

## 高濃度スクロース存在下のペクチンは酸のみならず カルシウムイオンによってもゲル化する

団 野 源 一

大阪青山大学健康科学部健康栄養学科

The mixture of pectin and sucrose is gelatinized not only by an acid  
but also by ionized calcium

Genichi DANNO

Department of Health and Nutrition, Faculty of Health Science, Osaka Aoyama University

**Summary** The mixture of pectin (high methoxylated pectin) and sucrose were gelatinized not only by an acid but by ionized calcium. The gelatinization by calcium was influenced by the concentration of sucrose. This calcium-induced gelatinization of pectin in the presence of sucrose seems to be due to blockade of the electric charge of the carboxyl group by a calcium ion. Namely, the gelatinization of pectin by ionized calcium in the presence of sucrose is suggested to be essentially similar in mechanism to its acid induced gelatinization.

### 緒 論

果実は、含まれているペクチンのゲル化機能を利用して、ジャムに加工することができる。ペクチンは、ガラクトuron酸が $\alpha-1, 4$ 結合で連結したポリマーで、そのuron酸のカルボキシル基の一部がメトキシル化した構造をもっている。カルボキシル基の43%以上がエステル化しているものを高メトキシペクチン、エステル化率43%以下のものを低メトキシペクチンと称し、ゲル化能に差異のあることが知られている。一般に果実に含まれているペクチンは高メトキシペクチンに属する。高メトキシペクチンは、酸と高濃度のスクロースの存在下でゲル化するのでジャムの製造に用いられる。低メトキシペクチンは、カルシウムイオンによりゲル化するので低糖度のジャムをつくる時に用いられると説明がなされている<sup>1-3)</sup>。また低糖度食品のゲル化剤としての低メトキシペクチンの製造法も開発されている<sup>4)</sup>。本報告では、ペクチン(高メトキシペクチン)がスクロースの存在下、カルシウムイオンによっても、酸によると同様にゲル化することを見出し、そのゲル化機構を推論した。

### 実験方法

#### 1. 試料

リンゴ由来ペクチン(Wako, pectin, from apple)をペクチンとして本実験に用いた。スクロースは市販のグラニュー糖(三井製糖)を、クエン酸(特級試薬)及び塩化カルシウム(特級試薬)は和光純薬(株)から購入した。

#### 2. ペクチンゼリーの調製

100 mL容ビーカーに、ペクチンを1.5 g、スクロースを60 g、脱塩水40 gを入れて攪拌し、ペクチンを分散させた。このビーカーを140°Cのホットプレート上で、時々攪拌して30分間加熱した。加熱中に蒸発した水分は、最終的に水分量40 gとなるように脱塩水を補充した。このペクチン液20 mLずつクエン酸(3 M)200  $\mu$ Lを入れた50 mL容ビーカーに注ぎ、気泡が入らないようにして攪拌した。ビーカーをパラフィルムでシールし、約1時間室温に保った後、冷蔵庫(5°C)に1夜保存した。

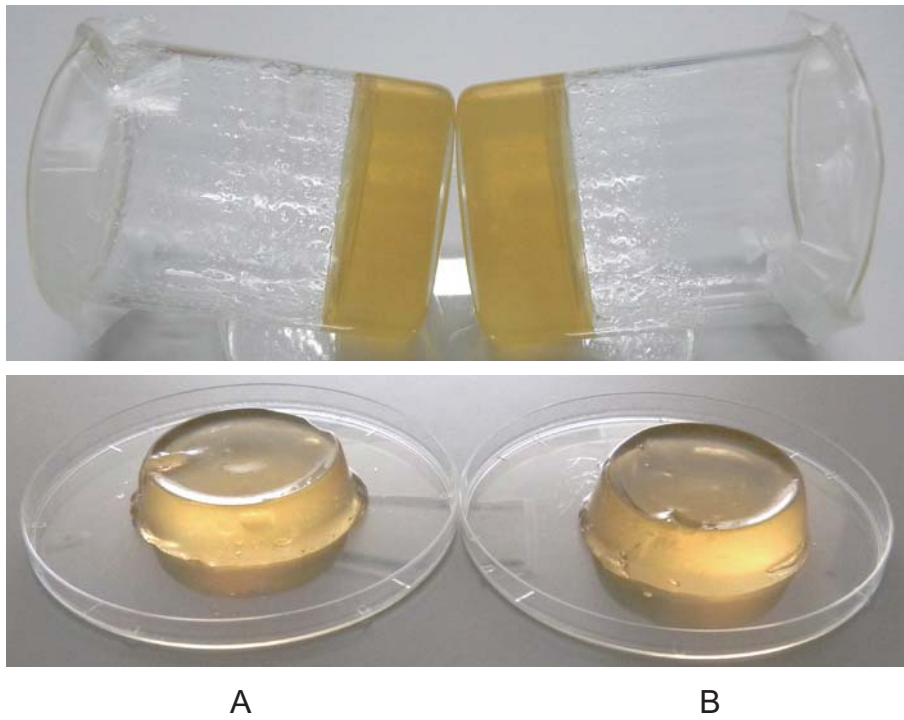


Fig. 1. Gelation of pectin with 60%(w/w) sucrose.  
A : citric acid (20 mM)    B CaCl<sub>2</sub> (30 mM)

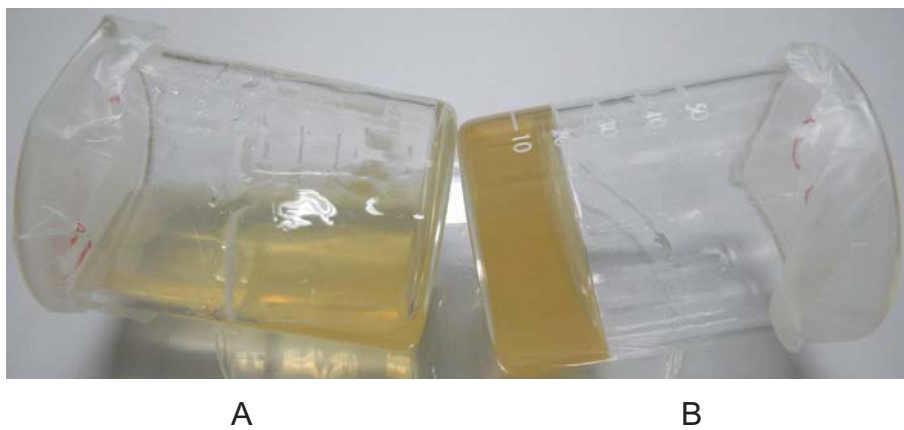


Fig. 2. Gelation of pectin with 40%(w/w) sucrose.  
A : citric acid (20 mM)    B CaCl<sub>2</sub> (30 mM)

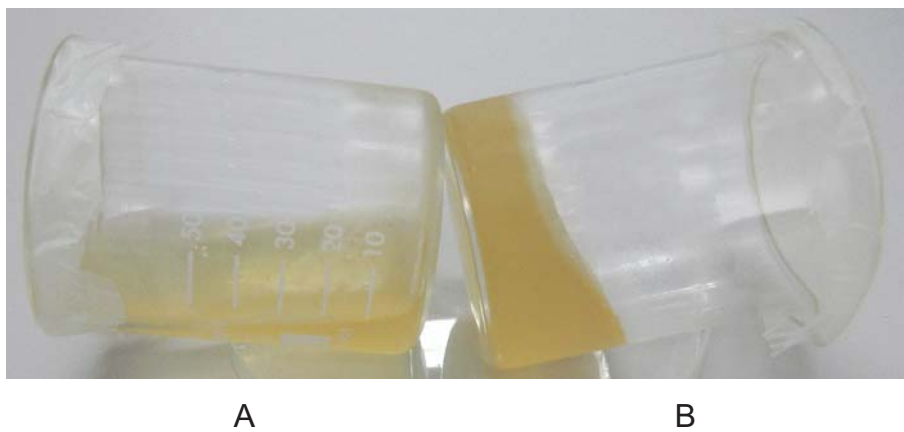


Fig. 3. Gelation of pectin with 35%(w/w) sucrose.  
A : citric acid (20 mM)    B CaCl<sub>2</sub> (30 mM)

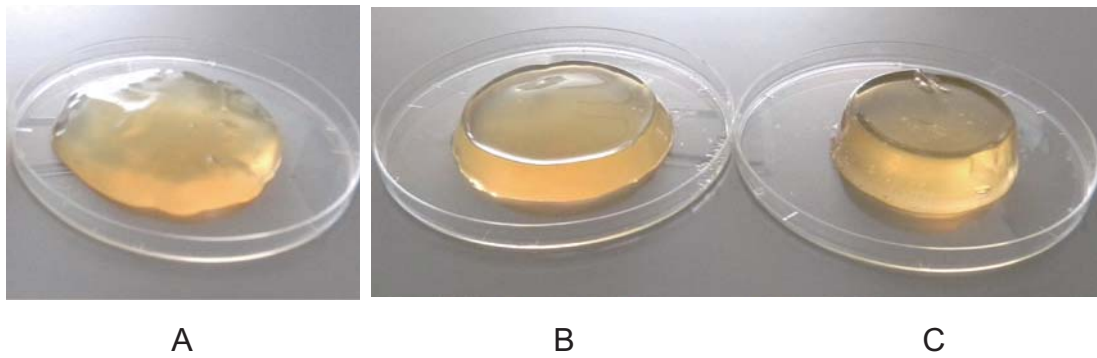


Fig. 4. Effect of sucrose on the gelation of pectin with 30 mM calcium chloride.  
A : sucrose 35%(w/w) B : 40%(w/w) C : 60%(w/w)

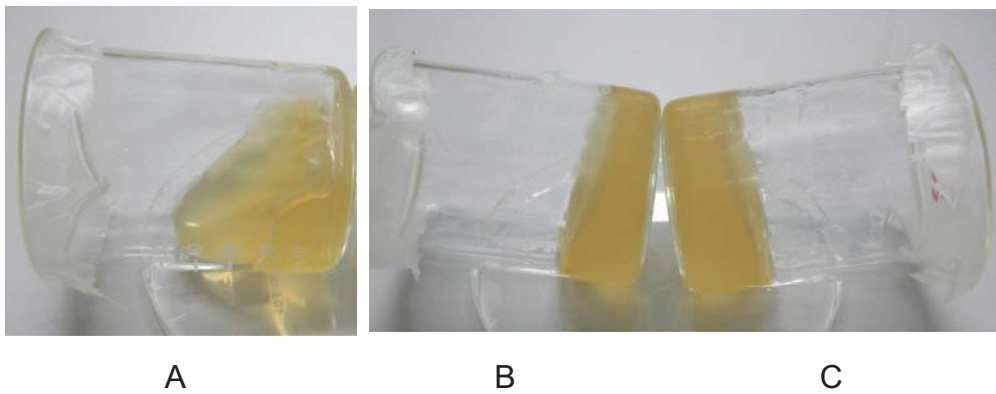


Fig. 5. Effect of calcium chloride on the gelation of pectin with 40%(w/w) sucrose.  
A : CaCl<sub>2</sub> 8 mM B : 15 mM C : 30 mM

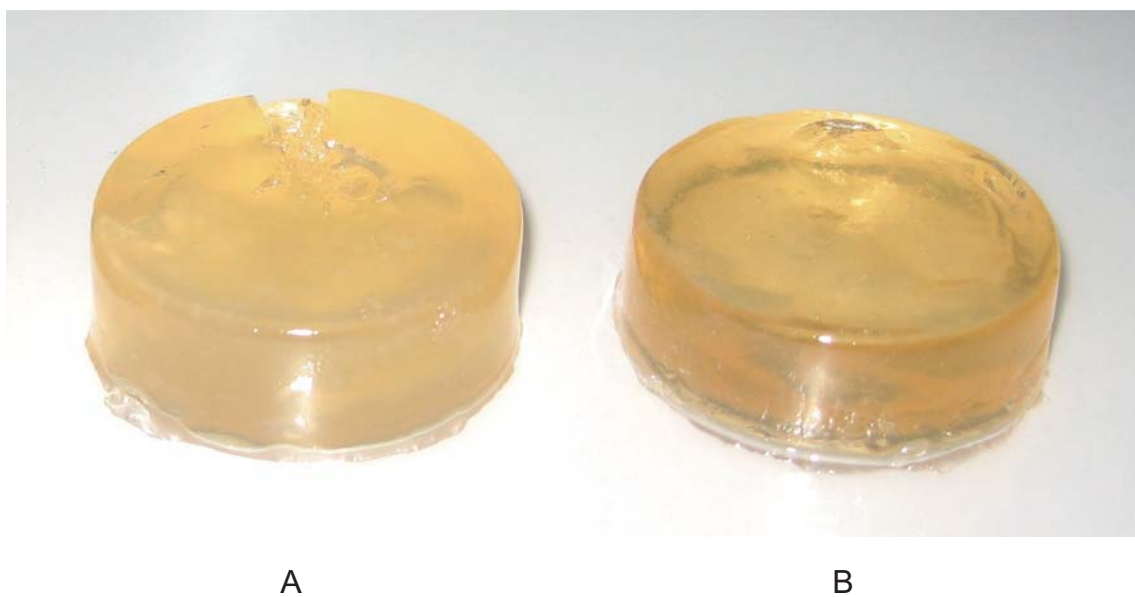


Fig. 6. Effect of sucrose on the gelation of low-methoxypectin with 30 mM calcium chloride.  
A : sucrose 40%(w/w) B : 60%(w/w)

### 3. エステル化率の定量<sup>5)</sup>

ペクチン 0.5 g を水 100 mL に溶解し、フェノールフタレイン指示薬を用い 0.1 M 水酸化ナトリウム規定液で滴定する ( $V_1$ )。次に、0.5 M 水酸化ナトリウム規定液を 20 mL 加えて激しく振とうする。15 分後 0.5 M 塩酸規定液を 20 mL 加えて振とうする。フェノールフタレイン指示薬を用いて 0.1 M 水酸化ナトリウム規定液で滴定する ( $V_2$ )。エステル化率は次の式で求めた。

$$\text{エステル化率} = 100 \times V_2 / (V_1 + V_2)$$

## 実験結果

### 1. 高濃度スクロース条件でのペクチンのゲル化

60% (w/w) スクロースを含むペクチン溶液 20 mL に 3 M クエン酸 0.2 mL を添加すると、Fig. 1 に示すように、ペクチン溶液はゲル化した。これは高メトキシペクチンのよく知られている特性である。本実験で用いたペクチンのエステル化率は 65% であった。このペクチン溶液に、クエン酸の代わりに塩化カルシウム溶液 (6 M) 0.2 mL 添加すると、クエン酸添加と同様にペクチン溶液のゲル化が認められた。(Fig. 1)

### 2. 低濃度スクロース条件でのペクチンのゲル化

40% (w/w) スクロースを含むペクチン溶液に 3 M クエン酸 0.2 mL を加えて酸性したときペクチン溶液は流動性を保ちゲル化が認められなかった。この低濃度の糖の存在ではゲル化しないことはペクチン (高メトキシペクチン) の特性として知られているところである。40% (w/w) スクロースを含むペクチン溶液に塩化カルシウム溶液 (6 M) 0.2 mL 添加すると Fig. 2 に示すようにペクチン溶液のゲル化が認められた。

35% (w/w) スクロースを含むペクチン溶液においても塩化カルシウムの添加によって、ゲル強度は弱くなるが、ゲル化することが認められた (Fig. 3)。

### 3. カルシウムによるペクチンのゲル化とスクロース濃度

ペクチン濃度 1.5%、塩化カルシウム濃度 60 mM の条件でスクロース濃度の影響を検討した。Fig. 4 に示すように、60% (w/w) スクロースのゲルに比べ 40% (w/w) スクロースではゲルの高さが低くなり、ゲルの強度が減少することが認められた。35% (w/w) スクロースではさらにゲル強度は弱くなることが認められた (Fig. 3)。

### 4. ペクチンのゲル化に及ぼすカルシウム濃度の影響

ペクチン濃度 1.5%、スクロース濃度 40% (w/w) の条件で、ペクチン溶液のゲル化に及ぼす塩化カルシウムの濃度の影響を検討した。塩化カルシウム濃度 8 ~ 30 mM においてゲル化が認められたが、ゲルの強度は塩化カルシウム濃度により影響を受け、8 mM の塩化カルシウムでは強度の高いペクチンゲルは得られなかった (Fig. 5)。

### 5. 低メトキシペクチンのゲル化

比較のため、低メトキシペクチンのゲル化性を試みた。水酸化ナトリウムを加え、アルカリ性条件で脱メトキシして得られた低メトキシペクチンを用い、スクロース濃度 60% (w/w)、およびスクロース 40% (w/w) の条件でクエン酸添加ではゲル化しないが、塩化カルシウムを 60 mM となるように添加するとゲル化した。Fig. 6 に示すように、ゲルの状態は、寒天ゲル類似の感触をもつ硬く、伸展性の乏しいゲルが得られた。スクロース 40% のゲルは 60% のゲルとほぼ同じ硬さとなり、Fig. 4 におけるようなスクロースの影響は認められなかった。

## 考 察

60% スクロースを含むペクチン (高メトキシペクチン) はクエン酸の添加によりゲル化した。40% スクロースではクエン酸を加えてもゲル化しなかった。これは高メトキシペクチンの特性である。クエン酸の代わりに塩化カルシウムを加えると、60% スクロースを含むペクチンは、クエン酸添加と同様にゲル化した。さらに 40% スクロースを含むペクチンにおいてもゲル化が認められた。カルシウムイオンによるペクチンのゲル強度はスクロース濃度に影響される結果となった。それに対して、比較のため用いた低メトキシペクチンのカルシウムイオンによるゲル化はスクロース濃度による影響をほとんど受けず、伸展性の乏しいゲルが得られた。

ペクチン類のゲル化機構として 2 つの形式が知られている。一つはペクチン (高メトキシペクチン) のゲル化機構として説明されているものである。酸性条件においてペクチンのカルボキシル基の解離が抑制されることによるペクチンの負荷電が減少と高濃度のスクロースによる脱水効果によってペクチン分子の凝集が引き起こされる。2 つ目の形式は低メトキシペクチンやアルギン酸ナトリウムのゲル化に見られもので、カ

ルシウムイオンなどの二価金属イオンが低分子ペクチンのカルボキシル基と架橋構造を形成するとするゲル化機構である<sup>6)</sup>。

ペクチン（高メトキシペクチン）とスクロースの混合物は酸のみならずカルシウムイオンによってもゲル化した。カルシウムイオンによるゲルの強度はスクロース濃度によって影響を受け、また伸展性のあるゲルが得られた。この結果から、高濃度のスクロースとカルシウムイオンによるペクチンのゲル化は、低メトキシペクチンにみられるようなカルボキシル基のカルシウムイオンの架橋によるゲル化ではなく、カルシウムイオンによるカルボキシル基の負イオンの封鎖によるものと思われる。すなわち、スクロース存在下のカルシウムによるゲル化は酸によるゲル化と本質的に類似のものと思察される。

## 文 献

- 1) 渡辺達夫、炭水化物、“食品学 I 食品の化学・物性と機能性 改訂第 2 版”加藤保子、中山勉編集、南江堂、2011, p.40.
- 2) 三浦洋、ペクチン、“新版食品工業事典”光琳、1993, p.115.
- 3) Southgate, D. A. T., The structure of dietary fiber, “Dietary fiber health disease”, ed. by Kritchevsky, D. and Bonfield, C., (1995) , p.26.
- 4) 三重県工業研究所、“低糖度食品のゲル化剤としての低メトキシペクチンの製造法の特許”特 1131639 (2010) .
- 5) Meloan, C. E. and Pomeranz, Y., "Food analysis laboratory experiments", The AVI publishing company, inc., 1980, p.136.
- 6) 塩谷敏明、デザートゼリーの製法と特性、日食工誌、2000, 47, p.477-486.