

23. 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 (No.8927)

金子 憲太郎 (郡山女子大学)

ウメ果実の肥大中に果実硬度の測定と有機酸、金属元素、ペクチン質の分析を行なった。また、1: AISのペクチン質の溶解性と、2: ペクチン質とカルシウムの結合におよぼす有機酸の影響を、モデル実験で検討した。それらの結果からウメ果実の肥大中に起こる軟化の機構を考察した。

1) 果実硬度が小さくなる時期は1: クエン酸がリンゴ酸より多くなり、2: カルシウムが顕著に減少し、3: HSP画分が減少し、HWSP画分が増加した (Table 2, 3, 4, Table 5, Fig. 1)。

2) AISのペクチン質の溶解性は有機酸、特にクエン酸により変化した (Table 6)。

3) 精製ペクチン質とカルシウムの結合は有機酸、特にクエン酸により阻害された (Table 7)。

以上の結果からウメ果実の肥大中における軟化は、ペクチン質関連酵素の作用の他にクエン酸によっても誘因されると考えた。すなわち、果実の肥大中に増加したクエン酸はペクチン質からカルシウムを離脱する。その結果、ペクチン質の網状構造の変化とそのことに起因する細胞連結形態の崩壊が起こり、結果的に軟化が起こる。



## 22. 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 (No.8927)

金子 憲太郎 (郡山女子大学)

### 目的

ウメ漬けは硬さを特徴にするウメの漬物である。また、ウメ漬けの硬さは原料ウメの採取時期に左右される。つまり、採取時期が遅いウメは軟化する。しかし、これらの理由は不明である。以上のことから、ウメ果実の肥大中の軟化を機構面から解明することは、重要であると考えた。

今までに、筆者らは福島県特産の大粒種のウメである”高田豊後”種の肥大中にける各種成分の分析結果から以下の知見を得ている<sup>1)</sup>。

1)クエン酸が増加すると、ペクチン質に結合していると思われるカルシウムが減少する。2)そのことは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を引き起こす。3)以上のことはウメ漬けの軟化の要因になる。

筆者らは、以上の結果から、果実の肥大中における硬度の低下はクエン酸によっても誘因されると予測した。

そこで、上記の推論を立証するために、以下の実験を行なった。その際に供試したウメは一般的な栽培品種の’白加賀’種である。

1)ウメ果実の肥大中における硬度、有機酸、金属元素、ペクチン質の経時的分析。

上記の分析で得られた結果に基づいて以下のモデル実験を行なった。

2)ペクチン質の性状におよぼす有機酸の影響の検討。3)ペクチン質とカルシウムの結合におよぼす有機酸の影響の検討。

以上の実験結果から、ウメ果実の肥大中における軟化はクエン酸によっても誘因されると考えた。

### 実験方法

#### 1. 供試ウメ

1989年度産のウメ果実を供試した。栽培地：福島県福島市北内山、品種：’白加賀’種、満開：3月20日。分析は5月26日から1週間ごとに7月7日までの間、採取後、直ちに行なった。

#### 2. アルコール不溶性物質の調整

種子を除いたウメ果実の果肉から、既報<sup>2)</sup>と同様な方法で調製した(以下AISと略す)。

#### 3. 金属元素の測定

前報<sup>1)</sup>と同様に、安井らの方法<sup>3)</sup>で果肉およびAISのCa, Mg, K, Naを測定した。

#### 4. 有機酸の測定

細断した5~6gの果肉に100mlの水を加え、ホモジナイザー(ウルトラディスペルサー LK-22型、(株)ヤマト科学製)で磨砕した。ろ過後、ろ液が中性になるまで水洗した。ろ液と洗液を合せて、5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液で中和した。減圧下、40°C以下で濃縮乾固した。一定量の0.1 N HClを加え0.45 μmのメンブランフィルターでろ過し、ろ液のリンゴ酸とクエン酸を高速液体クロマトグラフィーで測定した<sup>4)</sup>。

分析に用いた高速液体クロマトグラフは、ポンプ：日立 L-6000型、紫外・可視検出器：UV-Vis

L4200型、データ処理装置：D-2100型であった。

分析条件は、カラム：KC-811, 8 mm i.d x 300 mm ((株)昭和電工製)、移動相：0.1% リン酸(W/V)、流速：0.5ml/min、カラム温度；60°C、検出波長：210nmであった<sup>4)</sup>。

## 5. ペクチン画分の分画と定量

AIS中のペクチン質を前報<sup>1)</sup>と同様な方法で水溶性(以下WSPと略す)、熱水可溶性(以下HWSPと略す)、ヘキサメタリン酸可溶性(以下HXSPと略す)、塩酸可溶性(以下HSPと略す)の各ペクチン画分に分画した。また、それらの総和をペクチン総量(以下TPと略す)各画分のペクチン質は、*m*-ヒドロキシジフェニル法<sup>5)</sup>で無水ガラクトuron酸として算出した。

## 6. 精製ペクチン質の調製

レモンペクチン((株)関東化学製)を1%HCl メチルアルコールで洗浄<sup>6)</sup>後にエチルアルコールとエチルエーテルで順次洗浄してから風乾・凍結乾燥した。

## 7. ペクチン質の溶解性に及ぼす有機酸の影響の検討

0.15%のAISを加えたAIS-水溶液100mlを調製した。その溶液にリンゴ酸またはクエン酸の10%水溶液(W/V)を、各有機酸の濃度が0.25%になるように混合し、脱気してから室内に一夜放置した。対照は有機酸を混合しないAIS-水溶液とした。なお、当該溶液の規定度はリンゴ酸水溶液を混合した場合が約0.037規定(全量100mlとして算出、以下同様)、クエン酸水溶液を混合した場合が約0.036規定である。

その後、各AIS-水溶液のWSP、HWSP、HXSP、HSPを順次分画した。各画分のペクチン質は、*m*-ヒドロキシジフェニル法<sup>5)</sup>で無水ガラクトuron酸として算出した。

## 8. ペクチン質とカルシウムの結合に及ぼす有機酸の影響の検討

0.5%精製ペクチン質水溶液100ml(W/V、以下同様)に、Caがペクチン質と当量に相当する0.1M 乳酸カルシウム( $(C_3H_5O_2)_2Ca \cdot 5H_2O$ 、特級試薬)水溶液を混合した。

供試したペクチン質は当量重量が598(Table 1)であるので0.5%ペクチン質水溶液100ml中のペクチン質(Ash- and Moisture-free basisでの無水ガラクトuron酸は482mg)は805mmol当量になる。したがって、Caがペクチン質の当量に相当する0.1 M 乳酸カルシウム水溶液の混合量は4.0 mlとした。

その後、3時間放置してから10%濃度(W/V)のリンゴ酸( $(HOOCCH_2CH(OH)COOH$ 、試薬特級)とクエン酸( $(HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH \cdot H_2O$ 、試薬特級)の混合水溶液を混合した。混合量は有機酸濃度がペクチン質水溶液の0, 1, 3%になるように設定した。

リンゴ酸とクエン酸混合水溶液の組成は次のようにした。1)リンゴ酸100%、クエン酸0%。2)リンゴ酸80%、クエン酸20%。3)リンゴ酸30%、クエン酸70%。3)リンゴ酸0%、クエン酸100%。なお、当該溶液の規定濃度は、1)有機酸混合溶液を1%混合した場合；リンゴ酸が100%の時は約0.14規定(全量110mlとして算出、以下同様)、クエン酸が100%の時は約0.13規定になる。2)有機酸水溶液を3%混合した場合；リンゴ酸が100%の時は約0.42規定、クエン酸が100%の時は約0.39規定になる。

その後、各ペクチン質水溶液20mlをセルロースチューブ(Union Carbide Corporation 製、平面幅 43mm、直径 27mm、膜厚 0.0203mm)に充填密封してから、過剰の乳酸カルシウムと有機酸を除去するために透析を行なった。透析は、500mlのポリエチレンビーカー中で、1日に2~3回、外液をイオン交換蒸留水で交換しながら、外液にクエン酸またはリンゴ酸の反応(高速液体クロマトグラフィー)が陰性になるまで繰り返した(14日間)。

透析終了後、各透析内液のCaを原子吸光法で測定<sup>3)</sup>し、無水ガラクトuron酸100g当りの量として表した。

## 9. その他の分析

果実硬度は既報<sup>2)</sup>にしたがい、ユニバーサルA型の果実硬度形(木屋製作所製)で測定した。ペクチン質の水分は105°C常圧加熱乾燥法、灰分は550°C乾式灰化法、全窒素はケルダール法、遊離型およびエステル型カルボキシル基<sup>6)</sup>、メトキシル基含量<sup>6)</sup>、当量重量<sup>7)</sup>は滴定法で求めた。分子量は

既報<sup>8),9)</sup>と同様に粘度法により $[\eta]=1.4 \times 10^{-6}M^{1.34}$ の式<sup>10)</sup>から求めた。中性糖は測上の方法<sup>11)</sup>に準じて算出した。

## 実験結果および考察

### 1. 理化学的性状の変化

果実の肥大中における硬度、肥大状況、pHなどの測定結果をTable 2に示した。果実硬度は6月23日以後小さくなった。pHは果実の肥大に伴い低下し、滴定酸度は逆に増加した。

### 2. 金属元素含量の変化

肥大中のウメ果肉とそれから調製したAISのCa、Mg、K、Naの測定結果をTable 3に示した。果肉中での金属元素の変化は次のようであった。

Mgは6月2日以後漸減する傾向にあったが他の金属元素はほとんど変化しないようであった。AIS中での金属元素の変化は次のようであった。

CaとMgはそれぞれ6月16日、6月2日以後漸減した。KとNaはほとんど変化しないようであった。AISの金属元素は、AISの調製法から考えて、その大部分がペクチン質などと結合した、いわゆる結合型と考えられる。したがって、CaとMgは果実の肥大に伴って、結合型のCaおよびMgが減少すると思われる。以上の結果は'高田豊後'種での結果<sup>1)</sup>とほぼ同様である。

### 3. リンゴ酸とクエン酸の変化

果実の肥大中におけるウメ果肉のリンゴ酸とクエン酸の測定結果をTable 4に示した。リンゴ酸とクエン酸の総量は果実の肥大に伴い増加した。しかし、リンゴ酸は6月16日までは漸増し、それ以後は次第に減少した。また、クエン酸は果実の肥大に伴い増加した。さらに、リンゴ酸とクエン酸の総量に占める各有機酸の割合は、6月16日以後クエン酸がリンゴ酸より多くなった。以上のような有機酸の変化の傾向は'南高'種<sup>12)</sup>、'高田豊後'種<sup>1)</sup>の結果とほぼ同様である。

### 4. 各ペクチン画分の変化

果実の肥大中におけるWSP、HWSP、HXSP、HSP、TP画分の測定結果をTable 5に示した。TPは果実の肥大に伴い漸増する傾向にあった。本実験期間中の主体的ペクチン画分はHWSPとHSPであった。

各ペクチン画分は次のような変化をした。TPに占める各ペクチン画分の割合は6月23日以後、HSPが漸減、HWSPが漸増した。また、果実硬度(Table 1)が最も小さい7月7日はHWSPがHSPより多かった。HXSPは果実の肥大に伴い漸減した。以上の現象は'高田豊後'種<sup>1)</sup>での結果とほぼ同様である。

### 5. 果実硬度とクエン酸、カルシウム、ペクチン質の関係

Fig. 1は、前述した果実硬度、有機酸、Ca、ペクチン質の分析結果をまとめたものである。これらの各成分は6月23日を境にして特徴ある変化をしている。

すなわち、6月23日以後、1) 果実硬度が小さくなる。2) クエン酸がリンゴ酸より多くなる。3) カルシウムが顕著に減少する。4) TPに占めるHSP画分の割合が減少し、HWSP画分の割合が増加する。

以上の結果から次のことが予測できる。ウメ果実のペクチン質の性状は、果実の肥大中に増加したクエン酸により変化する。

### 6. ペクチン質の性状に及ぼすクエン酸の影響

上述した結果と前報<sup>1)</sup>の結果を併せ考え、ウメ果実のペクチン質は、クエン酸の作用でその性状が変化すると思われる。その予測を立証するために以下のモデル実験を行なった。

(1) ペクチン質の溶解性に及ぼす有機酸の影響：次のような方法で、ペクチン質の性状の変化を溶解性の面から検討した。1) ウメ果実のAISに、水とリンゴ酸またはクエン酸水溶液を混合し12時間放置した。2) その後、それらのWSP、HWSP、HXSP、HSPの各ペクチン画分を測定した。3) それらのペクチン画分の組成を比較し、ペクチン質の溶解性におよぼす有機酸の影響を検討した。Table 6に

その結果を示した。

AISのペクチン質は有機酸を混合することによりTPに占めるHSPとHXSP画分の割合が減少し、HWSPとWSP画分の割合が増加した。しかし、それらの変化はクエン酸を混合した方が顕著であった。以上のような変化の傾向は、肥大中の果実でもみられた現象(Table 5)である。

本実験から、次のことが分かった。1)これらの有機酸はペクチン質の性状を変化させる。2)クエン酸の方がリンゴ酸よりペクチン質の性状を変化させやすい。

(2)ペクチン質とCaの結合に及ぼす有機酸の影響：上述した結果は、ウメ<sup>2)</sup>や大根<sup>13)</sup>の場合から考えて、ペクチン質からのCaの離脱に起因すると思われる。もしそうであるのなら、ペクチン質水溶液にCa塩を混合した場合、ペクチン質とCaの結合は有機酸により阻害されるはずである。そこで、そのことを確認するために以下の実験を行なった。

1)乳酸カルシウムを混合した精製ペクチン質の水溶液にリンゴ酸またはクエン酸、またはそれらの混合有機酸を混合した。2)透析した後に、各透析内液のCaを測定した。3)測定値の差異は、ペクチン質とCaの結合が有機酸により阻害されたために生ずると考えた。Table 7にその結果を示した。ペクチン質のCaは有機酸混合量の増加に伴い減少した。また、Caの減少はクエン酸混合量の増加に伴い多くなった。

以上の結果は、既報<sup>3)14)</sup>から推察して次のように考えられる。1)有機酸を混合した場合のCaの減少は、有機酸のカルボキシル基が、乳酸カルシウムのCaとペクチン質のカルボキシル基の間のイオン交換反応を阻害したためである。2)また、クエン酸混合量の増加に伴うCaの減少の増加は、クエン酸のキレート作用によると考えられる。

したがって、AISに有機酸を混合した際のペクチン質の溶解性の変化は有機酸によるペクチン質からのCaの離脱である。この結果、ペクチン質の性状が有機酸により変化することが分かった。

以上の結果から、ウメ果実の肥大中における軟化には次のような二機構が考えられる。一つは従来の機構である。すなわち、果実の肥大中にペクチンメチルエステラーゼ、ポリガラクトンナーゼのようなペクチン質関連酵素<sup>13)</sup>がペクチン質の性状を変化させ、細胞連結形態が変化する。そのことは結果的に軟化を誘引する。

他は本実験から考えられる機構である。すなわち、果実の肥大中に増加したクエン酸がペクチン質からCaを離脱する。その結果、ペクチン質の網状構造の変化とそのことに起因する細胞連結形態の変化が起こる。そのことは結果的に軟化を誘引する。

また、ウメ果実の軟化はこれらの二要因が互いに関連しながら起こると思われる。

## 要約

ウメ果実の肥大中に果実硬度の測定と有機酸、金属元素、ペクチン質の分析を行なった。また、1) AISのペクチン質の溶解性と、2) ペクチン質とカルシウムの結合におよぼす有機酸の影響を、モデル実験で検討した。それらの結果からウメ果実の肥大中に起こる軟化の機構を考察した。次のような結果が得られた。

1)果実硬度が小さくなる時期は1: クエン酸がリンゴ酸より多くなり、2: カルシウムが顕著に減少し、3: HSP画分が減少し、HWSP画分が増加した。

2)AISのペクチン質の溶解性は有機酸、特にクエン酸により変化した。

3)精製ペクチン質とカルシウムの結合は有機酸、特にクエン酸により阻害された。

以上の結果から、ウメ果実の肥大中における軟化は、ペクチン質関連酵素の作用の他に、クエン酸によっても誘引されると考えた。すなわち、果実の肥大中に増加したクエン酸はペクチン質からカルシウムを離脱する。その結果、ペクチン質の網状構造の変化とそのことに起因する細胞連結形態の崩壊が起こり、結果的に軟化する。

本研究は財団法人ソルトサイエンス研究財団の助成(助成番号 NO 8927)で行なった。

## 文献

1)金子憲太郎、太田匡子、河野圭助、前田安彦：栄養と食糧、**42**、179 (1989)。

2)金子憲太郎、黒坂光江、前田安彦：日食工誌、**30**、675 (1983)。

- 3)安井明美、小泉英男、堤忠一：日食工誌、32、226 (1985)。
- 4)数野千恵子、西島基弘、天川英子、坂井千三、鴨居郁三：日食工誌、34、42 (1987)。
- 5)Blumenkurants, N. and Gustav Asboe.HANSEN : Anal. Biochem., 54, 484 (1973)。
- 6)広田 致：工業化学雑誌、63、2194 (1963)。
- 7)Smitt, C.J.B. and Bryant, E.F. :J. Food Sci., 32, 197 (1967)。
- 8)金子憲太郎、渡辺光代、佐藤千寿子、前田安彦：日食工誌、32、94 (1985)。
- 9)金子憲太郎、渡辺光代、佐藤千寿子、前田安彦：日食工誌、33、585 (1985)。
- 10)Hsiao, C.T. and Mcfeeters, R.F. : J. Food Sci.,48, 66 (1983)。
- 11)淵上倫子：栄養と食糧、36、294 (1963)。
- 12)垣内典夫：日食工誌、32、669 (1985)。
- 13)金子憲太郎、黒坂光江、前田安彦：日食工誌、29、665 (1982)。
- 14)金子憲太郎、太田匡子、角野猛、前田安彦：栄養と食糧、42、391 (1989)。
- 15)川村信一郎訳：食品の生化学, N. A. M. Eskin, H. M. Hendarson and R. J. Townsend 著,  
(医歯薬出版), P. 102 (1973)。

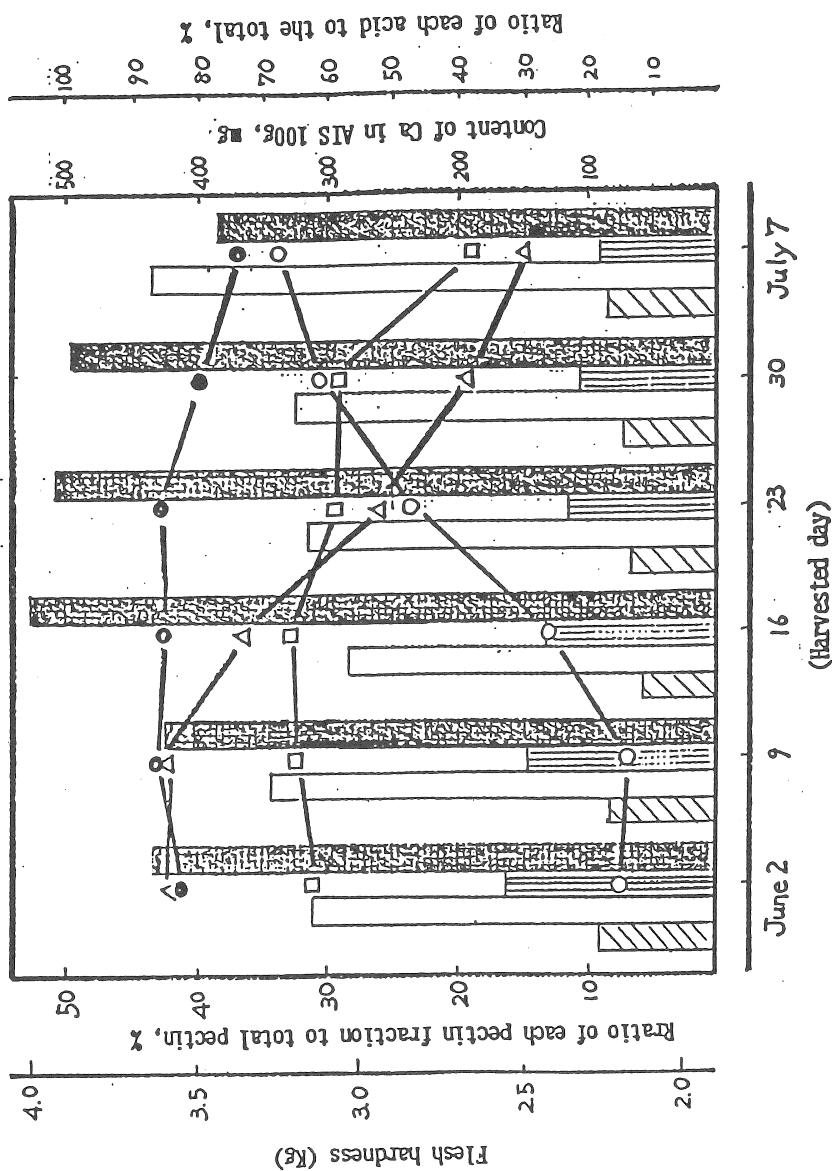


Fig. 1 Changes in contents of citric acid, malic acid, Ca and composition of pectin fractions in ume fruit during growing (1989)

□-□ : Ca, ●-● : Hardness, O-O : Citric acid, Δ-Δ : Malic acid  
 ▤ : Water soluble pectin. □ : Hot Water soluble pectin. ▤ : 0.4% hexametaphosphate soluble pectin.  
 ■ : Hot 0.05N HCl soluble pectin.



Table 1 Analysis of purified pectic substance

Analytical items	Purified pectic substance
Moisture (%)	9.2
Ash (%)*	1.2
Total nitrogen (%)*	0.1
Anhydrogalacturonic acid (%)*	96.4
Neutral sugar(%)*	±
Free-COOH (%)**	7.5
Ester-COOH (%)**	13.4
Esterification (%)**	64.1
Methoxyl group (%)**	10.1
Equivalent weight (%)*	598
Intrinsic viscosity [ $\eta$ ]	[1]
Average molecular weight	23,000
K (mmol/100g)	0.05
Na (mmol/100g)	0.1
Ca (mmol/100g)	0.05
Mg (mmol/100g)	0.04

\* : values expressed on ash- and a moisture-free basis. \*\* : Values expressed on anhydrogalacturonic acid values.

Table 2 Physical and chemical properties of ume fruit harvested at different maturity(1989)

Harvested day	Hardness (Kg)	Fruit wt (g)	stone wt (g)	AIS (%)	pH	Titratable acidity (ml)
May 26	-	5.2±1.00	0.4±0.08	3.4	3.36	359
June 2	3.56±0.13	8.9±0.99	1.1±0.15	3.7	3.11	420
9	3.65±0.09	11.8±1.29	1.2±0.20	3.5	3.05	472
16	3.64±0.09	13.4±1.31	2.5±0.20	3.7	2.90	639
23	3.65±0.09	20.4±1.38	3.1±0.20	3.7	2.83	763
30	3.55±0.13	21.8±1.96	3.2±0.12	3.4	2.81	863
July 7	3.39±0.09	32.7±3.64	3.6±0.33	3.0	2.70	954

AIS : ethylalcohol insoluble substance. Titaratable acidity : 0.1N NaOH consumption of 100g ume fruit flesh.

Table 3 Content of Ca, Mg, Na and K in AIS prepared from the flesh of ume fruit harvested at different maturity (1989) (mg/100g)

Harvested day	Ca		Mg		K		Na	
	Flesh	AIS	Flesh	AIS	Flesh	AIS	Flesh	AIS
May 26	14.8	372.5	9.4	156.4	139.7	16.1	0.9	16.5
June 2	12.5	310.4	8.8	146.7	129.5	17.0	0.9	16.2
9	12.3	324.8	7.2	90.3	152.2	13.4	0.8	11.8
16	12.9	328.3	9.1	64.9	204.4	16.5	0.7	11.1
23	13.6	294.3	8.6	56.5	208.5	11.9	0.7	11.4
30	12.5	288.8	7.7	59.6	199.3	16.8	0.7	13.2
July 7	13.6	189.2	7.5	50.2	205.0	13.9	0.8	12.5

AIS : ethylalcohol insoluble substance.

Table 4 Content of citric and malic acid in the flesh of ume fruit harvested at different maturity(1989)  
(mg/100g)

Harvested day	Malic acid		Citric acid		Total
	Content	Ratio(%)	content	Ratio(%)	
June	2	1828	328	15.2	2155
	9	2321	398	14.6	2720
	16	2892	1052	26.7	3944
July	23	2777	2563	48.0	5340
	30	2382	3700	60.8	6082
	7	2088	4761	69.5	6849

Total : sum up amount of malic and citric acid. Ratio : the content ratio of each organic acid to the total.

Table 5 The composition of pectin fractions in AIS prepared from ume fruit harvested at different maturity(1989)  
(% on AIS)

Harvested day	WSP		HWSP		HXSP		HSP		TP		
	Content Ratio	Content Ratio	Content Ratio	Content Ratio	Content Ratio	Content Ratio	Content Ratio	Content Ratio	Content Ratio	Content Ratio	
June	2	1.9	9.0	6.6	31.3	3.4	16.1	9.2	43.6	21.1	100
	9	2.3	8.3	9.5	34.2	4.1	14.7	11.9	42.8	27.8	100
	16	1.8	5.7	8.5	28.4	4.0	13.4	15.7	52.5	29.9	100
	23	2.1	6.7	9.9	31.5	3.6	11.5	15.8	50.3	31.4	100
	30	2.2	7.2	9.9	32.5	3.3	10.8	15.1	49.5	30.5	100
July	7	2.8	8.6	14.2	43.7	3.0	9.2	12.5	38.5	32.5	100

AIS : ethyl alcohol insoluble substance. WSP : water soluble pectin. HWSP : hot water soluble pectin.

HXSP : 0.4% hexametaphosphate soluble pectin. HSP : hot 0.05N HCl soluble pectin. TP : sum up amount of WSP, HWSP, HXSP and HSP.

Ratio : the content ratio of each pectin fraction to the TP.

Table 6 The Effect of malic and citric acid on solubility of pectin in AIS prepared from ume fruit flesh

(% on AIS)

Fraction	WSP		HWSP		HXSP		HSP		TP	
	Content	Ratio	Content	Ratio	Content	Ratio	Content	Ratio	Content	Ratio
Control	0.5	2.8	7.3	40.6	1.7	9.4	8.5	47.2	18.0	100
Malic acid	1.8	9.9	9.9	54.4	0.6	3.3	5.9	32.4	18.2	100
Citric acid	2.3	12.5	10.7	58.2	0.5	2.7	4.9	26.6	18.4	100

Experiment was performed as follows : 100 ml of 0.15% (w/v) AIS solutions containing 0.25%  $\text{HOOCCH}_2\text{C(OH)(COOH)CH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , or 0.25%  $\text{HOOCCH}_2\text{CH(OH)COOH}$ , was allowed to stand for over night at room temperature, and then anhydorgalacturonic acid in WSP-, HWSP-, HXSP- and HSP-pectin fraction were determined by a m-Hydroxydiphenyl method. AIS : ethyl alcohol insoluble substance. WSP : water soluble pectin. HWSP : hot water soluble pectin. HXSP : 0.4% hexametaphosphate soluble pectin. HSP : hot 0.05N HCl soluble pectin. TP : sum up amount of WSP, HWSP, HXSP and HSP. Ratio : the content ratio of each pectin fraction to the TP.

Table 7 The Effect of malic and citric acid on Calcium(Ca) contents of purified pectic substance

Composition of organic acid solution		Contents of Ca (mg/100g Anhydrogalacturonic acid)		
added to pectin solution		Amount of organic acid solution added to pectin solution(%)		
Malic acid(%)	Citric acid(%)	0	1	3
0	0	1539.0	-	-
100	0	-	598.8	487.1
80	20	-	596.2	479.9
30	70	-	553.2	295.7
0	100	-	546.1	272.1

Experiment was performed as follows : 100 ml of 0.5% (W/V) purified pectic substance solution containing 0.1M (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Ca of similar amount to equivalent weight of purified pectic substance, and 0~3% of malic acid, citric acid or thier mixture, was allowed to stand for overnight at room temperature, and then dialyzed for 20 days to eliminate the excess (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Ca, malic acid and citric acid. After that, Ca of each fraction were determined by atomic absorption spectrometry.

Effects of Divalent Cation on Crisp Palatability of Pickles and Its Mechanism  
-On the mechanism of the changes in the hardness during growing of ume fruit-

Koriyama Women's Junior College Kentaro KANEKO

The mechanism of changes in hardness during growing of ume fruit (*Prunus mume* Sieb. et Zucc) were investigated as follows : (1) The contents of pectic substances, metal elements, organic acids and the hardness of "Shirokaga" apricot were analyzed for about 1 month from the end of May to the beginning of July, 1989. (2) Ume fruit AIS (ethylalcohol-insoluble substances) solution containing malic acid or citric acid were allowed to stand overnight. The composition of pectic substances in each AIS was then estimated by successive fractionation with different extractants according to solubility, expressed as water soluble (WSP), hot water soluble (HWSP), hexametaphosphate soluble (HXSP), hot 0.05N HCl soluble pectin (HSP), respectively. (3) The purified pectic substance solution containing calcium lactate and malic acid, or citric acid or the mixture of these organic acids, were allowed to stand overnight, and then dialyzed for 12 days to eliminate the excess calcium lactate and organic acid. The Ca content in each of the pectic substances was then determined by atomic absorption spectrometry. The results obtained were as follows : (1) Malic acid content of ume fruits reached a maximum in the middle of June and decreased markedly with fruit growth, whereas the citric acid content of the ume fruits increased gradually with fruit growth, followed by an appreciable increase after the middle of June. (2) The calcium content of the AIS changed little until the middle of June, but decreased gradually with fruit growth. (3) The ratio of HSP to total pectin decreased gradually after the last ten days of June. On the other hand, the ratio of HWSP to total pectin showed a remarkable increase after the last ten days of June. (4) The addition of organic acid to the AIS solution led to the changes of HSP and HXSP to WSP and HWSP in the order of citric acid > malic acid. (5) The addition of organic acids to purified pectic substance solution containing Ca lactate caused a decrease of Ca content in the pectic substance in the order of citric acid > malic acid.

From these results, it was presumed that the increase in citric acid occurring during fruit growth gives rise to chelate binding of divalent cations combined with pectic substances, and the release of these divalent cations, changing HXSP and HSP to WSP and HWSP to some degree, consequently causes a decrease in the hardness during growth of ume fruit.