

酵素による植物柔組織 maceration の機構に関する考察

小 沢 潤 二 郎・林 哲 吾*

ペクチンは高分子化合物であるから他の高分子物と同じ法則に従って溶解するものと思われる。一般に物質の溶解は次の Boltzmann の式で表わされる。⁽¹⁾

$$N = e^{\frac{-E}{RT}} \dots\dots\dots (1)$$

$$E = W_1 + W_2 + W_3$$

N : 物質の溶解度 (モル分率), E : 転移エネルギー, W₁ : 溶質分子が凝集状態から脱出するために必要なエネルギー, W₂ : 溶媒分子間の凝集力, W₃ : 溶媒分子と溶質分子との間の凝集力。

E は重合同族列の場合, 重合度に比例すると考えられるので高分子化合物の溶解に対しては (1) は次のように書きかえられる。

$$N = e^{\frac{-Pe}{RT}} \dots\dots\dots (2)$$

ただし P : 重合度, e : 基本原子団当りの転移エネルギー。

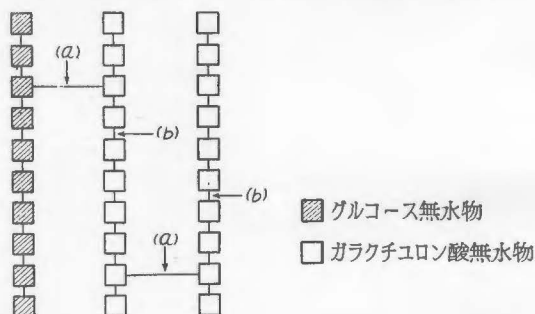
ペクチンは鎖状高分子化合物であり, 鎖員である D-ガラクトキロン酸やそのメチルエステルの e は遊離の D-ガラクトキロン酸の e と近似して小さいと考えられるが, P が大きいので Pe は大きくなり比較的難溶性となる。鎖員の D-ガラクトキロン酸の e は小さいので, ペクチン分子内の一部のものは溶解した状態になっている。ペクチンが溶解する前に膨潤するのは鎖員の一部分がこのように溶解した状態になるためであろう。繊維素などのように分子間の凝集力のみで不溶の状態にあるものは溶媒を選んだり, 繊維素を誘導体に変化させたりして, 膨潤から溶解へ移行させることができる。すなわち繊維素の分子間の凝集力は非常に大きいけれども分解を伴わずに溶解させることができる。しかし細胞膜の不溶性のペクチンの場合は事情が違ってくる。抽出条件などから考えて細胞膜のペクチンが単なる物理的な原因で不溶性になっているとは思えない。繊維素などと何等かの形で化学結合をしているか, ペクチン相互間で結合し巨大分子を形成し不溶性化しているものと思われる。したがって不溶性ペクチンが膨潤状態から更に溶媒中に移行して溶解するためには次のような化学的な分解が起らねばならない。

(a) ペクチン相互間またはペクチンと繊維素との間の化学結合の分解。

(b) ペクチン分子内の glycoside 結合の加水分解。

これらの結合が分解されたのちは (2) の式に従って溶解するが, ペクチンは比較的水に溶けやすい高分子化合物であるから, (2) は単に溶解の速度などに関係

するに過ぎないと思われる。蔬菜や水浸した麻の韌皮の中のペクチンはある程度膨潤した状態で細胞



* 京都大学化学研究所研究員

間隙に存在し、細胞と細胞とを接着させていると考えられる。maceration は次の場合に起るものと思われる。

(i) 膨潤状態の不溶性ペクチンが前記の (a) または (b) のように分解して細胞間隙の水の中に溶解するとき。

(ii) このように細胞間隙に溶解したペクチンが更に (b) によつて強く分解し膠着性を失つたとき。

(iii) 不溶性ペクチンが細胞間隙に溶解し、更に溶解したペクチンが柔組織の外の水中に溶出するとき。

麻類の醗酵精練のように水中で起る maceration は (iii) の場合であり、蔬菜の軟腐またこれを焼いたときの maceration は (i) あるいは (ii) の場合である。細胞間隙物質はペクチンのみではないから他の物質の影響もあるが、maceration が起る場合には (a), (b) がおもな化学変化であると考えられる。

不溶性ペクチンと繊維素などの結合がイオン結合以外の結合であつてこれを分解する特別な酵素があるとすればこの酵素は maceration の作用のみを持ち、ポリガラクトクロナーゼの作用はないはずである。しかしもしこのような酵素があるとしても maceration は別の酵素すなわちポリガラクトクロナーゼの作用によつても起りうる。ポリガラクトクロナーゼは不溶性ペクチンの glycoside 結合を加水分解することによつて植物柔組織を macerate さすことができるに違いない。またポリガラクトクロナーゼの酵素材料には常に maceration の作用があり、反対に maceration の作用のある試料には常にポリガラクトクロナーゼが認められる。数種の植物体についての前報⁽²⁾の実験結果から不溶性ペクチンのうち少なくとも maceration に関係のある部分は繊維素などとイオン結合をしているように見え polyvalent の結合を分解するような酵素は考えられないことなどから、ペクチンと繊維素などとの結合を分解する酵素を特別に仮定しなくてもよいのではないかと著者らは考えている。

Davison らはポリガラクトクロナーゼと maceration の作用が酵素材料、耐熱性、最適 pH などを異にしていることから、二つの作用が別々の酵素によつて行われるものと考えた。しかし Davison らの実験は Jansen らの研究以前のもので基質としてペクチンを用いているので信頼するわけにはゆかない。ペクチンエステラーゼを含まないポリガラクトクロナーゼの酵素液はペクチンにはほとんど作用しない。柔組織の細胞間隙物質はペクチンよりもペクチン酸を多く含んでいるのでペクチンエステラーゼを含まないポリガラクトクロナーゼでもよく分解され maceration は起りうる。maceration が認められるためには不溶性ペクチンがある限度以上に溶解せねばならない。それゆえポリガラクトクロナーゼの作用力の弱い酵素試料には maceration の作用が検出されないことがある。また酵素液が不純で Ca イオンなどを多く含んでいる場合には組織が硬化して反応が進まなくなる。とにかく maceration とポリガラクトクロナーゼの作用の何れか一方が認められて他がほとんど検出されないからと言つて二つの作用が別々の酵素によつて行われると断定するわけにはゆかない。片桐および中浜は多くの酵素の総合作用すなわち protopectinase の作用によつて maceration が起ると考えた。protopectinase 酵素群のうちではポリガラクトクロナーゼが最も重要であり、protopectinase の特異性はその中のポリガラクトクロナーゼの種類によつて左右されている可能性が大きい。しかしポリガラクトクロナーゼの種類だけで maceration の特異性が決定されているとは考えられず、次のように酵素と細胞膜との間の物理的な関係も影響するところが大きいであろう。酵素が不溶性ペクチンに作用するには細胞間隙を拡散したのち膨潤状態のペクチンに接触しなければならない。酵素は高分子化合物

であるから間隙を拡散するにも障害をきたし、同じポリガラクトヨロナーゼでも酵素材料によつて拡散の速度に差があるかもしれない。前報で述べたように高等植物のポリガラクトヨロナーゼは植物柔組織に吸着されないが、かびのポリガラクトヨロナーゼは吸着される。酵素の吸着される強さの差によつて溶液状態でのポリガラクトヨロナーゼの活力が同じでも *maceration* の作用に差を生ずることが考えられる。膨潤状態は分子内の一部分が溶液の状態になつたものであるが、細胞膜の不溶性ペクチンのこのような局所的な溶液の濃度は知ることが困難である。酵素の種類によつて *Michaelis* の恒数が異なれば一定濃度の溶液状態のペクチン酸に対する作用力が同じでも *maceration* の作用に差ができるに違いない。細胞膜に対する酵素の物理性はほかにも色々あると思う。要するに細胞膜の不溶性ペクチンの状態はわからないし、ポリガラクトヨロナーゼや *protopectinase* 酵素群についての知識も十分とは言えないので、酵素による *maceration* の機構を明らかにすることは現在のところ不可能に近いと言つてよいであらう。

前報⁽³⁾で *Pen. expansum* と *Rh. tritici* の酵素液の糖化力を等しくした場合あとの方がずつと *maceration* の作用が強いことを述べた。この場合 *Pen. expansum* のポリガラクトヨロナーゼは糖化型に近く *Rh. tritici* の酵素は液化型であつたので *maceration* の作用は糖化力よりも液化力に平行するのではないかと思つた。*Rh. tritici* と *Pen. expansum* 菌糸抽出液また後者のアルコール分別物のポリガラクトヨロナーゼと *maceration* の作用を比較した結果は次表の通りであつた。

第 1 表 *Rh. tritici* と *Pen. expansum* の菌糸抽出液また後者のアルコール分別物のポリガラクトヨロナーゼと *maceration* の作用

	5 hrs.		15 hrs.		馬鈴薯切片の柔軟化の程度
	N/50 I ₂ 消費量	比粘度*の下降	N/50 I ₂ 消費量	比粘度*の下降	
<i>Rh. tritici</i> の菌糸抽出液	0.35	0.589	—	—	卅
<i>Pen. expansum</i> の菌糸抽出液	0.52	0.480	—	—	+(卅)
I 同 上 0~50% 酒精沈澱物	0.47	0.173	1.07	0.199	±
II 同 上 50~75% 酒精沈澱物	0.32	0.515	0.92	0.611	卅

* ペクチン酸 (F₂) の 0.67 % pH 4.2 の水溶液の比粘度は 0.623 であつた。

Pen. expansum 菌糸抽出液の 50 % 酒精沈澱物 I は 75 % 酒精沈澱物 II よりも還元糖をすみやかに生成するが粘度の下降は緩徐であつた。また前者の方が *maceration* の作用が弱い。分別は完全なものではないので I と II は次のように純粋な液化型と糖化型のポリガラクトヨロナーゼの混合物であらう。

- I, 液化型のポリガラクトヨロナーゼ (少量) + 糖化型ポリガラクトヨロナーゼ (多量)
- II, 液化型のポリガラクトヨロナーゼ (多量) + 糖化型のポリガラクトヨロナーゼ (少量)

したがつて II が I よりも *maceration* の作用が強いのは液化型のポリガラクトヨロナーゼが糖化型のポリガラクトヨロナーゼよりも *maceration* の作用が強力であるためであらう。細胞膜の不溶性ペクチンの分裂度が同じ場合、液化型の酵素の方が糖化型の酵素よりもガラクトヨロン酸単位を多量に溶解するので *maceration* に対してはより効果的であるのは当然なことかもしれない。I と II に含まれている液化型の酵素材料が同じであるから恐らく同一物であり細胞膜に対する物理的な性質は同じであらう。糖化型の酵素に対しても同じことが言える。しかし液化型と糖化型の酵素は別々の酵

にくく、細胞膜のペクチンに対する酵素作用においては物理的な影響が大きいことを示している。
終りに御指導を頂いた京大片桐英郎教授に深謝する。

文 献

- (1) 岡田元：基礎繊維素化学，P. 246 (1944) (2) 小沢：ペクチン酸酵に就て（第11報）農学研究，39，33 (1951) (3) 小沢，武田，林：同上（第8報）農学研究38，123 (1949)
(4) 朝井勇宜，斎藤日向：酸酵による繊維の精練に就て（第9報）農化，26，381 (1952)
(5) 小沢，岡本：ペクチン酸酵に就て（第12報）農学研究，40，103 (1952) (6) 岩崎康男，田中康彦，佐々木幸夫，石垣一夫：甘藷の生化学的研究（第4報）日本農研報告，3，37 (1952)