梅・桃および桜桃ペクチンの性状とそのゼリー特性について

木原芳次郎*, 川端晶子**, 百瀬晴子***, 澤山茂**

*国学院大学 **東京農業大学農学部栄養学科

***東京農業大学短期大学栄養科

The Contents and Properties of Pectic Substances in "Ume" (Japanese apricot), Peach and Cherry, and the Characteristics of their Jellies

Yoshijiro Kihara*, Akiko Kawabata**, Haruko Momose***,
Shigeru Sawayama**

* Kokugaku-in University, Shibuya-ku, Tokyo

** Department of Nutrition, Faculty of Agriculture, Tokyo University of
Agriculture, Setagaya-ku, Tokyo

*** Department of Nutrition, Junior College, Tokyo University of Agriculture,
Setagaya-ku, Tokyo

J. Jap. Soc. Food and Nutr., 25 (2), 99~104 (1972)

In order to investigate the new aspects of processing properties of the fruits of "Ume", peach and cherry, the contents, chemical properties and gel-formation of their pectic substances were studied:

1. Quantitative determination of pectic substances as anhydrogalacturonic acid.
2. Comparison with some chemical properties between pectic substances extracted from each fruit and a commercial pectin preparation.
3. Characteristics of pectin-sugar-acid-water jelly which are shown by Okada gelometer and curd-meter.

As the result of the experiments, the pitted fresh fruits contain anhydrogalacturonic acid of 0.33% in "Ume", 0.35% in peach and 0.42% in cherry.

All these pectic substances had good gel-forming properties and were therefore suitable for cooking and processing purposes.

(Received December 6, 1971)

果実類のペクチンは一定の酸と砂糖と水によりゲルを形成する性質をもっているが、原料果実の種類や熟度および処理法等によってその質と量を異にし、それがゲル形成に重要な影響をもつといわれている。果実類の熟度によるペクチン質の変化については数多くの研究報告があるが、果実類のペクチン質の化学的性状とそのゼリー特性に関する研究報告は比較的少ない。果実類の調理加工適性の基礎資料を得る目的で、著者ら^{1)~3)}は、すでに数種の果実のペクチン質について検討し報告したが、本研究では梅、桃および桜桃を試料とした。

熟度によるペクチン質の変化については、梅は三浦ら⁴⁾、桜桃は三浦ら⁴⁾、Davignon⁵⁾、Moneyら⁶⁾、桃はKertesz⁷⁾あるいは三浦ら⁸⁾がまとめているが、著者らは、梅、桃および桜桃の適熟果のペクチン含有量をしらべるとともに、ペクチン質を分離調製してその化学的性状と、ゼリー特性について検討し、若干の知見を得たので報告する。

実験材料および方法

1. 実験材料

試料としての梅 (*Prunus Mume* Sieb. et Zucc) は、山梨県塩山市産、桜桃 (*Prunus avium* L.) は、山梨県河北町産の里錦を昭和46年6月下旬、桃 (*Plumus Persica* Sieb. et Zucc) は、山梨県山梨町産の白鳳を同年7月中旬、生果市場を経て入手したもので、対照としての市販ペクチンは、レモンを原料とした東京化成株式会社製の E. P. ペクチンを用いた。

2. 実験方法

1) ペクチンの定量 新鮮果実を除核し、果皮をつけたまま果肉を破碎後、70%アルコールに温浸し、Molish 反応により糖の反応がなくなるまで浸出をくり返し、糖を除いた後無水アルコール、エーテルで処理し、30℃で乾燥後試料とした。

各乾燥試料 3 g をとり、三浦ら⁸⁾、Rouse ら⁹⁾¹⁰⁾の方法を参照し、次のごとく3つの可溶性3区分に分別抽出を行ない、各抽出液について、カルバゾール反応比色定量法により、Spectronic 20 光電比色計 (島津製作所製) を用いて 525 m μ において測定し、無水ガラクトン酸の標準曲線より乾燥試料に対する含有量を求め、新鮮果に対する%で表わした。

水溶性区分 (以下 W-S と略す) は、各試料に水 150 ml を加えて一夜30℃に放置後、遠心分離して W-S を分け、後、再び残渣に水150ml を加えて2時間 30℃に放置後、遠心分離して W-S を分け、両者を合わせて W-S 区とした。ヘキサメタリン酸可溶性区分 (以下 P-S と略す) は W-S を分けた残渣に 0.4%ヘキサメタリン酸ソーダ 150ml を加え、2時間 30℃に放置後、遠心分離により P-S を分け、後、再び同様な操作をくり返し両者を合わせて P-S 区とした。塩酸可溶性区分 (以下 H-S と略す) は P-S を分けた残渣を水洗した後、0.05 N HCl 150 ml を加え、85℃で2時間抽出を行ない、遠心分離して H-S を分け、後、再び同様な操作をくり返し両者を合わせて H-S 区とした。W-S、P-S、H-S の3者について無水ガラクトン酸を定量し、その合計を total 無水ガラクトン酸とした。

2) 分離調製したペクチン質の性状 梅、桃および桜桃のペクチン質の分離調製には、-20℃のフリーザーに入れて冷凍した果実を室温で解凍後、核を除いた後、スライスし、pH 2.0 の塩酸溶液約3倍量を加え、冷却管をつけて30分間、わずかに沸騰がつづく程度に加熱煮沸し、熱いうちに吸引濾過し、濾液を約 $\frac{1}{4}$ 量に70℃において減圧濃縮した。濃縮液から、前報¹⁾のようにアルコール沈澱法により得た沈澱物を常温乾燥し、梅、桃および桜桃ペクチン質を得た。収量は、除核した新鮮果に対し、梅0.64%、桃0.78%、桜桃0.70%、であった。これらのペクチン質と、市販ペクチンについて次の各成分の定量を行なった。

水分、窒素、灰分の定量は常法によった。ペクチン酸カルシウムは、Carré-Haynes 法¹⁰⁾により、無水ガラクトン酸はカルバゾール反応比色定量法により、メトキシル基は、Micro-Zeisel 法¹¹⁾により定量し、エステル化率については、Gee ら¹²⁾の方法により、ペクチン質の酸性カルボキシル基を滴定し、さらにメチルエステルを鹸化して生ずるカルボキシル基を滴定し算出した。

Viscosity は、Christian ら¹³⁾の方法に準じて、100mg のペクチンを1%ヘキサメタリン酸ソーダ100ml 中に溶解させ、Cannon-fenske 粘度計を用い、20℃において測定した。

3) ペクチンゼリーの特性 ペクチンゼリーは、上記分離調製したペクチンおよび市販ペクチンを用いて、Acid in boil 法ならびに Acid in glass 法により調製した。すなわち、Acid in boil 法では、ペクチン質に水を加えて30分間煮沸して溶解させた後、クエン酸、蔗糖を加えて10分間加熱濃縮し、でき上がりゼリー組成がペクチン濃度1%、pH3.0、糖度65%となるように調製し、ゼリーグラスに注入した。Acid in glass 法では、ペクチンを水に溶解させたのち蔗糖を加えて加熱濃縮し、後、クエン酸を加えて攪拌混合し、上記同様のゼリー組成となるように調製した。Cooking jelly の調製には、冷凍果を室温で解凍後、核を除き、スライスし、同量の0.2%クエン酸溶液を加えて、30分間、静かに加熱煮沸後濾過し、その濾液に蔗糖を加えて、pH 3.0、糖度65%になるように仕上げ、いずれも、ゼリーグラスに注入し、20~22℃の恒温器中に24時間放置し直ちに測定した。ペクチンゼリーの測定には、Okada gelometer (中央理研株式会社製) および Curd meter (飯尾電機株式会社製) を用いた。ゼリーグラスは、Okada gelometer 用

Fig. 1. Analysis of recording curve in Okada gelometer.

a: Breaking load (g)

b: Concavity (mm)

α : Softness (degree of angle)

β : Un-stickness (degree of angle)

には直径 5.5cm, 深さ 2.8cm のシャーレーを, Curdrometer 用には直径 2.5cm, 深さ 1.8cm のシャーレーを用いた。

Okada gelometer のプランジャーは直径 1cm の球形のものを用い, その記録曲線は, 青木¹⁴⁾, 松橋¹⁵⁾, 岡田¹⁶⁾の方法を参照し, Fig. 1 のように解析した。

予備実験の結果, 次の条件で測定し, 加重速度を一定に保つために水流調整を2段にして行なった。すなわち, 荷重 6 g/sec キモグラフの回転速度は 0.5cm/sec とした。

一定の速度で荷重を累増し, 表面を破壊するのに要した荷重の大きさ“a”を Okada gelometer のゼリー強度と考えた。凹みの大きさ“b”は破壊の際の変形の大きさであり, 破壊するまでにどのくらい試料が凹んだかを示し“b”が小さいほど変形が少ないことを表わす。柔

Fig. 2. Analysis of recording curve in curdrometer (I).

$$\text{Firmness} = \frac{A_2}{A_1} \cdot \frac{K}{L} \text{ (dyne/cm}^2\text{)}$$

$$\text{Breaking strength} = \frac{F}{S} \cdot g \text{ (dyne/cm}^2\text{)}$$

Fig. 3. Analysis of recording curve in curdrometer (II).

$$\text{Firmness} = \frac{A_2}{A_1} \cdot \frac{K}{L} \text{ (dyne/cm}^2\text{)}$$

$$\text{Consistency} = \frac{B_1}{\alpha} \cdot \frac{1}{S} \cdot g \text{ (dyne} \cdot \text{sec/cm}^3\text{)}$$

らかさ α 角は, 柔らかいほど大きく, 歯切れの目安としての β 角は, 大きいほど歯切れが悪いことを示し, ゼリー食品では, β 角の大きいほど粘性があることを表わしていると考えられる。

Curdmeter では, 感圧軸直径 0.8cm ないし 1.13cm, 重錘 60 g ないし 100 g を用いて測定し, その記録曲線を Fig. 2, 3, 4, のように解析し, 硬さ, 破断力または粘稠度の数値を求めた。Fig. 2 は, 硬さと破断の状態のあるものの解析で, Fig. 3 は, 硬さと粘稠度のあるもので流動性の小さいもの, Fig. 4 は, 硬さと粘稠度のあるもので流動性の大きいものの解析である。

Fig. 4. Analysis of recording curve in curdrometer (III).

$$\text{Firmness} = \frac{A_2}{A_1} \cdot \frac{K}{L} \text{ (dyne/cm}^2\text{)}$$

$$\text{Consistency} = \frac{B_2}{\alpha} \left(1 + \frac{A_2}{A_1}\right)^2 \cdot \frac{1}{S} \cdot g \text{ (dyne} \cdot \text{sec/cm}^3\text{)}$$

K: Spring constant dead weight $\begin{cases} 60 \text{ g} & 3920 \\ 100 \text{ g} & 6533 \end{cases}$

L: Circumferential length of plunger $\begin{cases} 2.51 \text{ (cm)} \\ 3.55 \text{ (cm)} \end{cases}$

S: Area of plunger $\begin{cases} 0.50 \text{ (cm}^2\text{)} \\ 1.00 \text{ (cm}^2\text{)} \end{cases}$

g: Acceleration of gravity 980 (cm/sec²)

α : Speed of sample on movable plate 0.36 (cm/sec)

実験結果および考察

1. ペクチンの含有量

Table 1 は, 梅, 桃および桜桃の分別抽出による各区分のペクチン含有量で無水ガラクトuron酸として%で表わした。梅では, H-S 区が 60.9% を示し, 桃では, W-S 区が 74.3% でもっとも高く, 桜桃では, P-S 区が 42.9%, つづいて H-S 区が 40.4% を示している。

W-S 区には, 水に可溶性の高メトキシルペクチニン酸およびペクチン酸の可溶性塩類が含まれ, P-S 区には水に不溶性のペクチニン酸およびペクチン酸の塩類が含まれ, H-S 区には, 主としてプロトペクチンが含まれて

Table 1. Content of pectic substances in fruits

Variety	Content of pectic substances on fresh weight basis							total AGA on dry basis (%)
	H ₂ O-soluble (W—S)		0. 4% (NaPO ₃) ₆ -soluble (P—S)		0.05N HCl-soluble (H—S)		total AGA (%)	
	total		total		total			
	A G A (%)	A G A (%)	A G A (%)	A G A (%)	A G A (%)	A G A (%)		
	“Ume ” (Japanese apricot)	0.07	22. 3	0.06	16. 8	0.20		
Peach	0.26	74. 3	0.08	22. 8	0.01	2. 9	0.35	16. 33
Cherry	0.07	16. 7	0.18	42. 9	0.17	40. 4	0.42	21. 13

AGA=anhydrogalacturonic acid

Table 2. Properties of pectin extracted from fruits

	“Ume”			
	(Japanese apricot) pectin	Peach pectin	Cherry pectin	Commercial pectin
Yield (%)	0.64	0.78	0.70	—
Moisture (%)	12.70	10.70	10.39	10.70
Nitrogen (%)	1.68	1.37	1.89	0.30
Ash (%)	3.49	4.07	1.78	4.00
Ca-pectate (%)	65.50	53.30	65.45	87.00
Anhydrogalacturonic acid (%)	55.44	46.42	54.25	66.50
Methoxyl (%)	5.21	5.46	5.00	6.10
Esterification (%)	68.34	75.48	71.84	73.90
Viscosity (c. p.)	1.1061	1.0612	1.0486	1.1695

いると考えられる。total 含有量では、除核した新鮮果に対し、梅0.33%、桃0.35%、桜桃0.42%で、アルコール不溶性乾燥物に対しては、梅14.33%、桃16.33%、桜桃21.13%であった。これらの含有量は、文献⁽⁴⁾⁽⁵⁾にみられる適熟果の含有量に比べて、梅はやや低く、桃では文献値に前後し、桜桃では、文献値0.24～0.54%の高い方にぞくする含有量であった。

2. 分離調製したペクチン質の性状

分離調製した梅、桃および桜桃ペクチンと市販ペクチンの性状について比較検討した結果を Table 2 に示した。

これらの化学的性状の中で、特に無水ガラクトuron酸の含有量は、梅ペクチン55.44%、桃ペクチン46.42%、桜桃ペクチン54.25%、市販ペクチン66.50%であった。メトキシル基含有量は、梅ペクチン5.21%、桃ペクチン5.46%、桜桃ペクチン5.00%、市販ペクチン6.10%で、無水ガラクトuron酸ベースでは、梅ペクチン9.40%、桃ペクチン11.76%、桜桃ペクチン9.21%、市販ペクチン9.17%となる。Viscosity は、市販ペクチンがもっと

も高く、つづいて、梅、桃、桜桃ペクチンの順であった。いずれも、高メトキシルペクチン-糖-酸-水系によるゲル形成の条件の範ちゅうに入り得る性状をそなえているペクチンだといえることができる。

3. ペクチンゼリーの特性

Okada gelometer および Curdrometer によって測定したペクチンゼリーの特性値を Table 3 に示した。

Okada gelometer 特性値における調製法別によるゼリー特性では、いずれの試料間でも、Acid in glass法によるものが、ゼリー強度が大で、破断の際の変形も少なく、 α 角、 β 角ともに小さい傾向を示している。試料別では、梅ペクチンがもっともゼリー強度が大で、 α 角、 β 角ともにやや小さく硬いゼリー特性を示しているが、市販ペクチンには及ばない。桃、桜桃ペクチンは、類似のゼリー特性を示し、ゼリー強度は、市販ペクチン、梅ペクチンよりも小さく、また α 角、 β 角ともに大で、柔らかいゼリー特性を示している。

Curdrometer による特性値においても、いずれの調製法の場合でも、梅ペクチンゼリーは、市販ペクチンには

Table 3. Characteristics of pectin jellies

		Okada gelometer				Curdmeter			
		Breaking load	Concavity	Softness	Unstickness	method of analysis	Firmness (dyne/cm ²)	Breaking strength (dyne/cm ²)	Consistency (dyne·sec/cm ³)
		(g)	(mm)	(α°)	(β°)				
“Ume” (Japanese apricot) pectin	Acid in boil	104	40	19	106	Fig. 2	4.66×10 ⁴	6.62×10 ⁴	—
	Acid in glass	118	39	17	103	Fig. 2	6.54×10 ⁴	6.86×10 ⁴	—
	Cooking jelly	82	44	28	109	Fig. 2	3.19×10 ⁴	8.47×10 ⁴	—
Peach pectin	Acid in boil	98	48	20	108	Fig. 3	3.35×10 ³	—	2.45×10 ⁴
	Acid in glass	103	46	16	107	Fig. 4	3.74×10 ³	—	4.68×10 ⁴
	Cooking jelly	58	52	34	109	Fig. 4	8.07×10 ²	—	2.76×10 ³
Cherry pectin	Acid in boil	88	41	21	102	Fig. 4	6.54×10 ²	—	9.09×10 ⁴
	Acid in glass	101	38	19	109	Fig. 4	1.59×10 ³	—	1.38×10 ⁵
	Cooking jelly	62	50	42	104	Fig. 4	1.31×10 ²	—	6.13×10 ³
Commercial pectin	Acid in boil	144	47	15	105	Fig. 2	6.69×10 ⁴	9.89×10 ⁴	—
	Acid in glass	170	40	14	104	Fig. 2	1.12×10 ⁵	1.53×10 ⁵	—

及ばないが、硬さ、破断力ともに大であり、桃、桜桃ペクチンゼリーは、柔らかく、粘稠度の高いゼリー特性を示した。桜桃および桃ペクチンゼリー間では、桜桃ペクチンゼリーの方が、柔らかく、粘稠度が高い。桃ペクチンのメトキシル基含有量は、無水ガラクトuron酸ベースで、かなり高い値を示したにもかかわらずゼリー特性上顕著な差を示さなかったのは、桃ペクチンの無水ガラクトuron酸含有量が低いことによるものと考えられる。

Acid in boil 法および Cooking jelly が Acid in glass 法によるペクチンゼリーにくらべて、いずれの場合も、ゼリー強度が小で、柔らかく、破断力も小さい結果を示したのは、酸を加えて煮沸すると酸によってペクチンが分解して分子量が小さくなるためであろう。分子量の大小とゲル化力の関係は深く、ペクチンの分子量が大きいほどゲル化力が大であると考えられているが、この問題については今後検討したい。また、Cooking jelly には、各種の塩類やパルプ質なども共存し、複雑なゲル化の条件のもとに、やや異なったゼリー特性を示したと考えられる。

要 約

以上の結果を要約すると、次のようである。

1) 梅、桃および桜桃のペクチンの含有量は、無水ガラクトuron酸としての total 含有量で、除核した新鮮果肉に対し、梅0.33%、桃0.35%、桜桃0.42%で抽出区分の比率では、梅は H-S 区が60.9%をしめ、桃は W-S 区が74.3%でもっとも高く、桜桃では P-S 区が42.9%つづいて H-S 区が40.4%をしめている。

2) 分離調製したペクチン質の化学的性状について特

に無水ガラクトuron酸の含有量は、梅ペクチン 55.46%、桃ペクチン46.42%、桜桃ペクチン54.25%で、メトキシル基含有量は、梅ペクチン5.21%、桃ペクチン5.44%、桜桃ペクチン5.00%で、いずれも市販ペクチンの含有量(6.10%)に前後し、高メトキシルペクチン-糖-酸-水系によるゲル形成の条件の範ちゅうに入り得る性状をそなえているペクチンだといえることができる。

3) Okada gelometer および Curdrometer によるペクチンゼリーの特性については、梅ペクチンゼリーは、総体的に市販ペクチンゼリーには及ばないが、ゼリー強度が大で、硬く、破断力も大きく、桃および桜桃ペクチンゼリーは、いずれも柔らかく、粘稠性の大きいゼリー特性を有することが認められた。

(本研究の要約は、昭和46年11月、日本栄養・食糧学会関東支部会において、講演発表した。)

文 献

- 1) 木原芳次郎, 川端晶子: 栄養と食糧, 18, 258 (1965)
- 2) 木原芳次郎, 川端晶子, 福島晴子, 関 春代: 食品工誌, 18, 383 (1971)
- 3) 川端晶子, 福島晴子, 澤山 茂, 木原芳次郎: 東京農大, 農学集報投稿中,
- 4) 三浦 洋, 萩沼之孝, 水田 昂, 高野和子: 食研報告, No. 22, 95 (1967)
- 5) Davignon, L.: Thèses présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, p. 21 (1959)
- 6) Money, R. W. and Christian, W. A.: J. Sci. Food. Agr., 1, 8. (1950)
- 7) Kertesz, Z. I.: The pectic substances, (Interscience Publ.) p. 310 (1951)
- 8) 三浦 洋, 萩沼之孝, 水田 昂: 園学誌, 32, 27 (1963)

- 9) Rouse, A. H., Atkins, C. D. and Moore, E. L.: *J. Food Sci.*, **27**, 419 (1962)
- 10) 小原哲二郎, 鈴木隆雄, 岩尾裕之: 食品分析ハンドブック, p 237 (1969), 建帛社 (東京)
- 11) 左右田徳郎, 江上不二夫: 多糖類化学, p. 93 (1955), 共立出版 (東京)
- 12) Gee, M., McComb, E. A. and McCredy, R. M.: *Food Res.* **23**, 72 (1958)
- 13) Christian, J. B., Smit and Edwin, F. Bryant, : *J. Food Sci.*, **33**, 262 (1968)
- 14) 青木 宏: 農化, **39**, 262, (1965)
- 15) 松橋鉄次郎, 島田俊夫: 食品工誌, **18**, 370 (1971)
- 16) 岡田 稔: *New Food Indus.*, **11**, 1 (1969)

(昭和46年12月6日受理)