It was found to increase with increase of the water's temperature until 75 °C.

On the other hand, the methoxyl group content of the each dried pectic substances decreased in the same range. It was shown a definite reverse tendency.

The gelation of Aigyokushi polysaccharide was considered to be influenced by enzyme.