

# 果実の Pectin 含有量と熟度判定

特に Carbazol 法の応用について（水抽出、燐抽出、アルカリ抽出の動向）

田尻尚士\*・松本熊市\*・友松和子\*

## Pectin Content of Fruit and the judgement of the degree of ripeness.

In particular, about the practical of Carbazol method  
(Alkali-extraction, Water-extraction, Phosphorus-extraction)

Takashi TAJIRI\* and Kumaichi MATHUMOTO\* Kazuko TOMOMATHU\*

### Synopsis

Sample : Fuyu-Gaki, Orange are used. The method measured of pectin by carbazol method. We put value on extraction of Alkali-extraction, Water-extraction, Phosphorus-extraction and decide the degree of ripeness. As the result, Fuyu-Gaki and Orange rise of the curve of Alkali-extraction and run parallel to the Water-extraction. The time is the full degree of ripeness. We found the decline of Alkali-extraction. This time is the optimum for ripeness. At this point we found the sharp decline of Alkali-extraction and Water-extraction rise on a large scale, we call the overripe degree, Phosphorus-extraction is unfit for sample on the judgement of degree of ripeness. From the beginning of the degree of ripeness to the overripe degree, always it show rising curve of phosphorus-extraction. It is unfit to judge the degree of ripeness. On the other hand, the moisture content go down slowly with development of ripeness. Storage fruit and fresh fruit on 10°C show nearly the same extraction curve but slightly storage fruit on 10°C slow speed of ripeness.

### 緒 言

ペクチン物質<sup>2)</sup>は、プロトペクチン、ペクチニン酸、ペクチン酸に大別されるが、これ等は、果実では熟度経過に応じて植物体内に種々の割合で分布する。未熟果実にはプロトペクチン<sup>3)</sup>が多量に含有されている。これは水に不溶の細胞膜構成成分で、成熟するに従ってペクチン分解酵素の作用を受けて、水溶性のペクチニン酸に分解され、さらにペクチン酸へと分解されるが、その結果、細胞間の結合が弱められ<sup>5)</sup>、成熟した果実は軟質化される。

これ等の成熟によるペクチン物質の分解過程を利用し、ペクチン含有量により成熟度を判定する

---

\* 食品加工学研究室 (Lab. of Food Proc.)

ことは品質管理上非常に意義深いものがあると思われる。これ等の性質を把握し、ペクチン含有量の測定法として種々のペクチンの性質を利用した特点<sup>1)</sup>を有し、水抽出、燐抽出、アルカリ抽出の三区分に区別抽出を行い、プロトペクチンからペクチン酸への移動を適確に測定するカルバゾール比色法<sup>1)</sup>を用い、成熟度の把握を試みた。

本法は他のペクチン測定法 Carre-Hgnes 法等より、操作が簡便であり、技術的にも短時間で測定が可能であることなどに着目し、Carre-Hynes 法と比較して、カルバゾール法により、成熟度を各種抽出区分より判定することを試みた。

## 実 験 方 法

### 1) 研 究 材 料

(i) 柿 品種 富有

産地 奈良県高石郡明日香村

採取 同一枝より順時経時的に採取(木採り果)(貯蔵果)

(ii) みかん 品種 早生温州宮川

産地 和歌山市南畑452

採取 同一樹より経時的に無差別採取。(木採り果)(貯蔵果)

柿は1970年10月15日採取、青味を帯びた渋味の強い試料であり、この試料を10°Cの冷蔵庫中に保持、貯蔵日数経過ごとに測定、一方同一枝より経時的に採取した試料と比較測定を行う(木採り果)

みかんの場合も同様にして比較測定を行なった。尚常温放置区の温度は一応20°C(±1)となる様(冬期実験の為)恒温器で操作保持した。

### 2) Carbazol 法

#### A) 試 薬

- a) 95% エチルアルコール。
- b) 60% エチルアルコール。
- c) ヘキサメタリン酸ナトリウム 0.4% 液。
- d) 1N 水酸化ナトリウム。
- e) 0.05N 水酸化ナトリウム。
- f) 0.1% カルバゾール・アルコール。
- g) ガラクトロン酸 100r 液。

#### B) 試料処理(供試料 10g)

試料をペースト状に処理するためホモジナイザーを使用。次いで試料中のペクチン質を沈澱させ

て、抽出操作へ移項。95 %エチルアルコール 60 ml を加え、85°C の温湯中で 10 分間攪拌する。遠心分離 (2100 R.P.M) を 10 分間行い、上澄液を静かに傾斜除去、次いで 60 %エチルアルコール 40 ml を加え混合攪拌均一化を計り、10 分間放置する。のちに、85°C で 10 分間再加熱後、遠心分離 (2100 R.P.M) して上澄液を除去、残渣を水抽出、燐抽出、アルカリ抽出に用いる。

#### C) 抽 出

##### i) 水抽出

遠心分離管に 40 ml の蒸留水を加え、10 分間試料を投入して放置、均一化させ、その後遠心分離を行い、上澄液を 100 ml メスフラスコに移し、残渣 40 ml を加え同一操作をくり返し、溶液を 80 ml として、これに 1N NaOH 5 ml を加え、水を加えて 100 ml とする。

ii) 燐抽出の残渣に 40 ml のヘキサメタ燐酸ナトリウムを加え 10 分間混合、試料液の均一化を促進、その後遠心分離 (2500 R.P.M) を行い上澄液を 100 ml メスフラスコに採取、残渣に同操作をくり返し、80 ml として、1N NaOH 5 ml と水を加えて 100 ml とする。

##### iii) アルカリ抽出

燐抽出の残渣に 40 ml の 0.05N NaOH を加え、10 分間放置、その後遠心分離 (2500 R.P.M) を 10 分間行い、上澄液を 100 ml メスフラスコに移し、残渣に同操作を繰返し 80 ml として水を加えて 100 ml とする。

#### D) 比 色 法<sup>134)</sup>

各抽出物はその時の試料発色状態により希釈し、サンプル液を (1 ml) とし、0.1 % アルコール・カルバゾール液 (0.5 ml) を加える。コントロール液にもその時のサンプル量と等量のアルコール・カルバゾール液を加え純粋エチルアルコール (0.5 ml) を加える。

10 分後各々の試験管に濃硫酸 6 ml を加える。約 10 分間で発色、15 分経過後、比色計にて 520 m $\mu$  測定。

測定値から標準曲線により、各抽出液の  $r$  数を算出 (下記の公式) する。

$$\% \text{ A.G.A} = \frac{r \cdot \text{A.G.A.} \times \text{稀釈溶積 (ml)} \times 100}{1000.000 \times \text{試料 (g)}}$$

#### E) 標準曲線

ガラクトロン酸 121 mg を秤量、0.05N NaOH 10 ml を加え 1 l に定溶する。完全の混合した溶液を 12 時間放置した。

この標準液はアンヒドロガラクトロン酸を 1 ml 中に 100  $r$  を含んでいる。

アンヒドロガラクトロン酸を 20 $r$ , 40 $r$ , 60 $r$ , 80 $r$ , 100 $r$  に希釈し、各々 3 本発色させ平均値を取り、比色計 (520 m $\mu$ ) の値を求め図 1 に示した。

#### F) 水分測定<sup>4)</sup>

水分測定は A.O.A.C. 改良型蒸留法を利用、本法の原理は試料を水と混合しない有機溶媒中で

加熱すると試料中の水は有機溶媒の蒸気と共に蒸発し、上部にある冷却器で冷却され水は水滴となって落下する。落下水滴を目盛つき細管に集め、目盛を読み、水分含有量測定を行う。

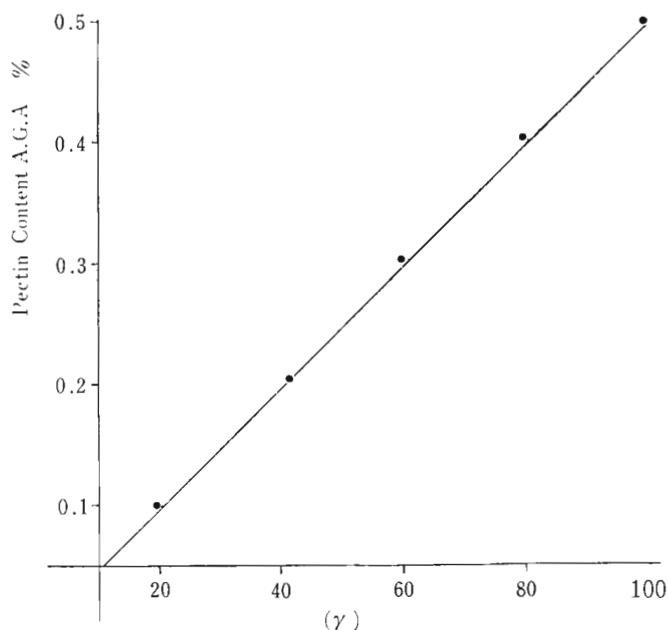


Fig. 1. Galacturonic Acid Standard Curve.

## 実験結果

A〕 富有柿、みかんの各抽出区分の測定結果を図2、図3に示し、水分含有量を図4に示した。

### 1) 水抽出

木採り果では、1日目より3日目に渡って上昇し、7日目にかけて下降、その後殆んど変化が見られず、30日目に至るも殆んど変化しない。しかし経時的にこの水抽出のしめる割合は、(全抽出を100%とした時) 1日目27%、3日目31%、7日目38%、15日目46%を示し、30日目41%を示した。

10°C 貯蔵果では、1日目より7日目にかけては殆んど変化を見ることが出来ず、15日目にかけて上昇、その後30日目にかけては木採り果を上回る抽出量となる。即ち両試料とも1日目と30日目ではかなり大きい分布差が見られ、15日目を中心に抽出量の消長が現れることが図2で理解出来る。

### 2) 磷抽出

木採り果では、1日目より30日目まで殆んど変化は見られず、常に各抽出との分布は10%前後となる。

一方10°C 貯蔵果では、1日目より7日目にかけて殆んど変化せず、7日目から30日目にかけて

上昇する。各抽出との分布は1日目より7日目にかけては、10%前後、7日目以後は20%以上を占める割合となる。

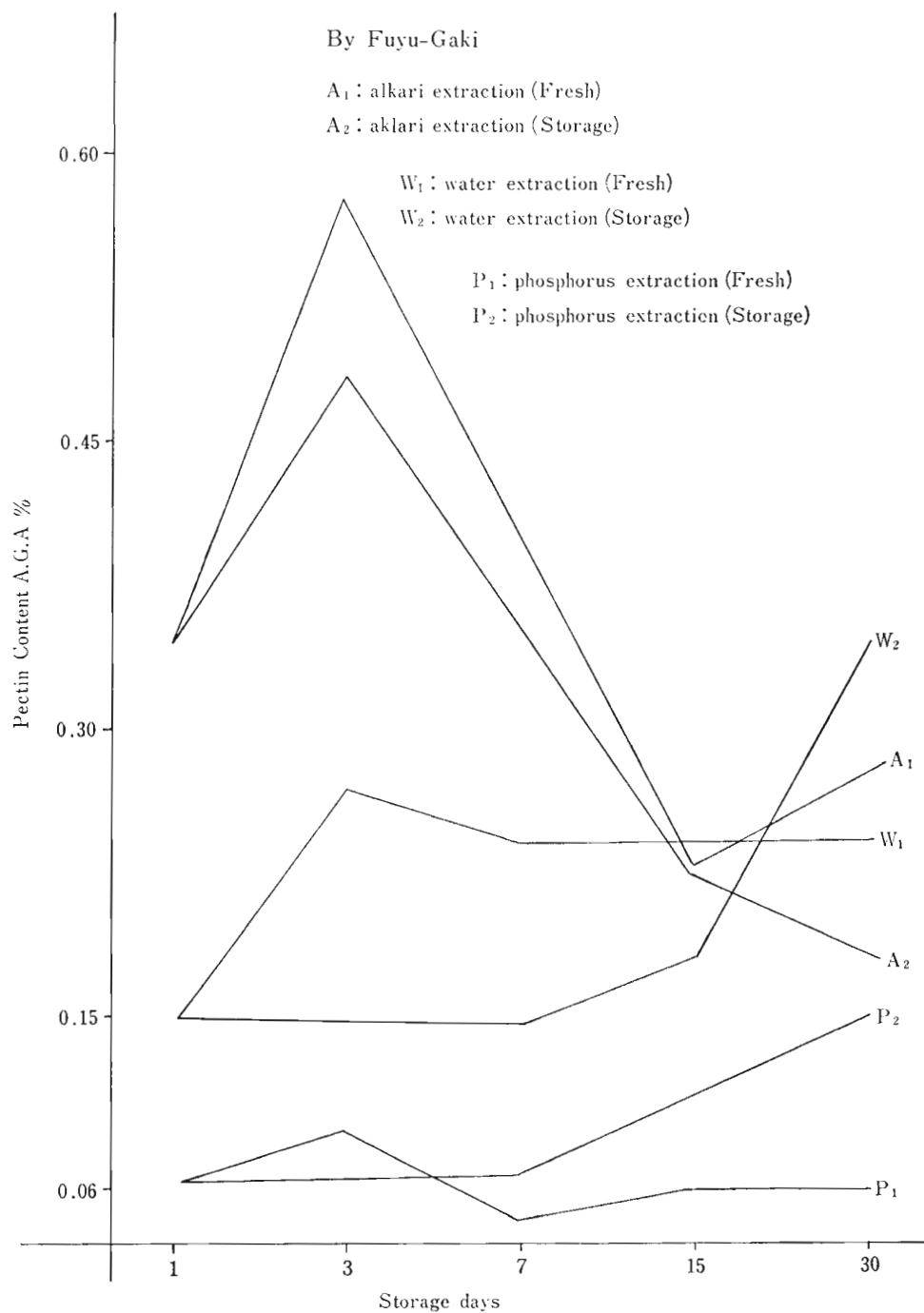


Fig. 2. Pectin content FUYU-GAKI with 3 extraction.

### 3) アルカリ抽出

木採り果では、1日目より3日目にかけて急上昇を示し、7日目から15日目にかけて急下降を示す。30日目にやや上昇する。各抽出との分布を見ると、60%から45%の割合で分布、変化を示す。

10°C 貯蔵果では、1日目から3日目以外は急下降の一途をたどり、1日目から3日目以外は急下降の一途をたどり、1日目と3日目の分布割合は60~70%を占めるが30日目には28%前後となる。

## B) 早生温州宮川みかん

### 1) 水抽出

木採り果では、1日目より7日目までは若干上昇し、7日目より15日目にかけて上昇が停止、15日目から30日目にかけて急激な上昇が見られる。各抽出との分布率は20%前後である。その結果を図3に示した。

10°C貯蔵果では、1日目より30日目にかけて若干の上昇が見られ、殆んど変化はなく、非常にゆるやかな上昇を示す。各抽出との分布率は1日目で22%、30日目で16%となり分布率より見るとやや低下を示す。

### 2) 燐抽出

木採り果では、1日目と30日目を比較するとやや上昇するが大きい変化はなく、1日目から7日目へと上昇が見られる。各抽出との分布率も37%から30日目には27%へと低下する。

10°C貯蔵果では、1日目、3日目と上昇し、特に7日目から30日目に大きい変化を示す。

分布率の変化も最終的には非常に少ない変化となる。

### 3) アルカリ抽出

木採り果では、1日目より15日目にかけて急激かつ大きな上昇を示す。しかし15日目から30日目にかけて下降を示す。

10°C貯蔵果では、1日目より15日目にかけて上昇を続ける。15日目より30日目にかけては逐次下降する。

## C) 水分測定

水分含有量は図4に示した。

柿では、10°C貯蔵果では安定した含有量を示すが、木採り果では1日目より30日目にかけ約10%前後の含有量低下を来たしている。

一方みかんにおいても同様に10°C貯蔵果は安定性がある。しかし、柿と異なり10°C貯蔵中の含有量の差異は5%前後であり、肉眼、手ざわりでは殆んど差異を感じずることは出来ない程度である。

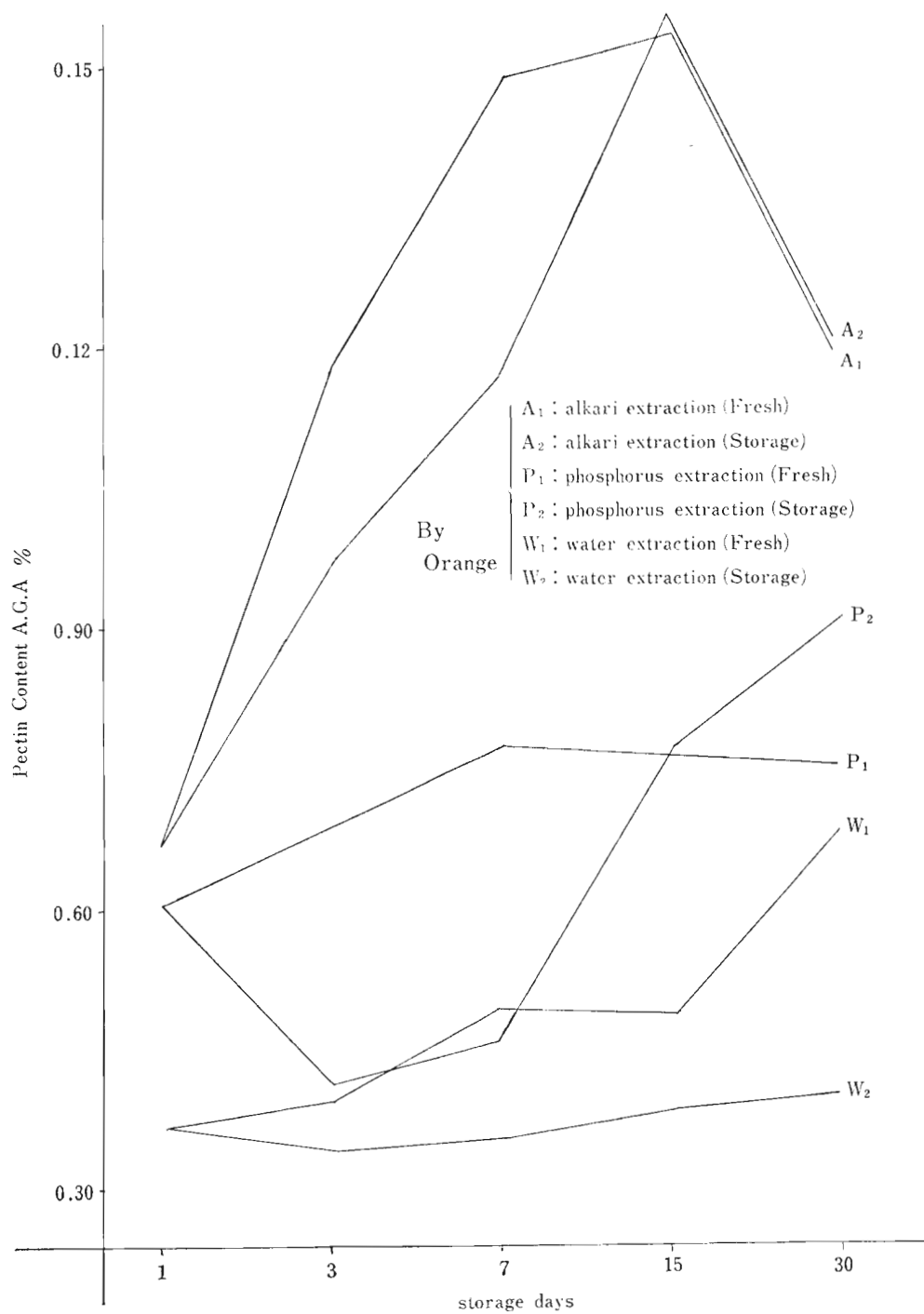


Fig. 3. Pectin content in Orange with 3 extrction

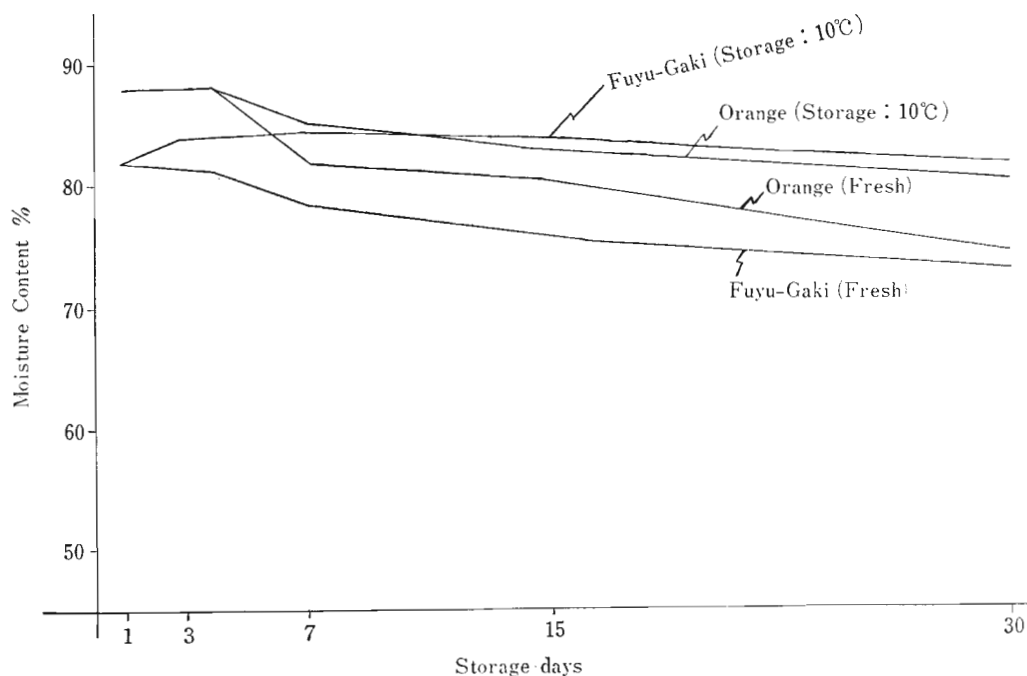


Fig. 4. Moisture content with storage (Orange, Fuyu-Gaki)

## 考 察

### 1) 富有柿

1日目から3日目にかけて各抽出ペクチンは増加上昇し、特にアルカリ抽出によるペクチン量の上昇は急激である。3日目から7日目にかけては、木採り果の各々の抽出区分のペクチンが減少。10°C 貯蔵果ではアルカリ抽出以外では殆んど変化がない。7日目から15日目にかけては、10°C 貯蔵果では水、燐抽出区の上昇が見られ、木採り果では、水、燐抽出の変化が停止し、アルカリ抽出では低下を初める。15日目より30日目にかけては、木採り果は変化が少なく、10°C 貯蔵果の水抽出の上昇とアルカリ抽出とは対照的な動向を示す。同時に燐抽出も上昇している。

全体的には、10°C 貯蔵果、木採り果共水抽出が上昇、アルカリ抽出は低下、燐抽出は殆んど変化しない。即ち、富有柿では熟度が進むにつれ、水抽出が増加、アルカリ抽出が低下し、水抽出により全ペクチン中の45%前後が抽出されればかなり熟度が進み、アルカリ抽出で約45%前後抽出され、47~48%近く両方でペクチンが抽出されればほぼ完熟に近いと判定出来るものと思われる。各抽出の全体的なペクチン分布率を図5に示した。

分布率より熟度の判定を見るならば、アルカリ抽出では少なくとも60%前後の率を占め、非常に顕著に現れ、アルカリ抽出が富有柿では判定(熟度)の根拠となり得るであろう。同時に過熟期

になるとアルカリ抽出は急激な低下を示し、水抽出が急激に増加する。この点より、一度急激に上昇したアルカリ抽出が低下、変動が停止された時が最適熟度の範囲と判定出来る。

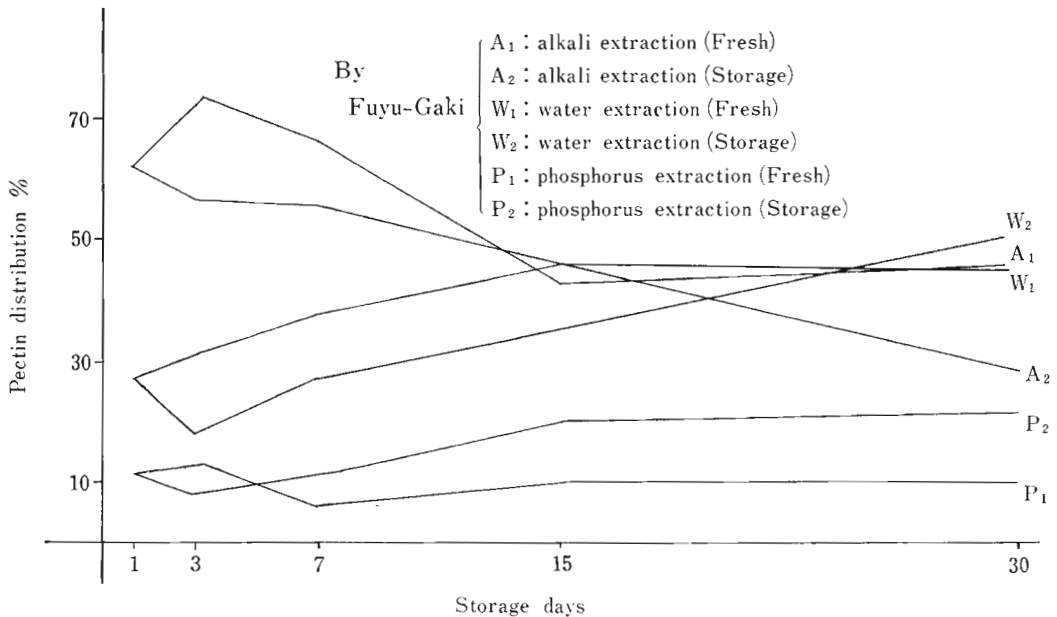


Fig. 5. Pectin distribution in FUYU-GAKI with 3 extraction.

## 2 早生温州宮川みかん

アルカリ抽出の増減の差、即ち分布率は成熟の過程を経る時、上昇後漸次低下を始め、この時期が最適熟度を現出する。一方水抽出の上昇、即ちアルカリ抽出の低下時とが合致、交叉する時期が最適熟期である。木採り果、10°C 貯蔵果との熟期判定はほぼ同一視出来るが、やや10°C 貯蔵果の場合が熟度速度が遅れており、これは種々の酵素等の働きが抑圧されたり、日光遮断、栄養分摂取遮断等の結果熟期の遅れることは明白である。

ペクチン分布率から見た場合、図6に示したように、水抽出は、木採り果の場合最適熟度で25%、熟度の初期より約5%前後の上昇を示し、10°C 貯蔵果ではわずか3%上昇し最適熟度で16%と低い値を示す。アルカリ抽出は水抽出と対照的で熟度の初期は上昇カーブを示すが、熟度が進展するにつれて低下を始め、未熟期では40%前後を占めるが、熟度の初期では62%前後となり、以後低下を示し、最適熟度では46%前後と大きく低下する。即ち低下を始め46%前後になる時期が最適熟度であると判定、水抽出はその時点で上昇しており、アルカリ抽出は、木採り果、10°C 貯蔵果とも大差なく同様なカーブを示す。又燐抽出は熟度初期より漸次上昇し、10°C 貯蔵果で22%、木採り果では35%と広範囲な分布率を示し、判定の資料としてやや不充分である。即ち、アルカリ抽出と水抽出の動向を中心視して判定することは充分可能であると思われる。

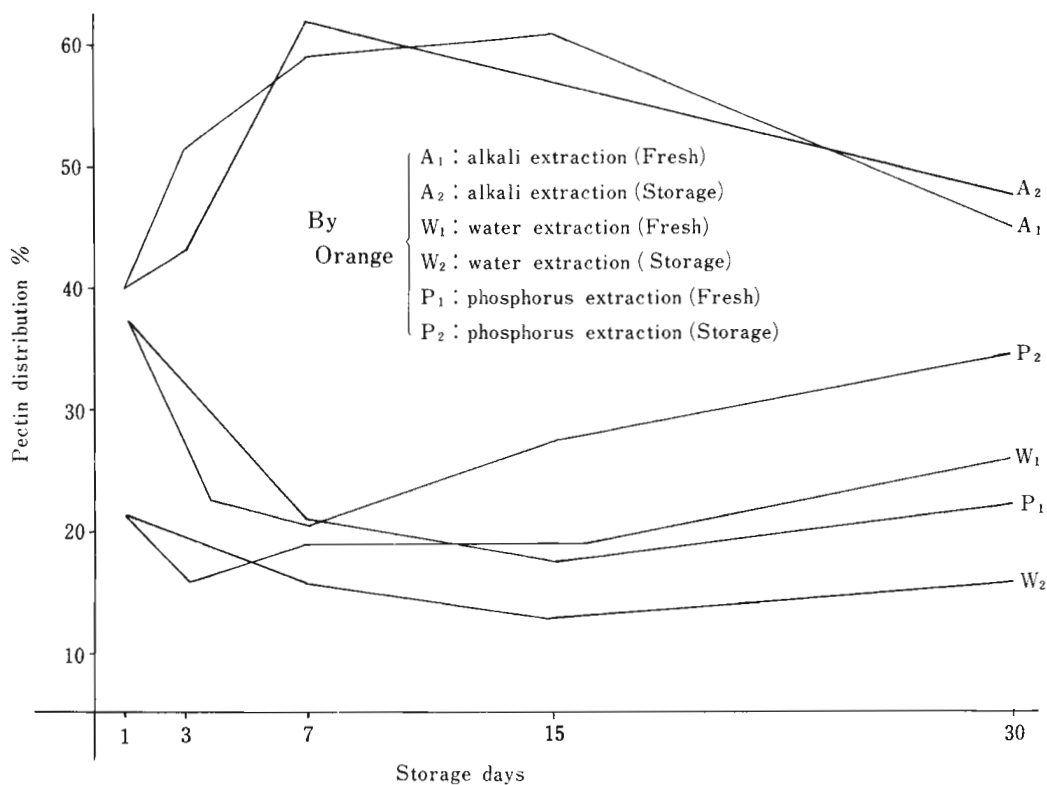


Fig. 6. Pectin distribution Orange with 3 extraction.

### 摘 要

カルバソール法は、ペクチン含有量を3抽出（水抽出、磷抽出、アルカリ抽出）に区分し、その総計を全ペクチン量とする、技術的に敏速、簡易な方法である。この特長を応用して果物（富有柿・みかん）の最適熟度及び熟度の経時的速度の判定を試みた。その結果、木採り果、10°C 貯蔵果ともアルカリ抽出が上昇カーブを表す時期が未熟期より熟期に移ったことを示し、同時に水抽出も漸次ゆるやかな上昇カーブを示す。熟期の極く初期より最適熟度（成熟期）に至ると、アルカリ抽出は漸次低下を始め、水抽出は急激なカーブを示しながら上昇する。しかし磷抽出は終始ゆるやかなカーブを示し判定の資料としては不充分であった。即ち、アルカリ抽出が低下を示し、水抽出が急激な上昇カーブを描く時期が最適熟度であり、アルカリ抽出が低下カーブの極限（分布率で50%以下）を示し、水抽出が急激なカーブを描く場合は過熟期に至っていると思われる。又全体的にみかん、柿共、木採り果が10°C 貯蔵果より2～3の熟度が進んでいることも図2、図3、図5、図6によって明解である。

## 文 献

- 1) 農林省園芸試験場興津支試験場年報（果実および加工編）1969. 2 No. 5 p. p. 63～65
- 2) 永沢 信, 食品コロイド学 p. p. 215～230 共立出版（1969）東京
- 3) 缶詰技術研究会, 缶詰技術, Vol. 8. No. 8 p. p. 418～427
- 4) 神立 誠, 最新食品分析法, p. p. 55～56, 同文書院（1970）
- 5) 尾崎準一他, 果汁ハンドブック（下巻） p. p. 544～546 高陽書院（1969）