大根ペクチン-塩化ナトリウム溶液の粘度と金属元素 含量に及ぼす Ca 塩の影響とその機構について

金子憲太郎*・岩田光江*・渡辺光代**・前田安彦***

Effect of Added CaCl_2 on Viscosity of Radish Root Pectin-NaCl Solution and its Reaction Mechanism

Kentaro KANEKO*, Mitsue IWATA*, Teruyo WATANABE** and Yasuhiko MAEDA***

* Laboratory of Food Science, Koriyama Women's Junior College,
Kaisei, Koriyama-shi, Fukushima, 963

** Research Laboratory of Food, Koriyama Shokuhin Kogyo Danchi, Tomobana,
Kubota, Fukuyama-cho, Koriyama-shi, Fukushima, 963

*** Department of Agricultural Chemistry, Utsunomiya University,
Mine-machi, Utsunomiya-shi, Tochigi, 320

The effect of added CaCl_2 on relative viscosity of the radish root pectin-NaCl solution and its reaction mechanism were investigated. The results obtained were as follows: (1) Viscosity of the pectin-NaCl solution gradually increased along with an increase of the amount of added CaCl_2 . (2) Carboxyl groups of pectin in the NaCl solution were found to react with NaCl to form Na-salt, and also the other elements, Ca, Mg and K, originally combined with carboxyl groups were exchanged with Na to some extent. (3) The Na bound to carboxyl groups of pectin in the NaCl solution was found to be exchanged with Ca by adding CaCl_2 to the solution, causing an increase of viscosity of the solution. It was assumed that CaCl_2 added to the radish root pectin-NaCl solution lead to the ion exchange of Na of carboxyl groups of pectin with Ca, which might introduce much cross-linkages within pectin molecules, and increased viscosity of the pectin-NaCl solution as well as crisp palatability of salted radish root products as reported in the previous paper.

(Received Mar. 12, 1983)

前報¹⁾において大根のペクチン水溶液の粘度は塩化ナトリウムによって増加し、そのことはペクチンのカルボキシル基に Na が結合することに起因する pH の低下に大きく依存することを報告した。そして塩蔵大根のクリスプ性はそのことにも影響をうけるであろうと考えた。

そこで、大根のペクチンは低エステル化ペクチンである²⁾ことと低エステル化ペクチンはカルシウムのような多価陽イオンの塩類によってゲル化する³⁾こと、さらに塩蔵大根のクリスプ性がカルシウム塩によって増大すること⁴⁾などをあわせ考えると、前報¹⁾で、塩蔵大根のク

リスプ性が塩化ナトリウムによる大根ペクチン水溶液の粘度の増加に依存するところが大きいと考えたのと同様な考え方から塩化ナトリウム溶液中における大根ペクチンの物性も Ca 塩の影響をうけることが推察される。

従って、Ca 塩が塩化ナトリウム溶液中における大根ペクチンの物性にどのような影響を及ぼすかについて知ることは塩蔵大根のクリスプ性を理解するうえからも意義があると考ええる。そこで、本報では大根ペクチン-塩化ナトリウム溶液の粘度に及ぼす塩化カルシウムの影響について検討し、さらに、その機構を Ca, Mg, Na, K 含量の変化から考察した。

* 郡山女子大学短期大学部 (〒 963 福島県郡山市開成 3-25-2)

** 郡山食品工業団地食品検査所 (〒 963 福島県郡山市富久山町久保田字郷花 4-12)

*** 宇都宮大学農学部農芸化学科 (〒 320 栃木県宇都宮市峰町 350)

実験方法

1. 大根ペクチンの調製

採取直後の練馬群理想大根(重さ 1.2~1.4 kg, 長さ 34~37 cm, 太さ 4.5~6.5 cm)の粗細胞壁²⁾から前報⁵⁾と同様な方法で濃縮, 透析, 乾燥を行うことによって得られた物質を大根ペクチンとした。なお, 得られたペクチンの *m*-ヒドロキシジフェニル法²⁾によるガラクトuron酸含量は86.2%, クロモトロブ酸法²⁾によるメトキシル基含量は4.2%であり, 赤外吸収スペクトルは前報¹⁾と同様に市販の柑橘ペクチン及び同ペクチン酸(いずれも和光純薬製)のそれと比較してカルボキシル基に遊離形と塩形の特徴を示す吸光特性がみられた。

2. 粘度の測定

大根及び柑橘ペクチン(和光純薬製)の1%水溶液に塩化ナトリウム溶液ないし塩化ナトリウムと塩化カルシウム溶液を混合した場合の粘度をオストワルド粘度計により30°Cの恒温水槽中で測定し, 相対粘度(η_{rel})としてあらわした⁶⁾⁷⁾。

3. pH の測定

日立-堀場製のpHメーター(F-7 II)を使用した。

4. ペクチンの Ca, Mg, Na, K 含量の測定

Mg, Na, K 含量は試料の1%塩酸溶液について日立207型原子吸光分光光度計により直接噴霧原子吸光法⁸⁾, Ca 含量は試料を500~550°Cのマッフェル炉で灰化したのち, 1%塩酸溶液と10%塩化ランタン溶液で一定量にしてから原子吸光法⁹⁾によって測定した。なお, 10%塩化ランタン溶液はLa濃度として10000 ppmになるように添加した。

実験結果及び考察

1. 大根ペクチン-塩化ナトリウム溶液の粘度に及ぼす塩化カルシウムの影響

Fig. 1 はペクチンの塩化ナトリウム溶液に塩化カルシウム溶液を混合した場合にみられる粘度の変化をペクチン水溶液における場合と比較した結果である。

ペクチンの塩化ナトリウム溶液は1%ペクチン溶液30 ml に25% (w/v) 塩化ナトリウム溶液 10 ml を混合することによって調製し, 塩化カルシウムの添加は無水塩化カルシウム(試薬特級)溶液(8.3 mg CaCl_2/ml)をペクチン 1 g に対する Ca としての添加量が 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.75 mmol になるようにマグネチックスターラーで攪拌しながら加え, 水によりそれぞれの液量を 47 ml にした。この時のペクチン及び塩化ナトリ

Fig. 1 The effect of added CaCl_2 on relative viscosity of radish root pectin solutions containing NaCl

The pectin solutions, containing 0.64% of pectin, 5.32% of NaCl, and various amounts of CaCl_2 corresponding to 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25 and 1.75 mmol of Ca for 1 g of pectin, were used. The control was prepared without NaCl.

- : radish root pectin in water (control)
- : radish root pectin in NaCl solution

ウムの濃度はそれぞれ0.64, 5.32%であった。(以下試験区とする)。なお, 対照区には25% (w/v) 塩化ナトリウム溶液のかわりに同容量の水を混合し, ペクチン濃度を試験区のそれと同様にした。(以下対照区と略す)。

Fig. 1 に示すとおり対照区の粘度は塩化カルシウム溶液の添加により特徴ある変化を示した。すなわち塩化カルシウム無添加時の粘度は2.4であったが, 塩化カルシウムをペクチン1 g に対する Ca 含量が 0.25 mmol になるように加えた場合 4.6 (1.9 倍), 同様に 0.50, 0.75 mmol ではそれぞれ 9.8 (4.1 倍), 10.4 (4.3 倍) と増加した。しかし, Ca 含量 0.75 mmol を境にして 1.25 mmol までは急激に, それ以上では僅かに減少した。このことは, 低メトキシル基ペクチンゼリーの硬さ, 付着性はペクチン 1 g に対する Ca 添加量がある範囲までは添加量を増すに従って増加するがそれ以上になると急激に低下するという報告¹⁰⁾と類似性があると考えられる。しかし, このことの理由については全く不明であり, 今後検討する課題と考えている。

それに対して試験区の塩化カルシウムによる粘度の増加は対照区のそれに比べて顕著でなかったが、その傾向は全く異なっていた。すなわち、粘度は Ca 含量の増加に伴い直接的に漸増し、ペクチン 1 g に対する Ca 含量が 1.75 mmol になるように塩化カルシウムを添加した場合の粘度は塩化カルシウム無添加時のそれ (6.8) の約 1.2 倍 (8.0) であった。そして、この時の粘度は対照区のそれ (6.5) の 1.2 倍であった。

以上のことから大根ペクチン-塩化ナトリウム溶液の粘度は塩化カルシウムの添加量の増加に伴って急増ではないが漸増することが明らかになった。それに比べて、大根ペクチン水溶液の粘度は塩化カルシウムの添加量が本実験の濃度範囲に関するかぎりある限界を超すと低下することが分った。

2. ペクチンの金属元素含量に及ぼす塩化ナトリウムと塩化カルシウムの影響

上記のとおり塩化ナトリウム溶液を加えた大根ペクチン溶液の粘度は、塩化カルシウムの添加によって増加する。一方、前報¹⁾で述べたように大根ペクチン水溶液の粘度は塩化ナトリウムによって増加し、その際にペクチンのカルボキシル基は塩化ナトリウムと反応して Na 塩を形成して溶液の pH の低下を起す。また、Ca や Mg などの多価陽イオンはペクチンに架橋結合や配位結合をしてゲル化させる¹¹⁾ことが知られている。

そこで、大根ペクチンの塩化ナトリウムを含む溶液に塩化カルシウムを添加した時に、塩化カルシウムとペクチンとの間にどのような反応が起るかを推定するため、添加後に透析を行い、その前後におけるペクチン中の Ca, Mg, Na, K の含量の変化を検討した。

(1) ペクチンの Ca, Mg, Na, K 含量に及ぼす塩化ナトリウムの影響

大根ペクチンに、もし Ca, Mg, Na, K がカルボキシル基の塩として存在するならば、それらが塩化ナトリウムによりどのような影響をうけるかを 知るために、1% ペクチン溶液に 25%(w/v) 塩化ナトリウム溶液と水を混合してペクチン濃度 0.6% の 0, 1, 5, 10% 塩化ナトリウム溶液を調製し、透析して遊離の無機塩類を除去した後、溶液の pH と上記の無機陽イオン含量を測定した。この際の透析は供試液をセルロースチューブ (ビスキング社製, シームレス・セルロース・チュービング) に充填し 5~10 倍量のイオン交換精製水を用い室温で約 96 時間の間 マグネチックスターラーで攪拌しながら透析 (10~15 回) を繰返した。なお約 96 時間の透析後における透析外液の直接噴霧原子吸光法による Na 含量は

いずれも陰性であった。また、透析後の容量は濃縮により透析前のそれに合致させた。

Fig. 2 に示したように透析前後で pH に変化が認められる。すなわち、透析前のペクチン溶液の pH は塩化ナトリウム濃度が 0, 1, 5, 10% と増加するのに伴って 3.31, 2.93, 2.67, 2.46 と減少し、透析後はそれぞれ逆に 3.33, 3.89, 4.08, 4.22 と上昇した。透析後に pH が高くなることは赤外線吸収スペクトルの結果¹⁾からも明らかにようにペクチンのカルボキシル基の H イオンが塩化ナトリウムの Na により置換されて Na 塩に変化したことを示していると考えられる。従って透析前における pH の低下はペクチンのカルボキシル基の Na 塩が多量に存在する Na イオンのために非解離状態で存在し、その際生成した H イオンの濃度が置換した Na イオンと当量だけ増加したために起ったと考えられる。また、透析後の pH の上昇は共存した多量の Na と Cl イオンが除去された結果、上記したカルボキシル基の Na 塩から Na イオンが解離し、それと当量の H イオン濃度が減少したためであり、また当初からカルボキシル基に Ca, Mg, Na, K などが塩として結合していたとすれば同様な理由でその解離が起ったためと考えられる。

次に無機陽イオン含量の測定結果を Table 1 に示す。この結果、透析を繰返したペクチン溶液の Na 含量は、初め 2.26 mmol であったが、塩化ナトリウム濃度の増加に伴い多くなり、10% 塩化ナトリウムの時には始めの 57.8 倍 (130.70 mmol) に増えていた。以上のことからこの Na の増加は前述の透析後のペクチンの pH 増加と相関して変化することが認められる。

また、Na の増加とは逆に Ca, Mg, K が顕著な減少を示した。これらのことから塩化ナトリウムの Na は単にペクチンのカルボキシル基に結合するのみではなく、ペクチンに架橋結合をしている Ca や Mg のような多価陽イオンおよびカルボキシル基に K 塩として結合していると考えられる K のような 1 価の陽イオンとも置換反応を起すことが推察される。なお、Na と多価陽イオンとの置換反応の可能性については前報⁵⁾でも指摘したが、本結果により塩化ナトリウムの Na は 1 価陽イオンとも置きかわることが明らかになった。

そこで、以上のような現象が大根ペクチンに特有なことであるか否かを確認するために柑橘ペクチン (和光純薬製) についても上記と同様な方法 (Fig. 2, Table 1) で塩化ナトリウムによる pH と無機陽イオンの変化について検討した。その結果を Fig. 3 と Table 2 に示した。

この結果、pH、無機陽イオンとも大根ペクチンの場

Fig. 2 The effect of added NaCl on pH of radish root pectin solution

The sample solutions containing 0.6% pectin and 0~10% NaCl, prepared by adding 25% NaCl solution (w/v) and water to 1% radish root pectin solutions were dialyzed to desalt before the pH measurement.

●—●: before dialysis ●---●: after dialysis

Table 1 Effect of the concentration of NaCl on Ca-, Mg-, Na- and K-contents in radish root pectin in solution (m mol.)

Concentration of NaCl (%)	Ca	Mg	Na	K
0	2.58	6.04	2.26	3.00
1	2.08	2.08	90.78	1.54
5	1.55	0.71	92.74	1.33
10	0.93	0.63	130.70	1.51

The method of sample preparation was the same as that in the note of Fig. 2 and the analyses were performed after dialysis.

合とほとんど同様な変化の傾向を示した。すなわち、pH (Fig. 3) は透析前後で異なっており、透析前のそれは塩化ナトリウム濃度の増加に伴い低下し、透析後は上昇していた。同様に金属元素 (Table 2) は Na の増加に伴い、Ca, Mg, K が減少していた。このことから、柑橘ペクチンの多価及び1価陽イオンも大根ペクチンの場合と同様に塩化ナトリウムの Na により置換されることが考えられるし、このような反応はペクチン質一般に共通する現象と思われる。

(2) 大根ペクチン-塩化ナトリウムによる金属元素置換反応に及ぼす塩化カルシウムの影響

(1)と前報¹⁾⁵⁾では赤外吸収スペクトルの結果から、塩化ナトリウム溶液中の大根ペクチンのカルボキシル基は塩化ナトリウムと化学反応を起して Na 塩に変化すること

Fig. 3 The effect of added NaCl on pH of citrus pectin solutions

The experiment was carried out in a similar manner as mentioned in the note of Fig. 2.

Table 2 Effect of the concentration of NaCl on Ca-, Mg-, Na- and K- contents of citrus pectin in solution (mmol)

Concentration of NaCl (%)	Ca	Mg	Na	K
0	8.90	0.56	0.87	2.72
1	6.78	0.05	50.78	1.82
5	3.83	0.05	64.91	1.51
10	2.38	0.03	87.61	1.31

The method of sample preparation was the same as that mentioned in the note of Fig. 3.

を明らかにした。そこで、塩化ナトリウム溶液中のペクチンのカルボキシル基に結合した Na がさらに添加した塩化カルシウムの Ca によって再置換されるか否かについて検討した。前述した方法 (Fig. 1) と全く同様にペクチンの塩化ナトリウム溶液に塩化カルシウムを添加し、セルロースチューブに充填してから5~10倍量のイオン交換精製水を用い、室温で約96時間の間マグネチックスターラーで攪拌しながら透析を繰返すことによって得たペクチンの金属元素含量を測定した。その結果を Table 3 に示す。なお、約96時間後における透析外液の原子吸光法⁹⁾による Ca 含量は陰性であることから、この時を透析終了時とした。従って透析内液に残存する金属元素をペクチン分子に結合している元素と考えることができる。

この結果、ペクチンの Ca は塩化カルシウムの添加量が多くなるに従って増加し Na のは漸減することが分った。すなわち、当初ペクチンの Ca 含量は 1.48 mmol, Na 含量は 131.9 mmol であったが、塩化カルシウムを添加してペクチン 1 g に対する Ca 添加量が 1.75 mmol

Table 3 Effect of added CaCl_2 on Ca-, Mg-, Na- and K-contents of radish root pectin in the solution containing NaCl (mmol)

Amount of added CaCl_2 *	Ca	Mg	Na	K
0	1.48	1.46	131.96	1.41
0.25	9.10	1.13	120.35	1.08
0.50	14.90	1.46	122.39	1.26
1.00	27.05	1.58	105.96	1.05
1.25	29.70	1.38	93.96	1.36
1.75	40.85	1.21	79.52	0.97

*: Figures are expressed as mmol of Ca in 1g pectin.

The method of sample preparation was the same as that in the note of Fig. 1 and the analysis were performed after dialysis.

となったときの Ca 含量は 27.6 倍 (40.8 mmol) に増加し, Na は 60.3% (79.5 mmol) に減少していた。

またその際 K は Na とほぼ同様な傾向の減少を示したが Mg はほとんど変化しないようであった。これらのことから大根ペクチンは塩化ナトリウム溶液中で、そのカルボキシル基が Na 塩に変化する (Table 1) が、さらに塩化カルシウムを添加することによりその一部が Ca

塩に移行することが推察された。

大根ペクチン水溶液は塩化ナトリウムによる粘度の増加を示すとともに、pH 低下をもたらすので、次にその際の塩化カルシウム添加の影響を検討した。結果は Fig. 4 のようであった。すなわち、塩化カルシウム無添加時の pH は 2.69、ペクチン 1 g につき Ca が 1.75 mmol になるように塩化カルシウムを添加した時のそれは pH 2.64 であり、pH の低下はごくわずかであった。このことは結果的に、主として塩化カルシウムの Ca とペクチンのカルボキシル基に結合している Na あるいは K などの 1 価金属イオンとの間に置換反応が起り、塩化カルシウムから遊離する Cl はそれらの金属塩と反応して中性塩を形成するためと考えることができる。

以上のことから Ca 塩による大根ペクチン-塩化ナトリウム溶液の粘度の増加は塩化ナトリウムによりペクチンのカルボキシル基に結合した Na や本来から結合していた K などの 1 価金属陽イオンが塩化カルシウムの Ca によって置換され、続いて近接ペクチン分子間や分子内に Ca による架橋結合や配位結合¹²⁾が生成し、その結果、ペクチン分子の拡がりや網状構造の緻密化が起ることに起因すると推定できる。

これらのことはすでに報告¹³⁾¹⁴⁾したように大根の塩蔵中に Ca や Mg のような多価陽イオンの塩類を加えた際に起る大根組織のクリスピー性の増大⁴⁾やペクチンの溶解性の変化¹³⁾¹⁴⁾の要因として細胞間ペクチン物質にも同様のメカニズムによる変化が起ることを示唆するものと考えられる。

要 約

大根ペクチン-塩化ナトリウム溶液の塩化カルシウムによるカルボキシル基金属塩の置換現象との関係を検討した。

(1) 大根ペクチン-塩化ナトリウム溶液の粘度は塩化カルシウム添加量の増加に伴って漸増した。

(2) 塩化ナトリウム溶液中の大根ペクチンのカルボキシル基は Na 塩に変化した。また、ペクチンの Ca, Mg, K は塩化ナトリウムの Na によって置換されることが推定された。

(3) 塩化ナトリウム溶液中でペクチンに結合した Na は塩化カルシウムの Ca によって置換されることが明らかになった。

以上のことから、大根ペクチン-塩化ナトリウム溶液の粘度が塩化カルシウムによって増加することは塩化ナトリウムによって Na 塩に変化したペクチンのカルボキ

Fig. 4 The effect of added CaCl_2 on pH of radish root pectin solutions containing NaCl

The samples were the same as those in Fig. 1 and the pH of pectin solutions were measured before dialysis.

シル基の Na が Ca によって置換された結果、ペクチン分子に Ca による架橋結合の生成することに起因すると考えた。そしてこのことは塩蔵大根のクリスピー性が Ca 塩によって増大することの要因になっていると推察した。

文 献

- 1) 金子憲太郎・黒坂光江・前田安彦：日食工誌，**30**，567 (1983)。
- 2) 金子憲太郎・倉沢文夫・前田安彦：日食工誌，**27**，298 (1980)。
- 3) 川端晶子：調理科学，**5**，15 (1972)。
- 4) 金子憲太郎・黒坂光江・前田安彦：日食工誌，**29**，665 (1982)。
- 5) 金子憲太郎・黒坂光江・前田安彦：日食工誌，**30**，483 (1983)。
- 6) 京都大学農学部農芸化学教室編：農芸化学実験書 1，p. 163，産業図書株式会社 (1976)。
- 7) 三浦芳助・米安 実：日食工誌，**29**，460 (1982)。
- 8) 堤 忠一：食品分析法 (日本食品工業学会食品分析法編集委員会編)，p. 257，光琳 (1982)。
- 9) 安井明美・堤 忠一：食品分析法 (日本食品工業学会食品分析法編集委員会編)，p. 269，光琳 (1982)。
- 10) 川端晶子・澤山 茂：栄養と食糧，**28**，17 (1975)。
- 11) 川端晶子：調理科学，**15**，11 (1982)。
- 12) THIBAUT, J. E. and PETIT, R.: *Ind. Aliment. Agric.*, **96**, 1231 (1979)。
- 13) 金子憲太郎・黒坂光江・前田安彦：日食工誌，**30**，94 (1983)。
- 14) 金子憲太郎・黒坂光江・前田安彦：日食工誌，**30**，111 (1983)。

(昭和58年3月12日受理)

新 刊 紹 介

Food Research and Data Analysis

Harald MARTENS and Hellmut RUSSWURM Jr. 編

本書は1982年9月20日から23日まで、ノルウェー・オスロで開催された IUFoST シンポジウムのプロシーディングとして編集刊行されたものである。内容は23項目に分かれており、主として食品研究データの解析方法の研究者が記述している。分光測定情報の解析・可視・近赤外など、脂肪酸組成によるオリーブ油の分類、多変量解析によるパターン識別、穀類の成分定量のための蛍光測定データの多変量解析、香・味、テクスチャーなどの官能試験のデータ解析、コンピュータの開発と利用、食品研究における多変量解析統計方法に関する文献一覧など多岐にわたっている。

Applied Science Publishers Ltd. (London)

A5変形535ページ

40ポンド

新 刊 紹 介

酒づくりのはなし

秋山 裕一著

著者の秋山氏は、元国税庁醸造試験所長で、30年以上日本酒の研究に携っている。本書は日本酒をその製造法の面からつぶさに紹介したもので、初めて知る興味ある話が続き、著者の酒への情熱が、読者にも伝わってくる。内容も、ただの製造法の解説ではなく、その学問的裏付け、古米の方法の紹介、そして、現在のバイオテクノロジーの導入にまで及んでいる。特に、米を蒸さないで、麴で糖化し酒をつくる方法は、生でんぶを糖化する酵素の研究が盛んであるが、これと関連して興味深い。最後に、酒席で酒をすすめられた時の対処の仕方が紹介されており、酒に弱い人には参考になるかも知れない。

B6版，205頁，1200円

技報堂出版 (港区赤坂 1-11-41 第1興和ビル)