

No.8813 漬物の歯切れに及ぼす多価陽イオンの影響とその機構に関する研究

金子 憲太郎(郡山女子大学短期大学部)

【目的】ウメ漬けはウメ干しとことなり”歯切れ”がとくに重要視される。すなわち、”歯切れ”の悪いものにはウメ漬けとしての価値がない。

したがって、ウメ漬けを製造する際には、”歯切れ”をよくするために、一般に若どりしたウメが原料にされ、場合によっては各種のCa化合物が硬度保持剤として使用される。これらの事柄はテクチャーに関する興味ある現象ではあるが機構面からの解明は全くなされていない。以上の理由から、今回はウメ果実の肥大中における果実成分を経日的に分析し、その結果を硬度との関係から考察し、各種Ca化合物のCaとペクチン質の結合力の差異からその機構を検討した。

【方法】供試ウメには’高田豊後’種を用い、果実の肥大中における硬度と有機酸、金属元素、ペクチン質を分析した。その際、有機酸はカルボン酸分析計で測定し、金属元素は原子吸光法、ペクチン質はm-Hydroxidiphenyl法で測定した。

ペクチン質とCa化合物のCaとの結合力の差異は次のように検討した。すなわち、分子量、当量重量、メトキシル含量などを明らかにしたペクチン質の水溶液に CaCl_2 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Ca}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ca}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をそれぞれ、当量の0~2.0倍混合後に透析してから各ペクチン質のCa含量を比較し、その差をCaとペクチン質の結合力の差異とした。

【結果】ウメ果実は肥大に伴い、クエン酸の増加、Caの減少、塩酸可溶性ペクチン画分の熱水可溶性ペクチン画分への移行が起り、併せて硬度も低下した。また、早い時期に採取したウメを原料にしたウメ漬けほど軟化しにくかった。さらに、硬度保持剤としてのCa化合物の効力はCaとペクチン質の結合力の強いものほど大きいことが分かった。

これらの結果から次のことが考えられた。1)ウメ果実の肥大中における軟化はペクチン質の網状構造を緻密化させているCaのような多価陽イオンがクエン酸のキレート作用で離脱することにより起こる網状構造の崩壊にも要因がある。2)ウメ漬け原料としてのウメは果肉にCaの多い時期に採取する必要がある。このことは、Caとペクチン質の結合力の強いCa化合物ほど硬度保持作用の大きいことから推察された。

No.8814 食塩による野菜の離漿

大坪 藤代(長崎女子短期大学)

1. 目的

一般に植物細胞は外側に細胞壁があり、その内側に細胞膜を有している。細胞壁は主としてセルロースをはじめとした多糖類からなる透過性の膜であり、水溶性物質を比較的自由に透過することができる。一方、その内側にある細胞膜は主としてタンパク質と脂質とからなり半透性を有している。したがって、水分含量の多い野菜類が「ふり塩」または「たて塩」などにより高濃度な食塩溶液と接すれば、浸透圧の差によって細胞内の水が外部に滲出する、いわゆる離漿現象が生ずる。

漬物をはじめキュウリ揉みなど、味付けと共に離漿を目的として食塩を用いる調理が多い。離漿により野菜の物性が変化し、特有の歯ごたえを与えるものである。

野菜の離漿現象については経験的、定性的に取り扱われているのみであり、定量的に取り扱った報告はほとんどみられない。これは植物細胞液の浸透圧は 10 atm 前後とされているものの、日常食している野菜類の浸透圧に関する測定データが乏しく、また食塩水の浸透圧そのものも希薄溶液では容易に求めることができるものの高濃度食塩水の場合には非理想溶液として取り扱はなくてはならないことも原因の一つであろう。

本研究は野菜の離漿現象を定量化するため、野菜および食塩溶液の浸透圧を実測するとともにダイコンの離漿速度を求め速度論的に考察したので報告する。

2. 実験方法

野菜は日常食している一般的な野菜類27種類を用いた。ミキサーまたは乳鉢で野菜をよく摩砕し、三重ガーゼまたはろ紙にて予備ろ過したのち、 $0.45\mu\text{m}$ ディスク・フィルターで処理して浸透圧測定用試料とした。希薄食塩溶液および野菜の浸透圧は水点降下法による自動浸透圧測定装置 OSMOSTAT OM-6020 (京都第一科学 KK) を用いた。高濃度食塩溶液の浸透圧は簡単な自作ディラトメーターを用い食塩の溶解に伴う体積変化を測定して水の部分モル体積を得たのち、次式により浸透圧を求めた。

$$\text{浸透圧 } \Pi = \left(-RT / V \right) \ln A_w \quad (1) \text{式}$$

ここで、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、 V : 水の部分モル体積、 A_w : 水の活量である。

野菜の離漿例として青首ダイコンを用いた。ダイコンを適当な長さに横に切断し、適当な径をもつコルク・ボラーで縦にくり抜き、一定の長さに切断したものを試料とした。オート・ピペット (pipetman) 用のチップに多数の穴を開け遠沈管とした。これに円柱にくり抜いたダイコン試料を入れ、手回し遠心分離機で $250 \sim 300 \text{ rpm}$ で30秒回転させ、切り抜きにより生じた表面水を除去し、

重量を測定して基本重量とした。再び遠沈管に入れ、定温(±0.1°C制御)、定濃度の食塩溶液に浸漬し、一定時間後取り出し、直ちに手回し遠心機に入れ、上記と同様の条件で遠心分離し、重量を測定して次式によって離漿率を求めた。

$$\text{離漿率} = [(\text{基本重量} - \text{食塩溶液浸漬後の重量} - \text{食塩浸透量}) / \text{基本重量}] \times 100$$

食塩浸透量は離漿率を求めた後のダイコンを乳鉢でよく摩砕し、蒸溜水にて100mlメスフラスコに移してメスアップした後、その1mlをとり、0.02N硝酸銀溶液にて滴定して求めた。

電子顕微鏡によるダイコン組織の観察は2%オスミウム酸により固定し、50, 70および100%エチルアルコールにて脱水した後、グルタールアルデヒドで置換し、臨界点乾燥法にて乾燥した試料を用いた。電子顕微鏡は日立電界放射形走査電子顕微鏡S-4000を用いた。

3. 結果

1) 野菜の浸透圧

野菜類27種類について浸透圧を測定した。その結果を表1に示した。

葉菜類ではレタスが最も低く181mOsm(4.29atm)であり、ネギ405mOsm(9.60atm)、ブロッコリー402mOsm(9.53atm)が高い値を示し、平均値は264mOsm(6.26atm)であった。根菜類ではダイコン291mOsm(6.90atm)、バレイ

表 1 野菜の浸透圧

野 菜		浸 透 圧	
		mOsm	atm
葉 菜 類	セロリ	256	6.07
	コマツナ	318	7.54
	レタス	181	4.29
	グリーン・レタス	225	5.33
	ハクサイ	203	4.81
	キャベツ	360	8.53
	ミツバ	311	7.37
	ネギ	405	9.60
	グリーン・アスパラガス	313	7.42
	カイワレダイコン	185	4.38
	ハウレンソウ	193	4.57
	カブ(葉)	257	6.09
	ザーサイ	232	5.50
	ブロッコリー	402	9.53
	クレソン	185	4.41
緑豆モヤシ	211	5.00	
ダイコン(葉)	259	6.14	
根 菜 類	ダイコン(根)	291	6.90
	ニンジン	606	14.36
	カブ(根)	308	7.30
	タマネギ	376	8.91
	パレイショ	261	6.19
	サツマイモ	596	14.13
果 菜 類	カボチャ	461	10.93
	キュウリ	263	6.23
	白ウリ	233	5.52
	ナスビ	305	7.23

シヨ 261mOsm (6.19atm)が比較的 low, ニンジン 606mOsm (14.36atm), サツマイモ 596mOsm (14.13atm) が high 値を示し, 平均値は 406mOsm (9.62atm) であつた。果菜類ではキュウリ, 白ウリが low, それぞれ 263, 233mOsm (6.23, 5.52atm) であり, カボチャが high, 461mOsm (10.93atm) を示し, 平均値 315mOsm (7.47atm) であつた。

2) 食塩溶液の浸透圧

1モル溶液までの希薄食塩水の浸透圧は前記の自動浸透圧測定装置で測定した。その結果を図1に示した。

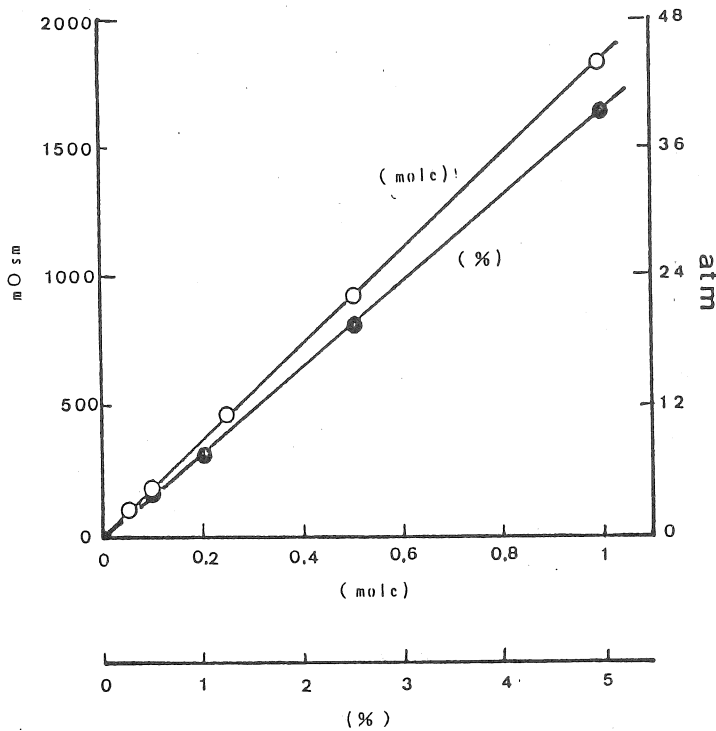


図 1 食塩濃度と浸透圧との関係

高濃度食塩溶液については食塩を25°Cにおいて水に溶解したときの体積変化をディラトメーターによって求め、食塩のモル分率に対し平均モル容積をプロットし(図2)、水の部分モル体積を得て(1)式により求めた。

水の部分モル体積は曲線の接線を食塩のモル分率ゼロに外挿した点として得られる。例えば、飽和食塩水の場合には図2から水の部分モル容積、17.57 ml/molが得られ、(1)式から浸透圧381atmが得られた。

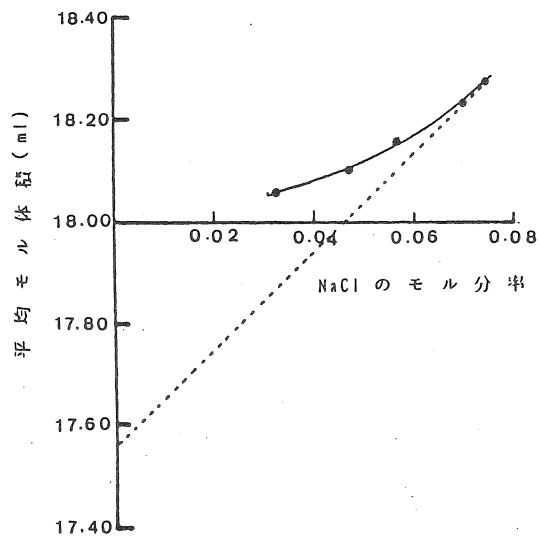


図2. 水の部分モル体積

3) 食塩によるダイコンの離漿

円柱に調整したダイコン(径9.3mm, 長さ30mm)を20°Cで飽和食塩水に浸漬した場合の離漿率の時間変化を図3に示した。

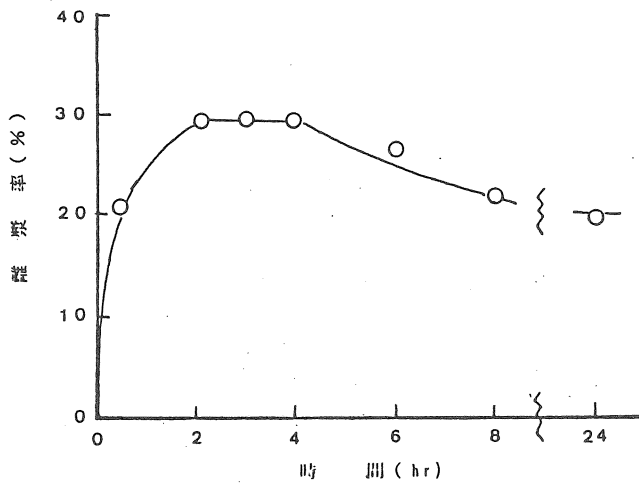


図 3. 飽和食塩水に浸漬したダイコンの離漿率の時間変化 (20°C)

初期の離漿率は急速に増加し(初期離漿期)、約2時間で30%に達し一時的に平衡(第一平衡期)となる。以後2時間ほどは平衡状態が継続するが、4時間以後次第に減少し(減少期)、24時間後には約20%となり再び平衡(第二平衡期)に達する。

4) 離漿の食塩濃度依存性

初期離漿期における離漿変化の食塩濃度依存性について20°Cにおいて検討した。円柱(径9.3mm,長さ30mm)に切り抜いたダイコン試料を濃度の異なる各種食塩溶液に浸漬し、経時的に離漿率を求めた。その結果の一部を図4に示した。また第一平衡期の値を食塩溶液の浸透圧の関数として図5に示した。

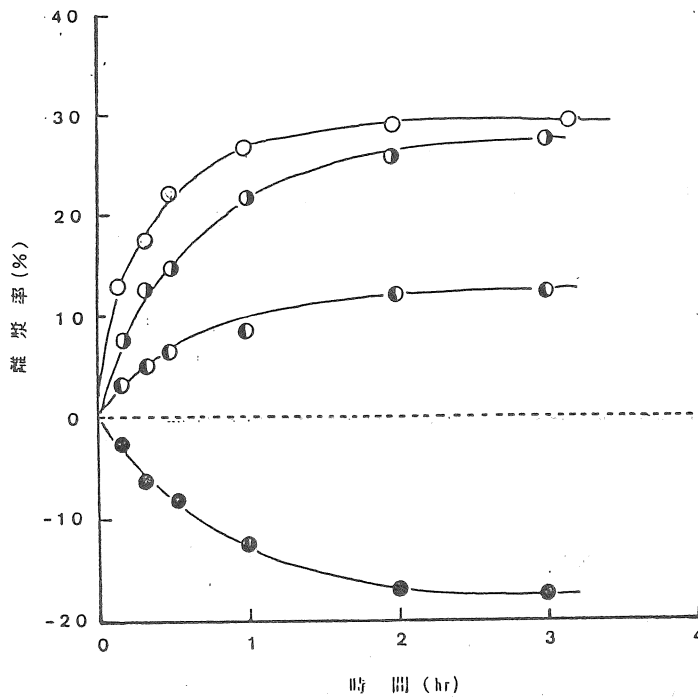


図 4. 各種食塩濃度におけるダイコンの離漿 (20°C)

- 飽和食塩水: 浸透圧 = 38.1 atm
- ◐— 1/10 飽和: 浸透圧 = 13.7 atm
- ◑— 1/100 飽和: 浸透圧 = 9.0 atm
- 蒸溜水: 浸透圧 = 0 atm

図 4 に示したように、蒸溜水に浸漬した場合はダイコン中に水が浸入し重量の増加がみられたが、食塩溶液に浸漬した場合は対数的に離漿率が増加し、約 2 時間で第一平衡に達する。また図 5 から、食塩濃度 2.5% (浸透圧 1.4 atm) までは第一平衡離漿率は直線的に増加するが、それ以上の食塩濃度では第一平衡離漿率は一定の値をとることが明らかとなった。

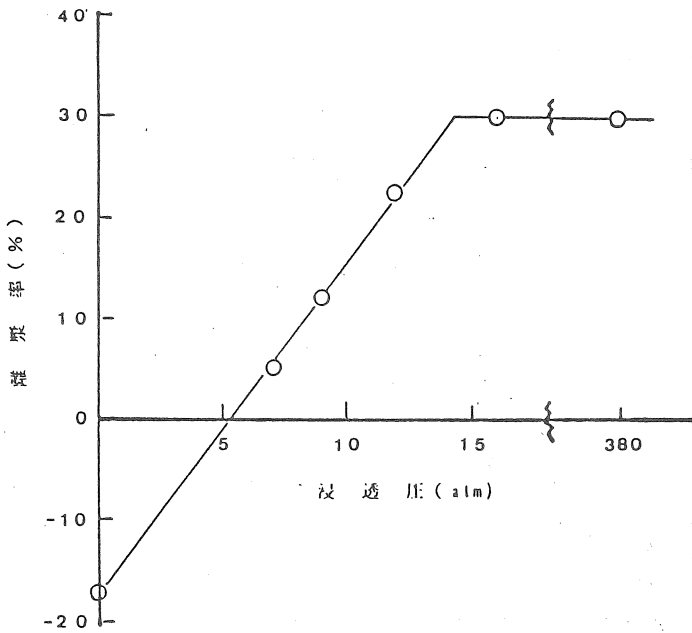


図 5. 第一平衡離漿率に及ぼす食塩水浸透圧の影響 (20°C)

5) 初期離漿期の離漿速度

円柱に切り抜いたダイコン(径9.3mm,長さ30mm)試料を用い,飽和食塩水に浸漬した場合の初期離漿率の変化を5, 15, 25°Cにおいて求め,離漿率変化の自然対数を時間に対してプロットした。結果を図6に示した。

いずれも直線関係が成立し,ダイコンの離漿は見掛け上,一次反応に従うことが明らかとなった。

6) 離漿速度の表面積依存性

離漿は食塩溶液とダイコン試料との接触面でおこる現

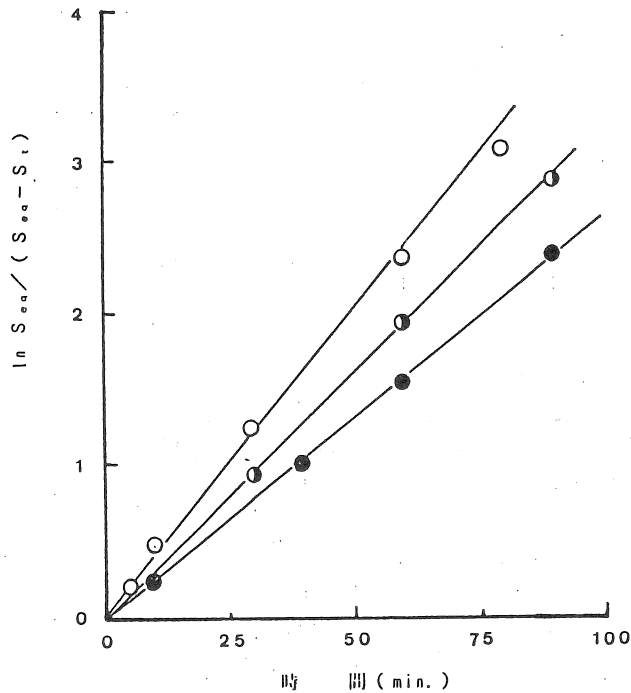


図 6. ダイコンの初期離漿期の離漿速度
 S_{∞} : 平衡離漿率, S_t : 時間 t における離漿率
 -○- 25°C
 -◐- 15°C
 -●- 5°C

象であることから、種々な表面積をもつダイコン試料を用い、離漿速度を求めた。

種々な径をもつコルク・ポ－ラーにてダイコンを切り抜き、重量がほぼ一定になるよう長さを調整し、種々な表面積をもつ試料を調整した。25°Cにおいて飽和食塩水に浸漬した場合の離漿速度定数を表面積に対してプロットしたのが図7である。

直線関係が成立し、速度定数は表面積に比例することが明らかとなった。

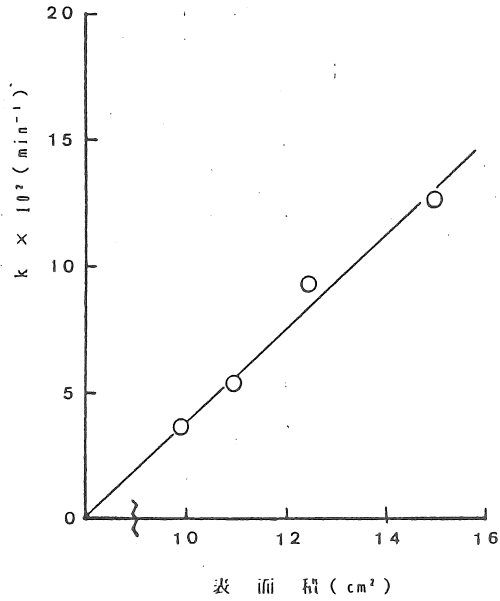


図 7. 離漿速度に及ぼす試料表面積の影響 (25°C)

7) 離漿によるダイコン組織の変化

写真1は生ダイコンの走査型電子顕微鏡による組織写真であり、写真2は20°Cにおいて飽和食塩に24時間浸漬した後の組織写真である。生ダイコンの細胞膜はなめらかであり、細胞間の結合もしっかりしているが、飽和食塩水による離漿後の細胞膜はかなり収縮し、それによる細胞間結合に裂け目ができていること(写真2-2, 2-3)が観察された。

3. 考察

一般に植物の細胞液の浸透圧は、植物の種類、雨季・乾季、幼時・生育期、部位などによりかなり変動がみら

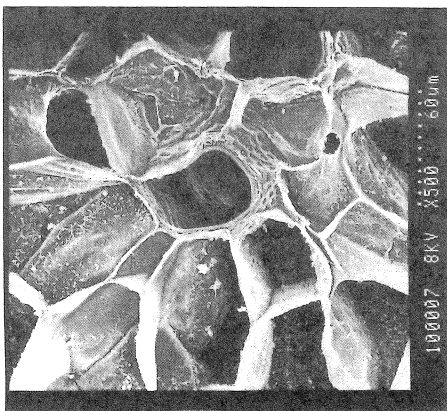
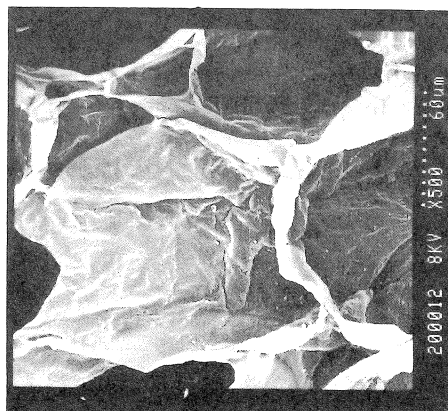
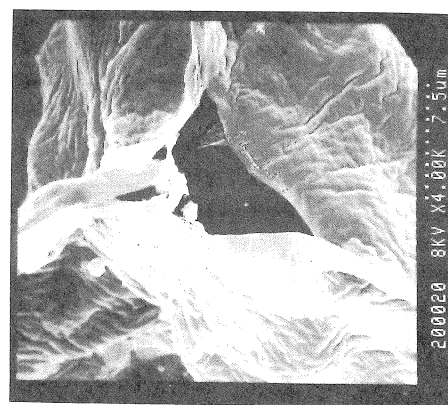


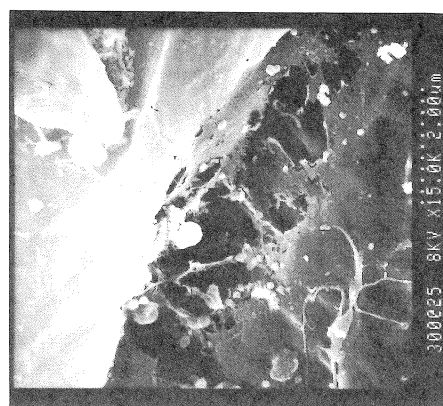
写真 1 生ダイコンの組織像



(2-1)



(2-2)



(2-3)

写真 2 飽和食塩による離液後のダイコン組織像

れるものの10atm前後とされ、一般の野菜もこのオーダーとされている。野菜を葉菜、果菜および根菜に大きく分けることができよう。植物の立場からは葉部、果部、根部はそれぞれ目的の異なった器官であり、細胞内の溶液組織も大きく異なり、それに応じて浸透圧も異なることは当然のことであろう。表1に示したように、葉菜類では平均6.26atmであり、かなり低い値を示し、果菜類はやや高く平均は7.47atm、根菜類が最も高く、平均9.62atmであった。特に葉菜類では食嗜好に合わせた品種の改良や栽培が行われ、水分含量が多くなる傾向がみられ、浸透圧も低い。果菜類や根菜類は植物にとっての栄養貯蔵庫的役割をもつ器官であり、細胞内の溶液組織も葉菜類のそれに比べ濃厚である。したがって、浸透圧も高い。

ダイコンの浸透圧は6.14atmであり、同じ浸透圧をもつ食塩水溶液では約0.9%の濃度となる。したがって、それ以上の濃度の食塩溶液中にダイコンを浸漬させれば離漿がおこることになる。図5は第一平衡離漿率と食塩溶液の浸透圧との関係をプロットしたものであるが、この図から食塩水溶液の浸透圧が5.5atm以上であればダイコンは離漿することになり、ダイコン浸透圧の実測値(6.14atm)との間には0.6atm程度の誤差がみられる。これは実験的誤差として許容できるであろう。

図2に示したように、ダイコンを食塩水に浸漬した場

合，水を放出し平衡に達した後，再び水を吸収して第二平衡に達する。これは写真2に示したように，離漿による細胞間の引き裂き現象とともに食塩による膜機能の不活性化等に起因するものと推定される。

図6に示したように初期離漿は見掛け上，一次反応に従い，その離漿速度定数(k)は図7から試料の表面積(S)に比例し、実験式 $k(\text{min}^{-1}) = 0.004 S(\text{cm}^2)$ が得られた。

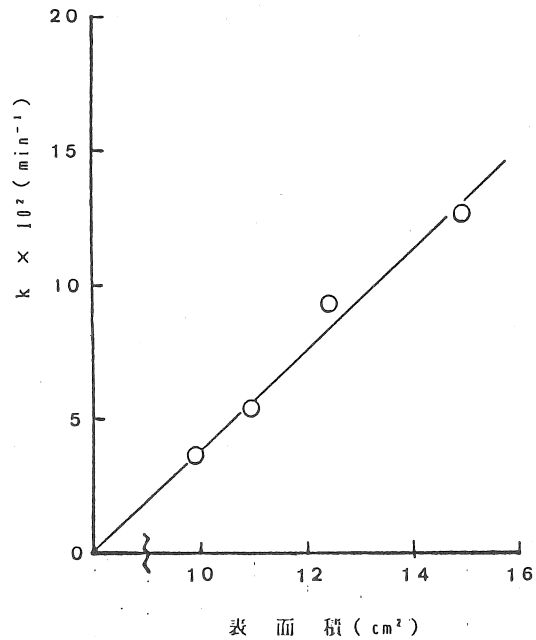


図 7. 離漿速度に及ぼす試料表面積の影響 (25°C)

速度定数 k の自然対数を温度の逆数に対してプロットしたのが図8である。

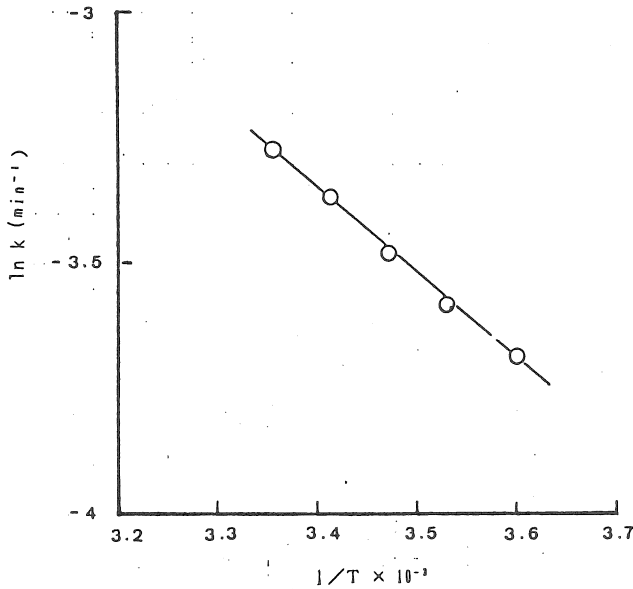


図 8. 離漿速度定数の自然対数と絶対温度の逆数との関係

直線関係が成立し，この傾斜から離漿反応の見掛けの活性化エネルギー $E = 3.6 \text{ kcal/mol}$ が得られた。

活性化状態における熱力学的パラメーター，すなわち自由エネルギー変化 ΔF^* ，エンタルピー変化 ΔH^* およびエントロピー変化 ΔS^* を次式によって，それぞれ求めることができる。

$$\Delta F^* = R T \ln (K T / h k)$$

$$\Delta H^* = E - R T$$

$$\Delta S^* = (\Delta H^* - \Delta F^*) / T$$

ここで K : 速度定数， k : boltzmann定数， h : planck定数， T : 絶対温度， E : 見掛けの活性化エネルギー， R : 気体定数である

得られた結果をを表2にまとめた。

表 2 離漿の動力学値

温度 °C	k sec ⁻¹	ΔF^* kcal/mole	ΔH^* kcal/mole	ΔS^* cal/deg.mole
5	4.3×10^{-4}	21	3.0	-64
15	5.3×10^{-4}	21	3.0	-62
20	5.9×10^{-4}	22	3.0	-63
25	6.7×10^{-4}	22	3.0	-63

離漿反応の熱力学的諸数値のうち、活性化エネルギー E および ΔF^* はかなり小さい値であること、および ΔS^* は負であることが注目される。

文 献

1. 下田吉人編. "穀物・野菜の調理" (新調理科学講座) 176, 朝倉書店, 東京 (1972)
2. 元山正. "調理科学ノート" 292, 第一出版, 東京 (1972)
3. 天野慶之, 渡辺正, "食品加工貯蔵学(生活科学シリーズ)" 82, 化学同人, 京都 (1969)
4. 日本女子大学編. "調理科学" 74, 朝倉書店, 東京 (1963)
5. 日本化学会編, "化学便覧" 746, 丸善, 東京 (1975)