キュウリピクルスのテクスチャーとペクチン組成に及ぼす ペクチン・プルラン・キトサン添加の影響

桑原祐二*・大塚暢幸*・真部正敏**

Effects of Pectin · Pullulan · Chitosan on Texture and Pectin Components of Cucumber Pickles

Yuji KUWAHARA*, Nobuyuki OTSUKA* and Masatoshi MANABE**

* Department of Life Science, Matsuyama Shinonome Junior College,
Kuwahara-cho, Matsuyama-shi, Ehime-ken 790

** Department of Bioresource Science, Kagawa University,
Miki-cho, Kida-gun, Kagawa-ken 761-07

In order to improve the texture of cucumber pickles, the effect of addition of natural polysaccharides (low methoxyl and high methoxyl pectin, pullulan, chitosan) on firmness, instead of adding CaCl_2 generally used, was studied by analyzing the characteristic properties of pectin components of cucumber pickles. 1. The effect of low methoxyl and high methoxyl pectin, and pullulan on texture improvement of cucumber pickles was not found. 2. On chitosan treatment, the firmness of cucumber pickles definitely increased as the amount of chitosan increased. 3. With increasing the added amount of chitosan, hexameta-phosphate soluble pectin (PSP) decreased, while hydrochloric acid soluble pectin (HSP) and sodium hydroxide soluble pectin (SSP) increased. Firmness was found to increase in proportion to the increase of the ratio of HSP and SSP in total pectin.

(Received Oct. 12, 1987)

漬物類に加えられたカルシウムイオンは、組織に含まれるペクチン物質と反応して架橋構造が形成されることにより、テクスチャーが改善される¹⁾。著者らもキュウリピクルスについて調べたところ、カルシウムの添加量が増加するにつれて、果肉の硬度が増大することを認めた²⁾。しかし、金属塩の添加はその種類、濃度によっては漬物類に好ましくない風味を呈することがある。

そこで、本実験では漬物類のテクスチャー改善の方法として、金属塩に替わる天然の多糖類をキュウリピクルスに添加し、それらがテクスチャーおよびペクチン組成に及ぼす影響を及ぼすかについて調べた。

実 験 方 法

1. 試料及びピクルスの調製

キュウリは香川県の農家で栽培されたピクルス用品種 Wisconsin SMR 13 を供試した。

キュウリは一果平均重量 24 g、大きさは 7.5×2.5 cm のものを用い、原料に対して食塩（試薬一級、塩化ナトリウム）を 20% 加え、約 3 カ月間室温（15～25℃）に保存した後試験に供した。すなわち、この塩蔵キュウリに含まれる食塩を流水で約 2% になるまで脱塩した。キュウリは丸のまま 450 ml 瓶容器に 270 g 肉詰した。調味液としては市販の食酢（pH 2.47）を 200 g 注入した。

* 松山東雲短期大学生活科学科（〒790 松山市桑原）

** 香川大学農学部生物資源学科（〒760-07 香川県木田郡三木町）

ペクチン等の添加物はこの調味液に溶解して加えた。ピクルスと調味液の入った容器は密封後 75℃、30 分間殺菌した。それを室温で保存し、3 カ月目に試験に供した。

多糖類は、市販の柑橘の低メトキシルペクチン（エステル化度 33.1%）、と高メトキシルペクチン（エステル化度 57.5%）、プルラン、キトサン（脱エステル化度 85%）を使用した。また参考として塩化カルシウム（ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、カルシウムと略称）を使用した。添加量は瓶詰の内容総量 100 g に対するカルシウム及び各多糖類の mg 含量で示した。

2. 硬度の測定

果肉硬度は、前報²⁾の方法に準じて測定した。すなわち、FUDOUH Rheometer を用い、キュウリピクルスの中央部を果皮をつけたままで、3 mmφ 針入弾性用プランジャーを直角に侵入させ、果皮破断時の最大荷重を測定した。

3. アルコール不溶性固形物の調製

キュウリピクルスのアルコール不溶性固形物（AIS と略す）は前報²⁾に従って調製した。

4. ペクチンの抽出と定量

前報²⁾に従って、水可溶性、ヘキサメタリン酸可溶性、塩酸可溶性、水酸化ナトリウム可溶性ペクチン（それぞれ WSP, PSP, HSP, SSP と略す）を抽出し、McComb の方法³⁾に準じて無水ガラクトロン酸含量を求めた。これらの可溶性ペクチンの和を総ペクチン（TP と略す）とした。

実験結果及び考察

1. 果肉硬度に及ぼす多糖成分の影響

多糖類を加えたキュウリピクルスの果肉硬度は、Fig. 1-3 に示す通りである。Fig. 1 は低メトキシルペクチン添加区のものである。対照区のものに比べて、ペクチン添加区のは若干硬度の増加がみられた。すなわち、ペクチンの添加量 200 mg では対照区の硬度 26.8 g/mm² に比べて約 2.6 g/mm² の増加となっている。しかし、この程度の増加ではペクチンの硬度に及ぼす影響はほとんどないと考えられる。一方、カルシウム 100 mg を加えたピクルスは、47.3 g/mm² で硬度の著しい増大がみられた。これは前報²⁾の結果とほぼ同様であった。また、各種濃度のペクチンにカルシウムを 100 mg を添加し、その併用効果を調べたところ、カルシウム単用区の硬度と比べてほとんど変わるところはなかった。

さらに高メトキシルペクチンについても低メトキシルペクチンと同様の試験を行った。その結果は図に示して

Fig. 1 Effect of low methoxyl pectin (LMP) and calcium on firmness of cucumber pickles

○: control ⊙: Ca ●: LMP ⊗: LMP + Ca
Each number on the abscissa indicates the weight of LMP and calcium added per 100 g cucumber pickles tested.

いないが、低メトキシルペクチンにおける結果とほぼ同様であり、添加の効果は認められなかった。低メトキシルペクチンは低濃度ゲルの生成に用いられ、その際、カルシウムを加えればゲルの硬さ、付着性は増加することが知られている⁴⁾。しかしながら、Fig. 1 にみられるように、カルシウム単用に比べて低メトキシルペクチンとカルシウムの併用でキュウリピクルスのテクスチャーを向上させ得なかったのは、果肉組織内で遊離して溶存する低メトキシルペクチンとカルシウムの両者間での反応にとどまり、それらが組織に直接作用を及ぼすようなことがなかったからであろう。Fig. 2 は中性多糖のプルランをピクルスに加えて調べたものである。プルランの添加濃度を 1 000 mg まで高めても硬度は対照区に比べて若干増加するにすぎなかった。

Fig. 3 はキトサンを加えて調べた結果である。キトサンの添加量が 50 mg では硬度への影響は少ないが、200 mg 添加で硬度が 37.0 g/mm²、500 mg 添加で 54.0 g/mm² を示し、添加量が増大するにつれてピク

Fig. 2 Effect of pullulan on firmness of cucumber pickles

○ : control ● : pullulan

The numbers on the abscissa indicate the weight of pullulan added per 100 g cucumber pickles tested.

Fig. 3 Effect of chitosan on firmness of cucumber pickles

○ : control ● : chitosan

The numbers on the abscissa indicate the weight of chitosan added per 100 g cucumber pickles tested.

ルスの果肉硬度は高まった。特にキトサン 500 mg 添加区のもの、カルシウム 100 mg 添加区のものより果肉硬度が高まることがわかった。

このように、供試多糖類の内、酸性多糖のペクチン、中性多糖のプルランは、テクスチャーを改善させる作用がなく、N-アセチル基を持つキトサンにのみ、その作用が認められることは興味ある指摘と思われる。

ピクルスに加えられたキトサンは、ペクチンと反応して、テクスチャーを向上させていることが考えられるため、次に、ピクルスの組織内のペクチンを分画抽出し定量することとした。

2. キュウリピクルスのペクチン含量

Table 1 は多糖類を添加したキュウリピクルスの AIS から分画抽出したペクチン量を示したものである。

対照区、高メトキシル及び低メトキシルペクチン、プルラン添加区では、可溶性ペクチン量の最も高い画分は PSP で AIS 中約 9~13% であった。これは TP のほぼ 60~70% に相当し、残りは 3 画分のペクチンで占め

られた。これに比べてキトサン区では、AIS 当たりの PSP は約 10~5% で、TP に占める構成比 64~33% となり、キトサンの添加量が増すにつれて PSP 含量は低下した。一方、HSP と SSP は増加する傾向が認められ、この両ペクチンを合わせた構成比は、キトサン 50 mg 添加区は 32.0%、200 mg と 500 mg 添加区は、それぞれ 53.6% と 66.5% であった。これはピクルスの果肉硬度を増大させる主要なペクチン画分が、HSP と SSP であることを示している。このことは、カルシウムを用いて調べた前報²⁾の結果を支持するものでもある。このようにキトサンは他の多糖類と異なり、添加量が増すにつれて HSP と SSP の構成比が顕著に高まるという興味ある性質を有しており、その作用様式については解明する必要がある。また、硬度の増大が認められたキトサン 200 mg 以上の添加区とカルシウム 100 mg 添加区の HSP と SSP の構成比は似通っており、従って、キトサンを加えることは、カルシウムを加えるのとはほぼ同じ効果を発揮することが考えられる。しかし、カ

Table 1 Content of soluble pectins in the alcohol insoluble substance (AIS) of cucumber pickles treated with additives

Additives (mg)	Pectin (g/100 g AIS)				
	WSP	PSP	HSP	SSP	TP
Control	0.8	11.6	2.7	1.8	16.9
Calcium					
100	0.5	6.4	3.7	4.4	15.0
Low-methoxyl pectin					
50	1.0	12.7	2.8	1.6	18.1
100	1.3	12.9	3.0	1.6	18.8
200	2.0	13.3	3.0	1.6	19.9
High-methoxyl pectin					
50	1.2	11.4	2.9	1.5	17.0
100	1.4	10.7	2.9	1.6	16.6
200	2.5	12.0	3.3	1.4	19.2
Pullulan					
50	0.9	11.7	2.2	1.3	16.1
200	1.3	10.9	2.0	1.5	15.7
500	2.3	10.0	2.3	1.3	15.9
1000	3.6	8.8	1.8	1.1	15.3
Chitosan					
50	0.6	9.6	3.2	1.6	15.0
200	0.2	6.7	5.4	2.6	14.9
500	0.2	4.8	5.6	4.1	14.6

WSP: water soluble pectin, PSP: 0.4% hexametaphosphate soluble pectin,
HSP: 0.05 N hydrochloric acid soluble pectin,
SSP: 0.05 N sodium hydroxide soluble pectin,
TP: total pectin

ルシウムはペクチン分子のカルボキシル基とイオン結合して、ペクチン間の架橋構造を形成するのに対して、キトサンはペクチン分子と複合体を形成するものと思われ、このような両者の結合の差異がピクルスのテクスチャーにどのような影響を及ぼすかについては不明であり、目下、検討中である。

キトサンは食品、医薬品を始めとして、その応用範囲は広く、今後の利用の進展が期待されている⁵⁾。しかし、工業的には凝集、沈降、ろ過促進の使用に留まっていて、食品工業への具体的な応用はこれからである。

従来、果実、野菜類の加工食品のテクスチャー改善のために、主としてカルシウムが加えられてきたが、本実験の結果からみて、低 pH の食品ではキトサンの使用が可能と思われる。

要 約

キュウリピクルスに低メトキシル及び高メトキシルペクチン、プルラン、キトサンを加え、ピクルスのテクスチャーとペクチン組成に及ぼす影響について検討した。

(1) 低メトキシル及び高メトキシルペクチン、プルランを添加しても、キュウリピクルスの硬度に及ぼす影響はほとんどみられなかった。

(2) キトサンでは添加量が増加するにつれてピクルスの硬度は増大し、キトサン添加の効果が明らかに認められた。

(3) キトサンの添加量が増すにつれて PSP は減少し、これとは反対に HSP と SSP は増加した。TP に占める HSP と SSP の比が高くなるに従ってキュウリピクルスの硬度は高まった。

終わりに本実験を行うに当たり、讃陽食品工業(株)よりキュウリ、(株)加ト吉よりキトサン、(株)林原生物化学研究所よりプルランの提供を受けた。ここに深謝いたします。

文 献

- 1) 金子憲太郎・黒坂光江・前田安彦：日食工誌，30，605(1983).
- 2) 桑原祐二・大塚暢幸・真部正敏：日食工誌，32，710 (1985).
- 3) McCOMB, E.A. and McCREADY, R.M.: *Anal. Chem.*, **24**, 1630 (1952).
- 4) 川端晶子・沢山 茂：栄養と食糧，28, 17 (1975).
- 5) 平野茂博：シーエムシー，30, 201 (1986), (昭和 62 年 10 月 12 日受理)