

## 加熱によるダイコンの軟化およびペクチンの分解 に関する速度論的解析

岡崎 尚\*・前重静彦\*\*・鈴木寛一\*\*\*

### Kinetic Studies on Softening of Japanese Radish and $\beta$ -Elimination of Citrus Pectin during Thermal Processes

Takashi OKAZAKI\*, Shizuhiko MAESHIGE\*\* and Kanichi SUZUKI\*\*\*

\* *Hiroshima Prefectural Food Technological Research Center, 12-70,  
Hijiyamahonmachi, Minami-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima 732*

\*\*\* *Department of Applied Biological Science, Hiroshima University,  
1-4-4, Kagamiyama, Higashihiroshima-shi Hiroshima 739*

In order to clarify thermal softening mechanism of vegetables, the softening rate of vegetable during a thermal process was investigated, comparing with the kinetics for  $\beta$ -elimination of pectin. A Japanese radish and a citrus pectin were used as samples. The cylindrical samples (7 mm $\phi$   $\times$  30 mm in length) were cooked in water in a temperature range from 90°C to 110°C using a pressure-vessel. The softening behavior obeyed a first order equation. The softening rate constants and the activation energy were  $0.17 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \sim 2.30 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  and  $146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  from 90°C to 110°C, respectively. The pectin solution (0.5% in M/10 phosphate buffer, pH 6.5), which was sealed in a glass tube, was heated in the same temperature range as the Japanese radish. The  $\beta$ -elimination rate of the pectin was also analyzed by using a first order equation. The rate constants of  $\beta$ -elimination and the activation energy were  $0.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \sim 3.73 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and  $143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectively. Though the rate constants for softening of Japanese radish were approximately 10 times larger than those for  $\beta$ -elimination of the pectin, both activation energies were almost the same values. This result suggests that the softening mechanism of Japanese radish might be closely related with the  $\beta$ -elimination of the pectic substance in the radish. (Received Apr. 14, 1997; Accepted Jun. 11, 1997)

野菜類の加熱による軟化現象は、調理学的な観点からも、食品工業の立場からも、重要な現象であり、多くの報告<sup>1)~4)</sup>がある。しかしながら、加熱による野菜類の軟化を野菜の組織および組織内の成分との関係で、明確にした報告は比較的少ない。

淵上<sup>3)4)</sup>は、加熱によって野菜類が軟化するの、野菜中のペクチン質がトランスエリミネーションによって分解し、煮汁中に溶出することによって細胞間の結合力が失われることが主な原因であるとした。一方、ペクチン

ン溶液を用いたモデル実験では、ペクチン質は pH 5 以上で加熱処理をするときトランスエリミネーションによって分解する<sup>5)~7)</sup>ことが示されており、この現象と加熱による野菜類の軟化現象との関連性が示されている。しかしながら、野菜類の軟化とペクチン質の分解を関連させた報告<sup>4)</sup>は少ない。

そこで、本研究では、加熱によるダイコンの軟化現象を速度論的に検討し、トランスエリミネーションによるペクチンの分解速度との関連から、ダイコンの軟化現象

\* 広島県立食品工業技術センター (〒732 広島市南区比治山本町 12-70)

\*\* 元広島県立食品工業技術センター

\*\*\* 広島大学生物生産学部 (〒739 東広島市西条町鏡山 1 丁目 4-4)

を考察した。

## 実験方法

### 1. 実験材料

#### (1) ダイコン

ダイコンは、広島県内で収穫された平均重量 950 g/本、長さ 370 mm のものを用いた。中央付近を厚さ 30 mm の輪切りにし、中心部を除く柔組織をコルクボーラーで円柱状 (直径 7 mm, 長さ 30 mm) にくり抜き、この試料を加熱処理に用いた。各処理温度における測定は、1本のダイコンから得た約 20 個の試料で行い、各処理温度について 2, 3 回測定を繰り返した。

#### (2) ペクチン

実験に用いたペクチンは、柑橘由来のペクチン (関東化学(株)製) を次のように精製して用いた。ペクチンを蒸留水で溶かして 1% ペクチン溶液を調製し、等量のエタノールを加えた。生じたペクチンの沈殿を徐々にエタノール濃度を高めながら洗浄を繰り返し、最後に 100% エタノールで洗浄後ジエチルエーテルで洗浄して室温で風乾した。この精製ペクチンを M/10 リン酸緩衝液 (pH 6.5) に溶かして 0.5% (w/v) ペクチン溶液を調製した。この溶液を加熱処理に用いた。

#### 2. 試料の加熱

ダイコンの加熱処理を行う場合には、まず円柱状に整形した試料を加熱チューブ<sup>10)</sup> (内径 8 mm, 外径 12 mm, 長さ 180 mm) に挿入し、蒸留水および水の膨脹圧を防ぐために若干の空気を入れて密封した。ペクチン溶液の加熱処理を行う場合には、0.5% ペクチン溶液 2 ml を一方を封じたガラス管 (内径 5 mm, 外径 7 mm, 長さ 100 mm) に注入して溶封した。次いで、ダイコンを入れた加熱チューブまたはペクチン溶液を封入したガラス管を 25°C の恒温槽に 5 分間保った後、90°C~110°C±0.1°C の加熱槽 (太陽科学工業(株)製, T-100) に浸漬した。加熱チューブの浸漬によって加熱槽の温度は約 0.5°C 低下したが、約 30 秒後に回復した。加熱処理後、25°C の水槽で 5 分間冷却した。なお、加熱槽の熱媒体には 6 L の水溶性オイル ((株)キング製作所製) を使用した。

#### 3. 測定

##### (1) ダイコンの硬さ

加熱処理した円柱状の試料を長さ 5 mm に切断し、レオメータ (不動工業(株), NRM-2010 J-CW) の試料台に置き、平板状プランジャー (20 mmφ) で切断面側から速度 120 mm/min で押しつぶしたときの最大破断応力 (N) を硬さとし、4 回測定して得た値の平均値で示し

た。

##### (2) 4, 5-不飽和ガラクトロン

ペクチンは中性またはアルカリ性の水溶液中で加熱すると、トランスエリミネーション ( $\beta$ -脱離と略す) を起こして低分子化し、4, 5-不飽和ガラクトロン酸を生じる<sup>9)</sup>。この不飽和ガラクトロン酸を岡本らの方法<sup>11)</sup> に従って、チオバルビツール酸反応によって測定した。すなわち、加熱処理したペクチン溶液 0.4 ml に 0.5 ml の 0.025 N 過ヨウ素酸ナトリウム (0.125 N 硫酸溶液) を加えて 80°C で 15 分間加熱した。さらに、1 ml の 2% 亜ヒ酸ナトリウム (0.5 N 塩酸溶液) を加えて 2 分後に 4 ml の 0.3% チオバルビツール酸溶液を加え、100°C で 10 分間加熱した。水冷後、1 cm セル中で 548 nm の吸光度を測定した。

##### (3) エステル化度

柑橘ペクチンのガラクトロン酸の定量は、カルバゾール硫酸法<sup>9)</sup>で行った。ペクチンに結合しているメタノールの定量は、塩田<sup>9)</sup>らの方法を次のように変更して行った。すなわち、約 0.1% のペクチン溶液 0.8 ml を小型試験管 (スクリュウキャップ付) にとり、内部標準として 1 000 ppm の n-プロパノールを含む 0.25 N の水酸化ナトリウム 0.2 ml を加えて室温で約 30 分間けん化した。経時後、0.2 M 硫酸銅を含む 0.25 N の硫酸 0.2 ml を加えて混合し、遠心分離後上澄の 0.4  $\mu$ l をガスクロマトグラフ (島津 GC-5 A, FID) に注入してメタノールを定量した。ガスクロマトグラフィーは、3×1 000 mm のガラスカラムに Porapak QS (80~100 mesh) を充填し、カラム温度 115°C, 試料導入部温度 135°C で行った。キャリアガスには、窒素ガスを用い、流量 60 ml/min とした。エステル化度はウロン酸含量に対するメタノールのモル比 (%) で算出した。

##### (4) 試料の温度

ダイコンを試料とした場合、加熱チューブ内の試料の中心部に位置するようにシース熱電対 (1.5 mmφ, CA) を挿入し、デジタルデータレコーダ (三洋電機(株), DDR) で 2 秒毎に温度変化を記録した。ペクチン溶液の場合、シース熱電対 (0.5 mmφ, CA) をガラス管の中心部に固定し、試料溶液の温度を 2 秒毎に測定した。なお、加熱チューブまたはガラス管から出ているシース熱電対の保護管部分は、直径 6 mm のシリコンチューブで覆って外からの熱伝導を防止した。

##### 4. 修正加熱時間の計算

試料の測定加熱時間は、一定の加熱温度で処理した時間に加えて昇温時間を含むため、みかけの加熱時間とな

る。したがって、等温過程を仮定した速度論的な解析を行うためには、非等温の加熱期間に進行したダイコンの軟化またはペクチンの分解が、一定の処理温度で進行したとみなした相当時間を用いて加熱時間を修正する必要がある。加熱によるダイコンの軟化およびペクチンの分解が一次の速度式に従うものと仮定するとき、加熱時間の修正は、前報<sup>12)</sup>で示した方法で計算することができる。本研究では、測定加熱時間の代わりに、この修正加熱時間を用いた。

なお、ダイコンの場合には90℃以上で、ペクチン溶液の場合には100℃以上の加熱処理において修正加熱時間を用いた。その加熱温度未満では、みかけの加熱時間と修正加熱時間との差はわずかな値であった。

実験結果および考察

1. 加熱によるダイコンの硬さの変化

代表的なダイコンの硬さの変化を90℃~110℃の範囲で Fig. 1 に示した。各温度で処理した場合、いずれの温度下でも加熱初期に未加熱のものよりも約20%ほど硬さが増大したのち、硬さが減少した。硬さの減少度合いは、処理温度が高くなるほど大きくなった。

加熱初期にダイコンなどの野菜類が一旦硬くなる現象は、これまでも報告<sup>2) 10) 16)</sup>されているが、本結果でも同様の現象が認められた。特に、100℃以上の高温域の加熱処理においても硬くなっていた。

加熱によるダイコンの硬さの減少過程を“軟化”とし、軟化率  $X_d$  (-) を式(1)で表した。

$$X_d = (H_0 - H) / (H_0 - H_e) \tag{1}$$

ここで、 $H_0$  は硬さの初期値、 $H_e$  は硬さの平衡値、 $H$  は加熱時間  $t$  における硬さである。ダイコンは加熱初期に未加熱のものより平均20%硬化したので、その硬化による軟化の遅れを補正するために未加熱試料の硬さを1.2倍した値を初期値とした。軟化の平衡値は、各処理温度において、軟化の進行がほとんど止まったときの硬さの平均値とした。すなわち、90℃で240分処理後の硬さは3.01 N、同じく95℃で120分後2.52 N、100℃で60分後2.30 N、105℃で30分後2.48 N、110℃で20分後2.75 N となり、これらの平均値2.61 N を軟化の平衡値とした。

加熱によるダイコンの軟化を一次の速度式で近似して解析している<sup>2) 16)</sup>場合も多く、本報告でもダイコンの軟化は一次の速度式(2)で近似できるものと仮定し、次のように軟化速度定数を求めた。

$$dX_d/d\theta = k_d(1 - X_d) \tag{2}$$

$$\ln(1 - X_d) = -k_d \theta \tag{2-a}$$

ここで、 $\theta$  は加熱時間 (s)、 $k_d$  は軟化速度定数 ( $s^{-1}$ ) である。軟化率と加熱時間との関係は、式(2)の積分式(2)-aで表すことができ、 $1 - X_d$  の対数と加熱時間との関係を Fig. 2 に示した。その結果、ほぼ直線が得られ、ダイコンの軟化率と加熱時間との関係は、一次の速度式で表せるものとした。

2. 加熱によるペクチンの分解

加熱処理したペクチンの $\beta$ -脱離反応をチオバルビツール酸反応による吸光度で表し、加熱時間との関係で Fig. 3 に示した。90℃~110℃の温度範囲でペクチン溶液の加熱処理温度が高くなるほど、急速に $\beta$ -脱離反応

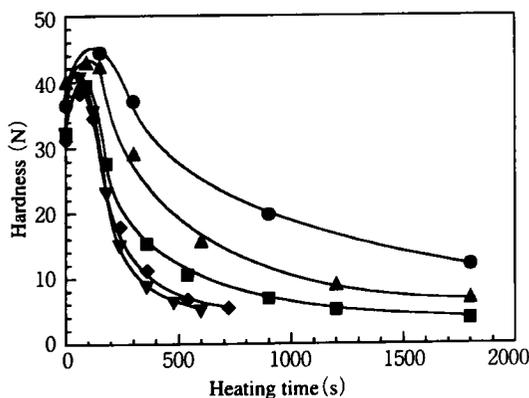


Fig. 1 Changes in hardness of Japanese radish at various temperatures

Heating temperature (°C): ●, 90; ▲, 95; ■, 100; ◆, 105; ▼, 110.

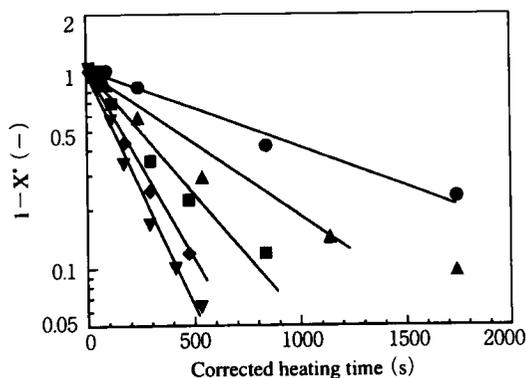


Fig. 2 Softening ratio of Japanese radish at various temperatures

Keys are the same as in Fig. 1. \*  $X_d$ : softening ratio of Japanese radish.

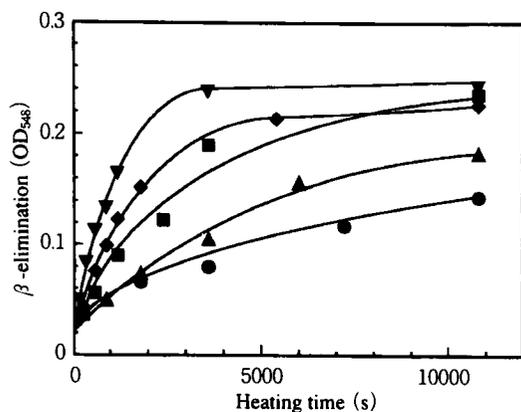


Fig. 3 Changes in  $\beta$ -elimination reaction ( $OD_{548}$ ) for citrus pectin solution heated at various temperatures

Heating temperature ( $^{\circ}C$ ): ●, 90; ▲, 95; ■, 100; ◆, 105; ▼, 110. The citrus pectin solution: 0.5% citrus pectin in 1/10 M sodium phosphate buffer (pH 6.5).

が進行した。また、加熱時間が長くなるほど反応が進行したが、 $110^{\circ}C \cdot 60$ 分以降ではほとんど進行しなくなり、吸光度は約0.24で一定となっていた。

加熱によって起こるペクチンの分解反応は、pHが中性付近では主に $\beta$ -脱離反応による<sup>3)~7)</sup>と考えられている。本実験においても、加熱中のペクチンの分解は $\beta$ -脱離反応によると考えられることから、次のようにペクチンの分解率を求めた。すなわち、未加熱処理のペクチン溶液の吸光度( $OD_0$ , 0.018 nm), 加熱処理によって平衡に達したときのペクチン溶液の吸光度( $OD_e$ ), および加熱処理したペクチン溶液の吸光度( $OD$ )から式(3)によってペクチンの分解率( $X_p$ )を求めた。なお、 $OD_e$ は $100^{\circ}C \sim 110^{\circ}C$ で3時間~8時間処理した吸光度の平均値(0.238 nm)とした。

$$X_p = (OD - OD_0) / (OD_e - OD_0) \quad (3)$$

ペクチンの分解率と加熱処理との関係が一次の速度式に従うとすれば、式(2)および式(2)-aと同じ形の式を用いることができる。ただし、この場合はダイコンの軟化率 $X_d$ をペクチンの分解率 $X_p$ に置き換え、式(2)の $k_d$ はペクチンの分解速度定数 $k_p$  ( $s^{-1}$ )となる。

ここで、 $1 - X_p$ の対数と加熱時間との関係をFig. 4に示した。その結果、 $90^{\circ}C \sim 110^{\circ}C$ の温度範囲で直線関係( $r = -0.997 \sim -0.973$ )が成立していたので、ペクチンの分解と加熱時間との関係は一次の速度式で近似できるも

のとした。

加熱によるペクチンの $\beta$ -脱離反応はエステル化度が大きく影響していると言われている。本実験に用いた柑橘ペクチンのエステル化度を測定したところ、66.9%であった。一方、ダイコンに含まれるペクチンのエステル化度は、夏ダイコンで65%、冬ダイコンで70%と報告<sup>13)</sup>とされており、本実験で用いた柑橘ペクチンの値に近かった。このことから、本実験で用いた柑橘ペクチンの加熱分解とダイコンの組織内で起こっているペクチンの加熱分解は、共に同程度の $\beta$ -脱離反応によるものと推察される。一方、ダイコンの加熱による軟化は、ペクチンの $\beta$ -脱離反応に関係している<sup>4)</sup>と考えられていることから、次の項で加熱によるダイコンの軟化速度と柑橘ペクチンの分解速度について、速度論的な比較を行った。

### 3. ダイコンの軟化速度とペクチンの分解速度の比較

Fig. 2およびFig. 4からそれぞれダイコンの軟化速度定数とペクチンの分解速度定数を最小二乗法で求め、Fig. 5にアレニウスプロットを行った。なお、Fig. 5に示した中間温度( $97.5^{\circ}C$ ,  $102.5^{\circ}C$ および $107.5^{\circ}C$ )におけるデータはFig. 2に示していない。

Fig. 5に示したように、ダイコンの軟化速度定数およびペクチンの分解速度定数は、それぞれ $90^{\circ}C \sim 110^{\circ}C$ の温度範囲で高い相関( $r = -0.962$ および $r = -0.998$ )の直線となった。また、ダイコンの軟化速度は、ペクチンの分解速度よりも約10倍大きかったが、両者の傾きはほとんど一致しており、それぞれの直線から、ダイコンの軟化およびペクチン分解のみかけの活性化エネルギー

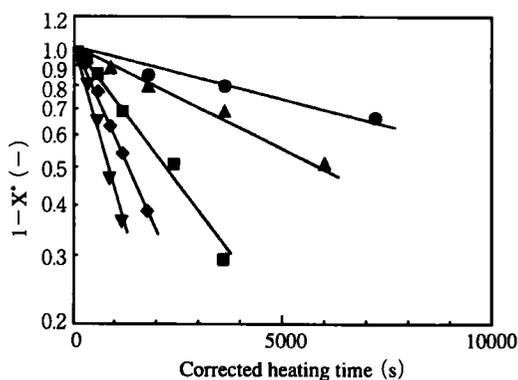


Fig. 4 Degradation ratio curves for citrus pectin heated at various temperatures

Keys are the same as in Fig. 3. \* $X$ : degradation ratio of pectin.

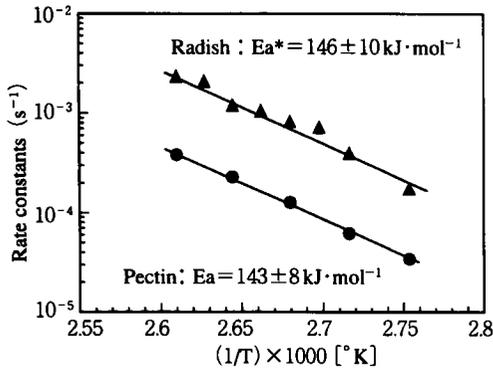


Fig. 5 Arrhenius plots of softening rate constants for Japanese radish (▲) and  $\beta$ -elimination rate constants for citrus pectin (●) by thermal processes  
\* Ea: Activation energy.

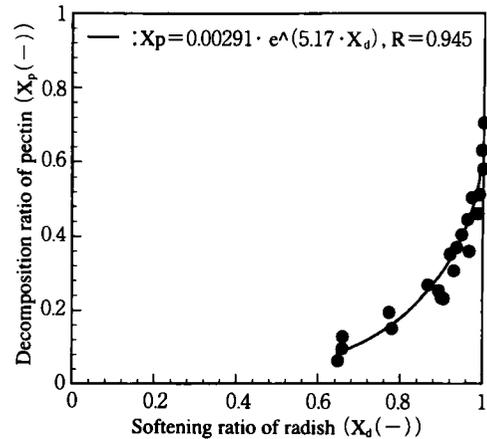


Fig. 6 Relationship between softening ratios of Japanese radish and decomposition ratios of citrus pectin by heating in the temperatures ranging from 90°C to 110°C

を求めたところ、次のようになった。

ダイコンの軟化:  $146 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

ペクチンの分解:  $144 \pm 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

両者の活性化エネルギーは非常に近い値となっていたことから、加熱によるダイコンの軟化と $\beta$ -脱離によるペクチンの分解は、密接な関係のあることが示唆される。

次に、処理温度および処理時間が一致するダイコンの軟化率とペクチンの分解率のデータをFig. 6に示した。その結果、ペクチンの分解率がわずか0.1であってもダイコンの軟化率は0.7まで進んでいた。このことは、初期のペクチン分解がダイコン軟化に大きく寄与する可能性を示唆している。また、ダイコンの軟化率とペクチン分解率の関係は、処理温度に依存しない、指数関数的な曲線となった。

舘上<sup>3)</sup>は、野菜類の加熱による軟化は主に $\beta$ -脱離反応によるペクチンの分解および低分子化したペクチンの溶出によって進行するとしている。前者はペクチンの $\beta$ -脱離反応が、後者はペクチンの拡散がダイコン軟化に寄与していると考えられる。SATTERFIELD<sup>14)</sup>は拡散律速で得られる活性化エネルギーは、反応律速の活性化エネルギーの約半分になることを示した。また、鈴木ら<sup>15)</sup>はコメのクッキング速度の測定で、75°C~100°Cではクッキングによる活性化エネルギーは79 kJ·mol<sup>-1</sup>となるが、110°C~150°Cの高温では約半分の37 kJ·mol<sup>-1</sup>となったことに関して、100°C以下では水とコメ成分との反応律速で、110°C以上では水の拡散律速でクッキングが進行しているためであると考察してい

る。本実験においてダイコン軟化の活性化エネルギーとペクチン分解の活性化エネルギーがほとんど等しい値であったことは、ダイコン軟化は反応律速で進行していることを示唆しており、ダイコンの軟化は第一義的にペクチンの分解によって起こる可能性が高い。

さらに、ダイコンの軟化速度はペクチンの分解速度よりも約10倍大きく、しかも初期のペクチン分解がダイコンの軟化に寄与している可能性が示唆されたことから(Fig. 6)、わずかなペクチン分解であってもダイコンの軟化が進行していると考えられる。

香西<sup>2)</sup>らは加熱によるダイコンの軟化速度定数を80°C~99.5°Cの温度範囲で測定し、新鮮なダイコンの活性化エネルギー(111 kJ·mol<sup>-1</sup>~139 kJ·mol<sup>-1</sup>)を求めた。この値は、本実験で得られた値よりも若干小さかった。本実験で得た値が大きい理由は、ダイコンの種類や産地等の影響および加熱処理の温度範囲が異なることも考えられるが、修正加熱時間を導入して測定結果を解析したことも一因になっていると考えられる<sup>12)</sup>。

## 要 約

ダイコンの加熱による軟化速度と柑橘ペクチンの加熱による分解速度を90°C~110°Cの温度範囲で測定し、両者の関係を速度論的に比較した。

(1) 加熱によるダイコンの軟化は、90°C~110°Cの温度範囲で一次の速度式に近似した。

(2) 加熱による柑橘ペクチンの分解は、90°C~110°C

の温度範囲で一次の速度式に近似した。

(3) 加熱によるダイコンの軟化速度と柑橘ペクチンの分解速度は、90°C~110°Cの温度範囲でアレニウス式に従い、みかけの活性化エネルギーは、それぞれ146 kJ·mol<sup>-1</sup>と144 kJ·mol<sup>-1</sup>でほとんど等しかった。このことから、ダイコンの軟化はペクチンの分解によって支配されている可能性が高い。

#### 文 献

- 1) 松浦容子・香西みどり・畑江敬子・島田淳子：日食工誌, **36**, 97 (1989).
- 2) 香西みどり・中川弥子・谷澤容子・畑江敬子・島田淳子：日食工誌, **39**, 41 (1992).
- 3) 淵上倫子：栄食誌, **36**, 219 (1983).
- 4) 淵上倫子：家政誌, **37**, 1029 (1986).
- 5) ALBERSHEIM, P., NEUKOM, H. and DEUEL, H.: *Arch. Biol. Biophys.*, **90**, 46 (1960).
- 6) 淵上倫子：栄食誌, **36**, 294 (1983).
- 7) 澤山 茂・川端晶子：栄食誌, **42**, 461 (1989).
- 8) 福井作蔵：還元糖の定量法 (学会出版センター, 東京), p.62 (1990).
- 9) 塩田芳之・根岸智史・畑中千歳：日食工誌, **33**, 399 (1986).
- 10) 岡崎 尚・鈴木寛一・前重静彦・久保田清：日食工誌, **38**, 784 (1991).
- 11) 岡本賢一・畑中千歳・小沢潤二郎：農学研究, **50**, 61 (1964).
- 12) 岡崎 尚・鈴木寛一・前重静彦・久保田清：日食工誌, **39**, 295 (1992).
- 13) 淵上倫子：家政誌, **38**, 465 (1987).
- 14) SATTERFIELD, C. N.: *Masstransfer in Heterogeneous Catalysis*, (MIT Press) p.1929 (1970).
- 15) SUZUKI, K., KUBOTA, K., OMICHI, M. and HOSAKA, H.: *J. Food Sci.*, **41**, 1180 (1976).
- 16) KASAI, M., HATAE, K., SHIMADA, A. and IIBUCHI, S.: *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **41**, 933 (1994).

(平成9年4月14日受付, 平成9年6月11日受理)