

# モロヘイヤの栽培過程でのアスコルビン酸の変動と モロヘイヤ粘質物水溶液の物性

紺野 昭

キーワード：モロヘイヤ、アスコルビン酸、粘質物物性

## 緒言

モロヘイヤは、*Tiliaceae* (シナノキ科) の *Corchorus* 属 (コルコルス属) の一年草本である。<sup>(1)</sup> モロヘイヤの原産地はインド西部、またはコルドファー地方 (スーダン共和国中部の白ナイル西岸一帯) から熱帯アフリカにかけてといわれている。現在のモロヘイヤの分布は、エジプトを中心としてシリア、キプロス、リビア、スーダンなどである。南スーダンでも、オクラとともに栽培されて、アジア・アフリカなどの熱帯地域で、古くから食用に供されており、日本においても、機能的野菜モロヘイヤとして注目されている。飯森らその他モロヘイヤ協会のメンバーの努力で栽培も本格化し、数々の食べ方も考案されている。<sup>(2)</sup>

モロヘイヤはカロチン、ビタミン ( $B_1$ ,  $B_2$ , C), カルシウム、鉄分など他の野菜を圧倒的にしのぐ量を含有すること、さらに食物繊維も豊富に含まれていることで爆発的な人気を高めた。<sup>(3)</sup> しかしながら、ビタミンやカルシウムなどの分析値の報告は多いが、食物繊維である粘質物に関する報告は皆無に等しく、その粘質物の構成成分の報告に関してもほとんどない。<sup>(4)</sup>

本研究では、モロヘイヤの栽培過程でのアスコルビン酸含有量の変動、またモロヘイヤに含有する食物繊維の粘質物を抽出精製して、その粘質物水溶液の物性について検討する。

## 実験材料と実験方法

### 1. 実験材料

#### 1). モロヘイヤの栽培

家庭園芸用培養土20l に対し苦土石灰 (河合石灰工業 (株) 製) 20g をよく混ぜ、苦土石灰が土になじむまで一週間ねかせた後、化学肥料 (三井東圧肥料 (株) 製) 大きじ2杯を均等にまき、よく混ぜて土を調製した。調製された土を根詰まり防止の鉢底石を敷いたプランター (19cm×59cm×14cm) に入れ、屋間は太陽光を遮る物が何もない日当たりのよい建物の屋上に置いた。その土にモロヘイヤ種子 ((株) トーホクの清原育種農場産) 2ml を撒き (平成13年5月6日)、毎日散水し、モロヘイヤを栽培した。約2週間後には、モロヘイヤは2cm程度の背丈の2葉にまで成長した。密集した状態に成長したモロヘイヤを約5cm程度の間隔にまで間引きした。それから後も沢山の葉が付き、密集した部分のモロヘイヤを少しずつ間引きした。最終的には、間隔が約10cm程度になるまで間引きし、モロヘイヤの背丈は50cm程度になるまで成長した。

#### 2). モロヘイヤのアスコルビン酸含有量測定試料液の調製

栽培されたモロヘイヤの葉を摘み取り一定量 (約2.0g) を精秤して、乳鉢に入れ、5%メタリン酸水溶液を加えて乳棒で完全に磨り潰し、その液を50ml 容メスフラスコに移し、乳鉢と乳棒を5%メタリン酸水溶液で洗い、その洗液もメスフラスコに流し込み、5%メタリン酸で50ml に定容した。その液を高速冷却遠心分離機 ((株) トミー精工製 RS-18IV) で、ローター No.4N を用いて、10000r.p.m. で20分間遠心分離して、不溶性成分を沈殿させ、上澄液を採取した。試料液は上澄液から油溶性ビタミンなどを除去するため Sep-Pak C18 (Waters 製) で濾過し、さらに孔径0.22 $\mu$ m のメンブランフィルター (Millipore 製) で濾過してアスコルビン酸含有量測定試料液として用いた。

#### 3). モロヘイヤ粘質物の調製

モロヘイヤ粉末は生育した生葉を摘み取り、乾燥させ、粉碎して調製した。10g のモロヘイヤ粉末を2l 純水に十分に分散・溶解し、その液を高速冷却遠心分離機 ((株) トミー精工製 RS-18IV) で、ローター No. 4N

を用いて、回転数10000r.p.m.で20分間遠心分離して、不溶性成分を沈殿させ、上澄液を採取した。その上澄液を凍結乾燥機（東京理化工械製 FD-1）を用いて凍結乾燥して乾燥モロヘイヤ粘質物を得た。さらに、乾燥モロヘイヤ粘質物を再度水に溶解し、1%モロヘイヤ水溶液を透析チューブに入れ、流水中で一昼夜透析し、さらに純水中で透析後、そのモロヘイヤ水溶液を凍結乾燥してモロヘイヤ粘質物を調製した。

## 2. 実験方法

### 1). モロヘイヤのアスコルビン酸含有量の定量

モロヘイヤのアスコルビン酸含有量の測定は実験材料のところで記述した方法で調製した試料20  $\mu$ lを高速液体クロマトグラフィー（日立製作所製L-6000）、カラムはポリアミンカラム（ポリアミン/シリカゲル）4.6mm  $\phi$   $\times$  150mmL（YMC製）を用い、溶離液として50mM  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ (30:70)、検出波長265nm、流速0.7ml/min., 室温で行った。モロヘイヤのアスコルビン酸含有量は先に試薬特級アスコルビン酸（和光純薬工業（株）製 試薬特級）調製濃度とその濃度の高速液体クロマトグラムの面積とのグラフから決定した。

### 2). モロヘイヤ粘質物水溶液のずり応力 vs. ずり速度曲線の測定

モロヘイヤ粘質物水溶液のずり応力 vs. ずり速度曲線の測定は、回転二重円筒型粘度計 Rotovisco RV20, Sensor System CV20（Haake社製）を用いて、ずり速度0~30s<sup>-1</sup>の範囲、測定温度25°Cで行った。

塩添加は、3.0%モロヘイヤ粘質物水溶液に0.5N塩化ナトリウムまたは塩化カルシウム（和光純薬工業（株））水溶液をそれぞれ Table 1のような割合で混合し、目的の塩添加モロヘイヤ粘質物水溶液を調製した。ここで、

3.0%モロヘイヤ粘質物水溶液=X

0.5N 塩化ナトリウム水溶液=Y

0.5N 塩化カルシウム水溶液=Z

純水=H

と置く。

Table 1. Preparation of solutions in the viscosity measurements  
(Rotation viscometer ; Rotovisco)

XとYおよびZ溶液の混合(ml)	溶液中の塩濃度
① X:10+H:10	1.5%モロヘイヤ粘質物水溶液 (0)
② X:10+Y:2+H:8	1.5%モロヘイヤ粘質物水溶液 (0.05N NaCl)
③ X:10+Y:8+H:2	1.5%モロヘイヤ粘質物水溶液 (0.20N NaCl)
④ X:10+Z:2+H:8	1.5%モロヘイヤ粘質物水溶液 (0.05N CaCl <sub>2</sub> )
⑤ X:10+Z:5+H:5	1.5%モロヘイヤ粘質物水溶液 (0.125N CaCl <sub>2</sub> )
⑥ X:10+Z:8+H:2	1.5%モロヘイヤ粘質物水溶液 (0.20N CaCl <sub>2</sub> )
⑦ X:10+Z:10	1.5%モロヘイヤ粘質物水溶液 (0.25N CaCl <sub>2</sub> )

### 3). モロヘイヤ粘質物水溶液粘度の測定

モロヘイヤ粘質物水溶液の粘度測定は、ウペローデ型毛細管粘度計を用いて、30.0°Cで行った。今回のウペローデ型毛細管粘度計は純水の流下時間が158.61秒であった。

目的とする塩添加モロヘイヤ粘質物水溶液は Table 2のような割合でモロヘイヤ粘質物水溶液と各塩水溶液を混合して調製した。

0.2%モロヘイヤ粘質物水溶液=M

0.25N 塩化ナトリウム水溶液=A

0.05N 塩化カルシウム水溶液=B

0.02N 塩化アルミニウム水溶液=C

純水=H

と置く。

Table 2. Preparation of solutions in the viscosity measurements  
(Capillary viscometer ; Ubbelohde)

MとA,B,C 溶液の混合(ml)	溶液中の塩濃度
① M:10+H:10	0.1%モロヘイヤ粘質物水溶液 (0)
② M:10+A:1.0+H:9.0	0.1%モロヘイヤ粘質物水溶液(0.0125N NaCl)
③ M:10+A:1.5+H:8.5	0.1%モロヘイヤ粘質物水溶液(0.019N NaCl)
④ M:10+A:2.5+H:7.5	0.1%モロヘイヤ粘質物水溶液(0.031N NaCl)
⑤ M:10+A:5.0+H:5	0.1%モロヘイヤ粘質物水溶液(0.062N NaCl)
⑥ M:10+B:2.5+H:7.5	0.1%モロヘイヤ粘質物水溶液(0.0062N CaCl <sub>2</sub> )
⑦ M:10+B:5.0+H:5.0	0.1%モロヘイヤ粘質物水溶液(0.0125N CaCl <sub>2</sub> )
⑧ M:10+B:7.5+H:2.5	0.1%モロヘイヤ粘質物水溶液(0.0188N CaCl <sub>2</sub> )
⑨ M:10+B:10+H:0	0.1%モロヘイヤ粘質物水溶液(0.025N CaCl <sub>2</sub> )
⑩ M:10+C:0.3+H:9.7	0.1%モロヘイヤ粘質物水溶液 (0.0003N AlCl <sub>3</sub> )
⑪ M:10+C:0.5+H:9.5	0.1%モロヘイヤ粘質物水溶液 (0.0005N AlCl <sub>3</sub> )

## 結果と考察

生育中の植物は主として葉片中で炭酸同化作用の生産物である糖類などよりアスコルビン酸が生成されるが、その量は光線、温度および葉緑素と密接な関係にあること、また、土壌の状態にもよることが知られている。<sup>(5)</sup>

調製された土をプランターに入れ、モロヘイヤの種子を撒き、栽培日数ごとに葉を摘み取ってアスコルビン酸含有量の定量した結果を Fig.1に示した。モロヘイヤのアスコルビン酸含有量は栽培30日頃まで増加し、その後殆ど

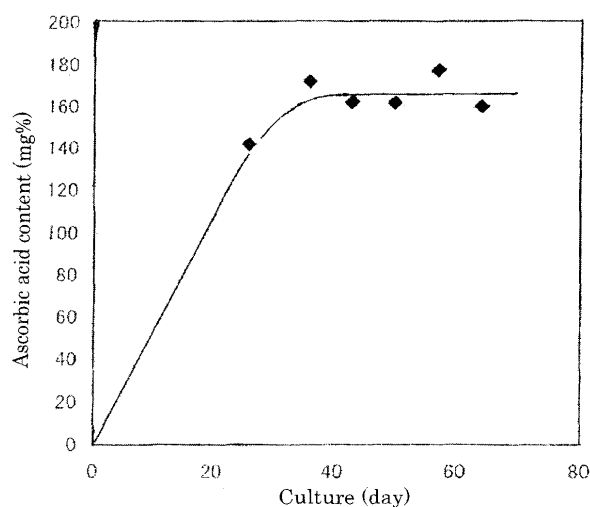


Fig.1. Variation of ascorbic acid contents during the culture of moroheiya

一定となった。また、モロヘイヤのアスコルビン酸は可食部100gあたり65mgと報告されている。<sup>(6)</sup> Fig.1で得られた結果は報告されている値よりかなり大きい。今回のプランター栽培ではモロヘイヤが少し密集して植えたため、幹が細く、葉も小さかった。別のプランターで栽培されたモロヘイヤは無調整の土が使用され、モロヘイヤの間隔も十分とってあって、幹も太く、葉も大きかったモロヘイヤのアスコルビン酸含有量は報告されている値と殆ど同じ値であった。本研究での結果と報告されている値との差は菅原<sup>(5)</sup>が報告しているように、栽培条件などによる違いであると考えられる。

モロヘイヤはオクラなどと同じように磨り潰すと非常に曳糸性のある粘りのある性質を示す。この粘質物の性質や構造についての報告は殆ど見当たらないが、Ohtani<sup>(4)</sup>らによってモロヘイヤ粘質物は多糖類であって、ウロン酸が65%を占めて、他にラムノース、グルコース、グルクロン酸、ガラクトチュロン酸からなると報告されている。

モロヘイヤ粘質物水溶液の各濃度でのずり応力 vs. ずり速度曲線を Fig.2に示した。モロヘイヤ粘質物水溶液の

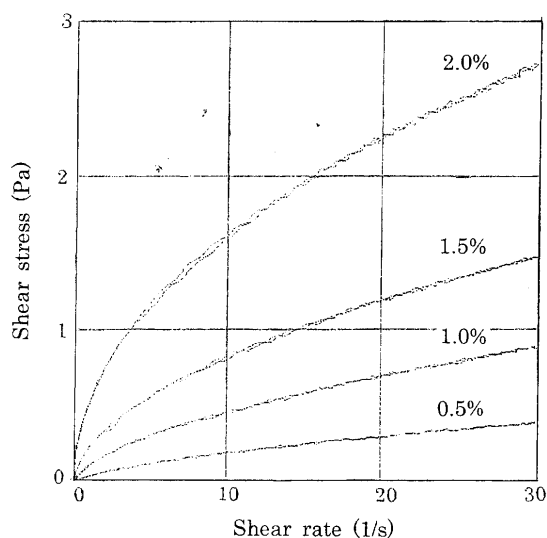


Fig.2. Shear stress vs. shear rate curves of moroheiya mucilage in aqueous solution. The numerical values in figure denote the concentration of moroheiya mucilage in aqueous solution.

ずり応力～ずり速度曲線は上に凸の曲線を示し、ずり応力はずり速度の上昇時と下降時で同じ軌跡を通るヒステリシスループのない曲線となった。すなわち、モロヘイヤ粘質物水溶液は擬塑性流動を示した。<sup>(7), (8)</sup> 1.5%モロヘイヤ粘質物水溶液のずり応力 vs. ずり速度曲線の1mol/l塩化ナトリウムおよび塩化カルシウム添加による影響を Fig.3に示した。一価塩である塩化ナトリウム添加によるずり応力～ずり速度曲線は無添加と比較すると全体にずり応力が小さい値を示したが、ずり速度上昇時と下降時で同じ軌跡を通るヒステリシスループのない曲線であった。しかしながら、二価塩である塩化カルシウム添加では、ずり応力～ずり速度曲線はずり速度の上昇時と下降時で同じ軌跡を通らないヒステリシスループを持つチキソトロピー挙動を示し、<sup>(9)</sup> さらにずり応力は塩化ナトリウム添加よりも低い値を示した。この現象はモロヘイヤ粘質物の分子内および分子間に二価イオンであるカルシウムイオンを媒介とした橋かけにより網目構造を形成、外力を加えることにより網目が切断し、外力を除去すると再び橋かけが形成されるが、網目が形成されるのに時間的ずれが生じたことによると考えられる。これはモロヘイヤ粘質物が高分子電解質であることを示唆している。

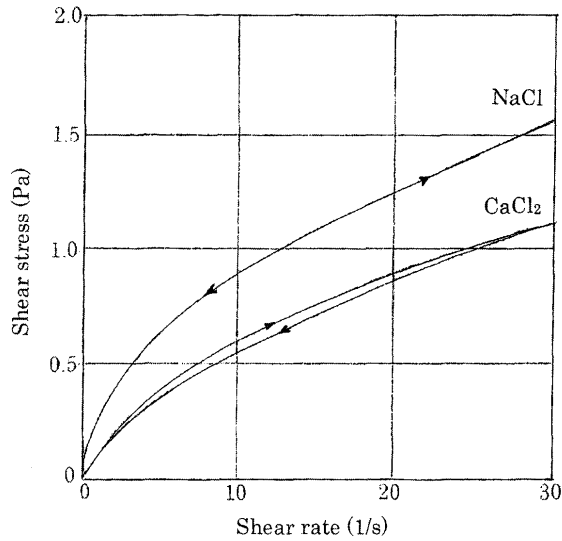


Fig.3. Effects of NaCl and CaCl<sub>2</sub> on shear stress vs. shear rate curves of 1.5% moroheiya mucilage in aqueous solution

さらに、モロヘイヤ粘質物が高分子電解質であることを確認するために、モロヘイヤ粘質物希薄水溶液粘度の検討を行った。毛細管粘度計での粘度測定は回転粘度計であるロトビスコ粘度計よりも希薄な濃度で実験が行える。毛細管粘度計においては Hagen - Poiseuille's law が成り立つ。

$$\eta = \pi P_t r^4 t / 8 Q L \dots \dots \dots (1)$$

ただし、自然流下である場合は (1) 式で、

$$P_t = \rho g h$$

となる。ここで、L：毛細管の長さ、r：毛細管の半径、P<sub>t</sub>：圧力差、Q：液体の体積、t：Qcm<sup>3</sup>の液体の流下時間、ρ：液体の密度、g：重力加速度、h：液体の液面の高さである。したがって、同じ毛細管粘度計を用いると、

$$\eta = \rho t$$

となり、粘度 η は ρ と t の関数で、残りの値は一定となる。

いま、希薄溶液では ρ = ρ<sub>0</sub> とおけるので、希薄溶液の相対粘度 η<sub>rel</sub> および比粘度 η<sub>sp</sub> は、

$$\begin{aligned} \eta_{rel} &= \eta / \eta_0 \\ &= \rho t / \rho_0 t_0 \\ &= t / t_0 \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \eta_{sp} &= (\eta - \eta_0) / \eta_0 \\ &= \eta_{rel} - 1 \\ &= t / t_0 - 1 \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

ここで、η および η<sub>0</sub> はそれぞれ溶液粘度と溶媒粘度、そして ρ および ρ<sub>0</sub> は溶液および溶媒の密度、t および t<sub>0</sub> はそれぞれ溶液の流下時間および溶媒 (水) の流下時間である。溶液の粘度 η は (2) から、

$$\eta = (t / t_0) \eta_0$$

で表される。

0.1%モロヘイヤ粘質物水溶液の塩添加による粘度減少割合 Y は、塩の無添加を基準として考えると、

$$Y = 1 - (\eta_1 - \eta_2) / \eta_1$$

ここで、η<sub>1</sub> はモロヘイヤ粘質物水溶液の塩無添加の粘度、η<sub>2</sub> はモロヘイヤ粘質物水溶液に各濃度の塩添加による粘度である。

Fig.4 はモロヘイヤ粘質物水溶液の粘度 ( $\eta_{sp}/c$ ,  $\ln \eta_{rel}/c$ ) の濃度依存性を示した。ここで、濃度  $c$  は

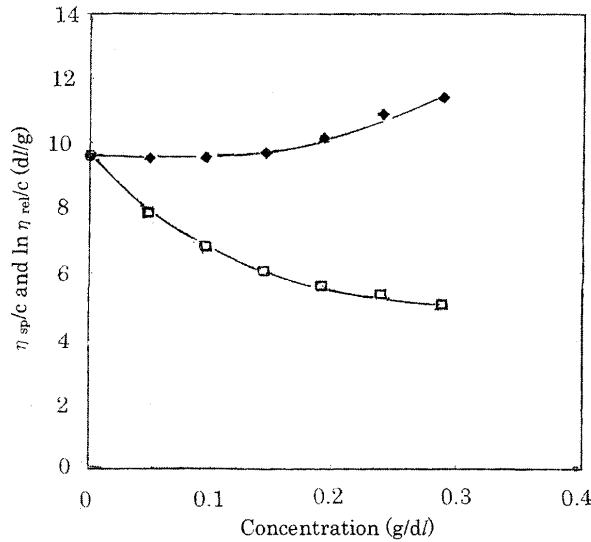


Fig.4.  $\eta_{sp}/c$ (◆) and  $\ln \eta_{rel}/c$ (◻) of moroheiya mucilage in aqueous solution

$g/dl$ で表示してある。モロヘイヤ濃度が0.144 ( $g/dl$ ) 以下で、 $\eta_{sp}/c$  はほぼ一定となり、これはモロヘイヤ濃度が減少したにも関わらず  $\eta_{sp}/c$  値が減少しないのはモロヘイヤ分子内相互作用が働きモロヘイヤ分子の拡がりが大きくなったと考えられる。これは相互作用として静電的反発力が存在する高分子電解質の挙動を暗示している。次に、0.1%モロヘイヤ粘質物水溶液粘度の pH 依存性の結果を Fig.5 に示した。pH 値が酸性側では、陰性の解離基を持ったモロヘイヤ分子の解離が抑えられ分子の拡がり小さく低粘度を示し、pH 値を高くしていくと解離基の解離が進んで行き、モロヘイヤ分子の静電的反発力で分子の大きな拡がりを示し粘度が大きくなる。さらに、

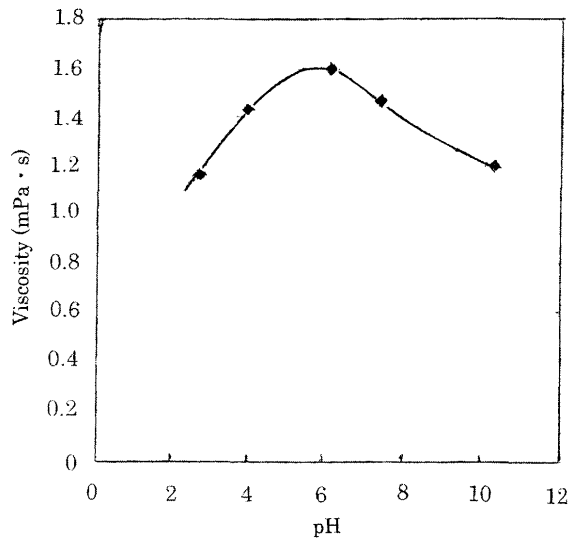


Fig.5. Effects of pH on the viscosity of moroheiya mucilage in aqueous solution(30°C)

pH 値を高くするため水酸化ナトリウム (NaOH) を加えると、水溶液内に  $Na^+$  が多くなりモロヘイヤ分子の陰イオンの周りに  $Na^+$  が局在してモロヘイヤ分子内の静電的反発力が抑えられて粘度が低下すると考えられる。

Fig.6 は0.1%モロヘイヤ粘質物水溶液還元粘度の一価塩である塩化ナトリウム、二価塩である塩化カルシウム、

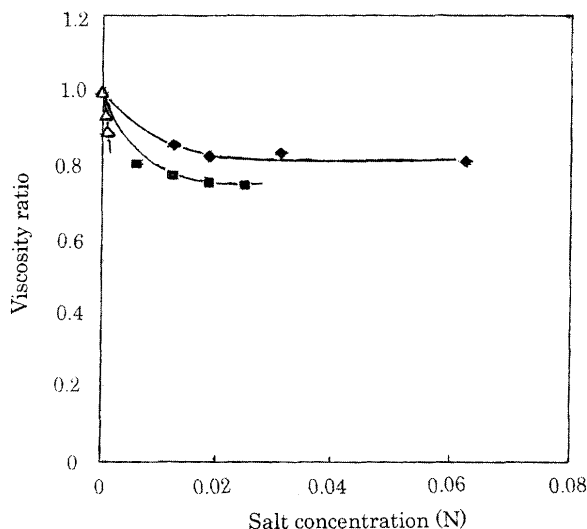


Fig.6. The viscosity ratio as function of normality of salts for moroheiya mucilage in aqueous solution ◆; NaCl ■; CaCl<sub>2</sub> △; AlCl<sub>3</sub>

そして三価塩である塩化アルミニウムの添加濃度依存性を示した。塩化ナトリウムイオンおよび塩化カルシウムイオンとも少量の塩添加で粘度が急激に低下し、0.02N 付近からは、塩の濃度が増加してもほぼ一定の粘度を示した。三価の陽イオンであるアルミニウムをごく微量の添加で、一価塩・二価塩添加より、さらに急激な粘度低下を示した。そして、本実験以上の三価塩の添加ではモロヘイヤ粘質物が凝集し、析出した。

これらの結果から、モロヘイヤ粘質物は高分子電解質であるが、解離基はあまり多くないことが推定される。そして一価塩は高分子電解質であるモロヘイヤ分子の解離基の周囲に陽イオンである Na<sup>+</sup> が取り巻き遮蔽効果を示して、解離基同士の静電的反発力が抑え、また二価塩ではモロヘイヤ分子の解離基にカルシウムイオンが橋かけを形成してモロヘイヤ分子の拡がりを縮小、三価塩ではさらにモロヘイヤ分子の拡がりが縮小したのであろう。

## 要 約

モロヘイヤを栽培し、栽培過程でのアスコルビン酸含有量を測定した。栽培モロヘイヤのアスコルビン酸含有量は市販品の含有量よりかなり高い値を示した。この差は栽培方法の違いによるものと考えられる。また、モロヘイヤ粘質物を抽出して、そのモロヘイヤ粘質物水溶液の物性を検討した。その結果、モロヘイヤ粘質物は高分子電解質で、解離基の数はそれ程多くはないが、添加塩の種類で粘性挙動の差は大きかった。これは一価塩ではモロヘイヤ粘質物分子の解離基の周囲に陽イオンが遮蔽し、解離基同士の静電的反発力を抑制、二価塩添加では二価の陽イオンが解離基と結合して橋かけを形成、その結果モロヘイヤ粘質物分子の拡がりの縮小をもたらした。さらに、三価塩添加では二価塩添加よりモロヘイヤ分子と三価塩が強く結合して、分子の拡がりがさらに小さくなったと考えられる。

## 謝 辞

この研究は金蘭短期大学生活科学科食品科学専攻機器分析ゼミ2002年度卒業の清水久美子，津坂美樹，2003年度卒業の伊藤久美子，大泉真理子，河瀬慶子氏が行った結果をまとめたもので，ここに各氏に感謝の意を表します。

## 文 献

- (1). 飯森嘉助, 新健康野菜モロヘイヤ, 21~24, (株)サンコード, (1992)
- (2). 飯森かをる, 野菜健康法モロヘイヤ, 154, 土居書店, (1994)
- (3). 阿部政雄, 超健康野菜モロヘイヤの秘密, 22~23, 同文書院, (1995)
- (4). K.Ohtani, K.Okai, U.Yamashita, I.Yuasa, and A.Misaki, Biosci. Biotech. Biochem. 59, 378~381, (1995)
- (5). 菅原友太, 農, 園芸作物のビタミンCに関する研究, 4~20, 養賢堂, (1935)
- (6). 科学技術庁資源調査会編, 食品標準成分表5訂, 112, 社団法人全国調理師養成施設協会, (2001)
- (7). 曾根敏磨, 食品の粘稠性, 9~13, 光琳書院, (1966)
- (8). 紺野 昭, 金蘭短期大学研究誌, 25, 155~165, (1994)
- (9). 中川鶴太郎, レオロジー, 104~105, 岩波全書, (1989)