栗の成分と加工法に関する研究 (第4報)

栗果のペクチン質と2価イオン*

別所康守**・真部孝明**・児玉雅信**・久保 進**

栗加工品の水煮後の肉質と化学成分との関連について、比重によって分別した4区の試料について比較検討し、澱粉、蛋白などについてはすでに報告した¹⁾。

植物体が、蒸煮、水煮などによって軟化するの、一般には細胞同志を結合させている中層ペクチンが可溶化されるためであると考えられている²⁾³⁾。栗の水煮後の肉質に対しペクチン質が当然関与すると考えられる。またペクチン質はCa, Mgなど2価イオンと結合して不溶化されているが、その程度によって軟化に影響を及ぼすことが考えられる。

栗に比較的組成が類似している馬鈴薯、甘藷について、ペクチン質、2価イオンと肉質硬度などとの関係については、BETTELHIMら⁴⁾、BAUGARDNERら⁵⁾、奈良⁶⁾、鈴木ら⁷⁾三輪ら⁸⁾の報告があるが、栗についての報告はみられない。そこで比重の異なる試料についてペクチン質、2価イオンの差をみた。ペクチン質と結合した2価イオンの割合は、成熟度によっても異なり、また貯蔵中に変化するとも考えられるが、予備的に数種の無機イオンを可溶型のものと不溶型(結合型)に分けて測定した。

材料および方法

1. 材 料

前報¹⁾に用いたと同じ試料。

2. 方 法

試料調整などは前報¹⁾と同様に行なった。

1) ペクチンの定量

奈良⁶⁾の方法を参考につぎのように行なった。

i) 抽 出

○水抽出：粉末 500 mg を 10 ml の目盛付遠心分離管に取り、80% エタノールで数回洗浄したのち水で 10

ml とする。常温で 2 時間抽出し、遠心分離、上澄を試料とした。水煮後のものは 200 mg を用いて行なった。

○塩類抽出：粉末 200 mg を用い水抽出の場合と同様前処理し、0.4% ヘキサメタリン酸ナトリウムで 10 ml とし、常温で 2 時間抽出したのち遠心分離上澄を試料とした。

○熱水抽出：粉末 100 mg を用い、前処理後水で 8 ml とし、熱水中で 60 分抽出、冷却後 10 ml とした。

○塩酸抽出：粉末 100 mg を用い、前処理後 0.05 N 塩酸で 8 ml とし、熱水中で 60 分抽出、冷却後 10 ml とした。

以上の方法で抽出されるペクチンからつぎの計算で各抽出区分のペクチン量を求めた。

○水溶性ペクチン=水溶出

○熱水可溶性ペクチン=熱水抽出-水抽出

○塩類可溶ペクチン=塩類抽出-水抽出

○塩酸可溶ペクチン=塩酸抽出-熱水抽出

○全ペクチン=塩酸抽出

ii) 定 量

カルバゾール比色法により、無水ガラクトロン酸として表わした。奈良⁶⁾は抽出液中の澱粉を N.B.C. 製 α-アミラーゼで除いているが、国産のアミラーゼ(片山化学精製 α-アミラーゼ)について粘度低下法でペクチナーゼ

第1表 α-アミラーゼのペクチナーゼ活性

時 間 (分)	0	15	30	60	90	(時間) 24
粘 度 (秒)	21.9	21.8	21.9	21.8	21.8	21.8

注:

基質 0.5% ペクチン { 0.2% ヘキサメタリン酸ナトリウム }
 0.1% 塩化ナトリウム } 等量混合
 酵素 0.5% アミラーゼ 0.2M, pH 6.2 アセテートバッファー

* 愛媛総指業第36号

** 愛媛県総合化学技術指導所(松山市宮西町 75)

Studies on the Constituents and Processing Methods of Japanese Chestnut. Part IV. Pectic substances and divalent ions. By YASUMORI BESSHO, TAKAOKI MANABE, MASANOBU KODAMA and SUSUMU KUBO.

ゼ活性をみたところ、第1表のように活性がみられなかった。これを用いて澱粉を除いた。10 ml の目盛付試験管に抽出液 5 ml を取り、塩酸抽出区は中和後、0.5% アミラーゼ (0.2 M 酢酸緩衝液 pH 6.2) 1 ml を加え 40°C に保ち、ヨウ素反応が消失後、0.5 N 水酸化ナトリウム 1 ml を加え 60 分脱メチルした。これに 5 N 酢酸 1 ml, 1 M 塩化カルシウム 1 ml を加え加熱、冷却後遠心分離し、沈澱を水で洗浄、これに 0.5% EDTA (pH 12) 1 ml を加え水で全量を 10 ml とした。この 2 ml を用いてカルバゾール比色法⁹⁾を用いて定量した。ただしカルバゾールは 0.1% アルコール溶液、反応は 30°C 90分とした。

2) 無機イオンの定量

粉末を 550°C で灰化、常法どおり塩酸に溶解したのち、Na, K は炎光分析, P は比色法, Ca はカルセインを, Mg は E.B.T. を指示薬としてキレート滴定によった。可溶型と不溶型の分別は、粉末 2 g を水 50 ml で 2 時間ずつ 5 回抽出、遠心上澄を除き、残渣を灰化測定したものを不溶型とし、全体を測定した値との差を可溶型とした。

結 果

栗の比重別のペクチン含量およびその組成、水煮による変化は第2表に示した。栗果のペクチン含量は、250~390 mg%, 乾物当たりになると 750~1000 mg% で比重の大きい栗ほど高いが、比重 Bé 8 を境にしてそれ以上のものはあまり差がない。

水溶性のペクチンは比重 Bé 6> のものにはほとんど含まれず、それ以上のものには 15~20 mg% 含まれる。塩類可溶のものは Bé 6> のものには含まれず、8 以上になると急増する。塩酸可溶のものも比重が大きくなるほど多い。これに反し、熱水可溶のものは Bé 6> のものももっとも高い値を示した。

水煮後の全ペクチン量は吸水することによって見かけ上減少しているが、乾物当たりで計算するとむしろ増加している。増加の割合は比重の小さいものほど大きく、8> のものは約 15%, 8< のものは 3~5% であった。

つぎに栗果の Ca, Mg を測定した結果を第3表に示す。Ca は Bé 6> のものももっとも高く、Mg は 6~8 のものももっとも高い。2価のイオンを一括して当量で表わすと比重の小さいものほど含量が高い。

これらのイオン酸化物が灰分中に占める割合は第4表のように 10~13% であった。

Ca, Mg などがペクチンと結合して不溶化していると

第2表 栗生果および水煮果のペクチン含量
(無水ガラクトuron酸 mg%)

比重 (Bé)	試料 溶解性	生 果		水 煮 後	
		新鮮物 当たり	乾 物 当たり	新鮮物 当たり	乾 物 当たり
6>	水 溶 ペ ク チ ン	1	4	79	305
	塩類可溶ペクチン	—	—	60	231
	熱水可溶ペクチン	141	427	79	304
	塩酸可溶ペクチン	105	327	62	252
	全 ペ ク チ ン	246	748	220	861
6~8	水 溶 ペ ク チ ン	15	44	72	262
	塩類可溶ペクチン	15	44	93	337
	熱水可溶ペクチン	132	383	99	369
	塩酸可溶ペクチン	144	375	83	303
	全 ペ ク チ ン	276	801	254	924
8~10	水 溶 ペ ク チ ン	17	47	87	311
	塩類可溶ペクチン	108	295	77	274
	熱水可溶ペクチン	122	334	78	277
	塩酸可溶ペクチン	212	578	120	426
	全 ペ ク チ ン	351	959	285	1014
10<	水 溶 ペ ク チ ン	20	52	80	270
	塩類可溶ペクチン	95	246	96	320
	熱水可溶ペクチン	136	352	80	268
	塩酸可溶ペクチン	230	592	147	491
	全 ペ ク チ ン	386	996	307	1029

第3表 栗果の Ca, Mg 含量

成分 比重	Ca(mg%)		Mg(mg%)		2 価イオン 当量 (mM/100g)	
	新鮮物	乾物	新鮮物	乾物	新鮮物	乾物
6>	24.8	80.0	26.9	81.7	1.76	5.35
6~8	20.2	58.4	31.5	91.3	1.80	5.22
8~10	21.6	59.0	30.0	81.6	1.76	4.83
10<	20.2	52.3	23.1	85.4	1.86	4.81

第4表 栗の灰分組成 (灰分中%)

無 機 成 分	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅
つ く ば	51	2	4	7	16
文 献 値 ¹⁰⁾ *	48.7	1.2	4.6	8.1	23.6

注: * ほかの成分は略した。

第5表 栗無機イオンの溶解性（乾物中 mg%）

無機イオン 溶解性	灰分	K	Na	Ca	Mg	P
可 溶 型	2350	1034	29	43	80	114
結 合 型	360	118	11	35	34	50
合 計	2710	1152	40	83	114	194
可 溶 型 %	87	90	73	59	70	73

するならば、結合したものの割合も重量な因子となると考えられる。比重別の試料を欠いたが、赤中種を用いて、K, Na, Ca, Mg, P について可溶型のものと、不溶型のものに分けて測定した。第5表のように灰分全体では87%が可溶型であり、とくにKは90%が、Na, Pは約70%が可溶型であった。2価イオンのうちMgは70%が可溶型であるが、Caは60%程度で比較的多くのものが不溶の型で含まれていた。

考 察

ペクチン質と硬度¹⁾との関係をみると、比重 Bé8 を境に硬度が高くなるのに対し、塩類可溶ペクチン、全ペクチンなどが対応した傾向を示す。全ペクチン中でも水煮処理で可溶化しない区分（全ペクチン-熱水可溶ペクチン）の割合は Bé8 > のものが45~50%であるのに対し Bé8 < のものは60%含まれる。比重の小さいものは成熟過程からみて未熟であるとするならば、栗果が成熟するに従ってペクチン質が増加し、そのうちでもプロトペクチン（熱水で可溶化されないペクチン）、Ca, Mgなどと結合したペクチン（塩類可溶ペクチン¹¹⁾）が増す。このように比重と硬度との関係は、蛋白質、澱粉質の影響とともにペクチン質も関与しているものと考えられる。

水煮によって起こるペクチン質組成の大きな変化は、水溶性のペクチンが増大することであるが、生果試料から熱水抽出されるペクチンのすべてが水溶性になっているのではなく、約70~80%が可溶化しているにすぎない。これは同じ加熱処理でも組織のまま、粉末化して抽出した場合の相違であろう。

いっぽう水煮栗中の水溶性ペクチン+熱水可溶ペクチンは、生果中のそれよりも高い。これは1度の抽出処理よりも水煮時と抽出時の2回加熱を受けることにより、ほかの溶性区分のものが可溶化したとみられる。このこ

とは水煮を長くすると柔らかくなっていくことの1原因とも考えられる。

塩類可溶ペクチンと Ca, Mg の全量との関連はみられなかったが、分別定量の結果 Ca イオンが他のイオンに比べ不溶型の割合が多いことは、ペクチンと結合しているものの割合が肉質に関与する可能性を示すものと思われる。比重分別した試料を欠いたのでこの場合ペクチン（とくに塩類可溶ペクチン）との関連は明らかでないが、三輪ら⁸⁾も甘露の場合で述べているように生体中には全ペクチンのカルボキシル基と結合するに十分の Ca, Mg が含まれていると考えられるので、ペクチンのメチル化度と2価イオンとの結合の割合は肉質の成熟中の変化、貯蔵中の変化、水煮後の肉質などに影響を持つことが考えられる。

要 約

栗果中の全ペクチン含量は240~390 mg% で比重の大きいものほど高かった。水煮によって乾物当たりのペクチン量は増加し、水溶性ペクチンが著しく増加した。

水煮後の硬度と全ペクチン量、熱水可溶ペクチン、塩類可溶ペクチンなどとは関係がみられた。

2価イオンの全量と塩類可溶ペクチンとの関連はみられなかったが、Ca イオンは比較的不溶型のものが多く、2価イオンの全量よりも、ペクチンと結合したものを測定する必要を認めた。

文 献

- 1) 真部孝明・久保 進・別所康守・児玉雅信：食品工誌，13，517 (1966)。
- 2) 高木和男：調理学，(柴田書店)，p. 105 (1964)。
- 3) 小沢潤二郎：食品工誌，10，338 (1963)。
- 4) BETTELHEIM, F.A. and STERLING, C.: *Food Res.*, 20, 118 (1954)。
- 5) BAUMGARDNER R.A. and SCOTT, L.E.: *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, 83, 629 (1963)。
- 6) 奈良省三：三重大農，18，41(1958)。
- 7) 鈴木繁男・瓜谷郁三・村松敬一郎：農業及園芸，21，555 (1948)。
- 8) 三輪知雄・藤崎三雄・田中国治・高野克夫・村上浩：科学，16，97 (1946)。
- 9) McComb, E.A. and McCREADY, R.M.: *Anal. Chem.*, 24, 1630 (1952)。
- 10) 岩田久敬：食品化学，第5版，(養賢堂)，p. 287 (1951)。
- 11) 三浦 洋・萩沼之孝・水田 昂：園芸，32，27 (1963)。

(1967 年 1 月 27 日受理)