

# 硬水のみかん瓢囊薬品剥皮に及ぼす影響について\*

沢山善二郎 下田吉夫 林尚子

## The Effect of Hard Water on the Chemical Removal of the Segment Peeling of Mandarin Orange.

By Zenjiro Sawayama, Yoshio Shimoda and Hisako Hayashi

### Summary

The segment peeling of mandarin orange usually could be done easily by applying acid and alkalin solution one after another. But often some difficulty occurred when hard water was used for soaking segment before the treating by acid and alkalin solution.

In this experiment the study was carried on to see what effect hard water would have in removing segment peel. Following conclusions were found:

- 1) If the segment peels were soaked in natural hard water (total hardness 52-284 ppm) Ca, Mg contents were increased.
- 2) Segment peel containing 60 mg. or more of Ca (in 100 gr. dry matter) proved difficult in removing the peel by chemical treatment.
- 3) The segment peel soaked in artificial hard water (Ca 200 ppm) increases Ca, Mg contents in peel. Especially if pH value of the water shows weak alkalin as pH 7-8, Ca increases apparently.
- 4) The above fact shows that in weak alkalin solution, the activity of pectin-esterase is accelerated and Ca or Mg reacts to pectin forming calcium or magnesium pectates.

みかん瓢囊の薬品処理に際して、硬度の高い井戸水を用いると剥皮困難ないし、剥皮不可能になることは以前から知られている。特に身割り後、薬品処理までの間、長時間井戸水に浸けられたような時に、剥皮困難な場合が多いようである。

この原因については、現在の所、瓢囊中のペクチン質が硬水中の  $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$  と結合して薬品処理に対し抵抗性をもつ Ca-Pectate または、Mg-Pectate を生ずるためと考えられている。砂川氏<sup>1)</sup> は薬品処理前の水浸けの場合ではないが、直接硬度の高い井戸水および人工の硬水で調整したHCl, NaOH を用いて剥皮試験を行ない、その結果剥皮を阻害する主因は Ca であり、また Ca-Pectate を生ずるためであろうと報告している。

古くからグリーンピース<sup>2)</sup> 等の豆の皮を硬化させる原因は、Ca 塩だという報告があり、またトマ

\* 缶詰時報 41, No. 7, 65 (1962) 発表論文。

ト、チェリー、その他の果実、野菜缶詰の肉質改善の目的で Ca 塩が有効に使われていることは良く知られている。

最近では、ピメント<sup>3)</sup>やきゅうり<sup>4)</sup>の缶詰の肉質の改善にも Ca 塩が有効であるという報告も出ており、そして、その原因はやはり Ca-Pectate であろうと言われている。われわれはみかん瓢囊が薬品処理以前に硬水に浸けられた場合に、剥皮困難になる原因を調べるために、まず瓢囊が水に浸けられている間に Ca-Pectate、Mg-Pectate が増加して来るものとすれば、その皮に結着する Ca、Mg 量を測定することによって簡単に解明出来るのではないかと考えて、どのくらいその Ca、Mg が結着すると剥けなくなるかを知るために井戸水（3カ所）と人工的に作った数種の硬水を用いて実験したので、その結果を簡単に報告する。

### 実験材料および方法

本実験には3カ所の天然の井戸水と人工硬水としては、イオン交換樹脂を通して作った純水に Ca は  $\text{CaCl}_2$  を、Mg は  $\text{MgSO}_4$  をそれぞれ一定量あて溶解したものを試験水として用いた。

実験方法は常法に従って、外皮を取り、身割りした瓢囊約 500g をそれぞれの試験水 1l に定温、定時間浸漬して、水道水で洗ってから、その20粒を薬品処理の剥皮試験に回し、残りの約40~50粒を皮を剥き取って、微温湯で洗滌、110°C で乾燥、その乾物 1g. を灰化して Ca、Mg の定量を行なった。

定量法は EDTA 法で、Ca は MX を指示薬として直接定量、Mg は BT を指示薬として滴定し、その値より Ca 量を差し引いたものを Mg 量とした。

剥皮試験は常法通りで HCl 0.7%, 30°C, 50分、水洗15分内外、NaOH 0.7%, 30°C, 20分（恒温室中）、水晒しは流水中1時間して広いバットに流し出して検査した。

この試験は1~2個の腹皮の付着程度は大体剥けたとしたもので余り厳格なものではない。

### 実験結果

本学の井戸水は硬水であるので、まず予備的に浸漬時間により、Ca、Mg の吸着量がどのように変化するかを見たものが Table 1 の結果である。

Table 1 に見られるように Ca 量は大体時間とともに増加の傾向を示す。Mg も増加の傾向はあるが、量は Ca に比し、相当少いようである。なお、この場合は剥皮試験は行なわなかった。

次に Ca、Mg 含量が本学の井戸水に比較的近い、大阪府立大学の井戸水を用いて行なった結果を Table 2 に示す。浸漬時

Table 1 The amounts of Ca, Mg content in the segment peel of mandarin orange after treatment with well water of our college campus.

Time	Ca (mg/100g. dry matter)	Mg (mg./100g. dry matter)
1 hr.	43.7	3.4
2 hrs.	44.9	5.6
3 "	46.1	5.1
4 "	56.5	5.8
5 "	48.9	7.8
6 "	52.5	5.4
12 "	53.7	6.8
24 "	57.7	8.0

間も 1, 2, 4 時間と一夜である。この場合も Ca, Mg とも時間とともに増加の傾向を示した。しかし、やはり Ca の吸着量は Mg のその約 7 倍程度で相当多かった。剥皮試験の結果は一夜浸漬したものが 4 個不能で、この程度では実際の場合、剥皮は相当困難と言える。

実際の缶詰工場で Y 工場の井戸水を用いた試験結果を Table 3 に示す。Table 3 に見られるように、この工場の井戸水は総硬度が非常に高かった。この場合 4 時間程度の浸漬では剥皮不能にはならなかったが、一夜浸漬したものでは 12 個が剥皮不能であった。この場合もやはり Ca 量が Mg 量の 5 倍以上であった。

Table 4 に本学井戸水を用いた結果を示す。浸漬時間は一夜と二夜である。この井戸水は総硬度も Ca, Mg 含量も 3 カ所の井戸水の中では最も低かった。しかし、剥皮試験の結果は逆に 3 カ所の井戸水の中では最も悪く、一夜浸けのもので 20 個中 18 個が剥皮不能であった。二夜浸漬したものは 20 個全部が不能であった。

この場合 Ca 量は 59.7mg% であり、Mg 量は 8.5mg% であり Ca がずっと多かった。

この表で最後の欄は井戸水二

Table 2 The amounts of Ca, Mg content in the segment peel of mandarin orange after treatment with well water of Univ. of Osaka pref.

Time	Peeling test	Ca (mg/100g D.M.)	Mg (mg/100 D.M.)
0	0/20	44.5	5.4
1 hr.	0/20	45.7	5.8
2 hrs.	1/20	47.7	6.8
4 "	0/20	51.3	7.5
over night	4/20	54.2	8.1
In well water	Ca	14.3 ppm	
	Mg	9.4 ppm	
	Total Hardness	74.7 ppm	
	pH	7.27	

Table 3 The amounts of Ca, Mg content in the segment peel of mandarin orange after treatment with well water of Y factory.

Time	Soaking solution	peeling test	Ca (mg/100g D.M.)	Mg (mg/100g D.M.)
2 hrs.	tap water	0/20	42.9	6.3
	well water	0/20	49.3	7.8
4 hrs.	tap water	0/20	44.1	5.6
	well water	0/20	52.1	9.5
over night	well water	12/20	56.5	11.2
In well water	Ca		62.1 ppm	
	Mg		31.3 ppm	
	Total Hardness		283.9 ppm	
	pH		7.07	

Table 4 The amounts of Ca, Mg content in the segment peel of mandarin orange after treatment with well water of our college campus.

Time	Used water	Peeling test	Ca (mg/100g D.M.)	Mg (mg/100g D.M.)
two nights	desalted water	0/20	48.9	4.6
one night	well water	18/20	56.5	—
two nights	"	20/20	59.7	8.5
Peels after soaked two nights in well water and then treated acid and alkalin.			142.3	21.6
In well water	Ca		11.4 ppm	
	Mg		5.8 ppm	
	Total Hardness		52.4 ppm	
	pH		7.25	

夜浸漬後、酸、アルカリ処理を行ない剥けずに残っている皮を分析したものである。この結果もやはり Ca 量が Mg 量の 6 倍余りでずっと多かった。この場合 Ca, Mg とも mg % が非常に多いのは瓢囊中の酸、アルカリ可溶物が溶出されたためであろう。

しかし、この結果より瓢囊の薬品処理を阻害する因子は、Ca, Mg であり、特に Ca の影響が大きいことは明らかである。

以上で自然の井戸水の硬水では 2~4 時間ぐらいの浸漬程度では、それ程、剥皮困難という現象は見られなかったが、一夜も浸漬すると、剥皮困難から不能な状態に至ることが明らかとなり、そのときの Ca (Mg) の量は 60mg % 前後であった。また、3カ所の井戸水の中、総硬度の最も低い本学の井戸水が最も剥皮不能の状態を起しやすかったことは瓢囊の薬品処理を阻害する因子は Ca, Mg 以外にも何か他の因子があるのではないかと言うことを暗示している。

次に人工硬水を用いて同様の結果が得られるかどうかを調べてみた。

まず Table 5 に浸漬水の Ca の濃度を変えた場合の吸着量を調べた結果を示す。Ca 300ppm というような高濃度の場合でも 2 時間程度の浸漬では剥皮困難という現象は認められなかった。

Table 6 には Ca, Mg を共存させた場合の吸着量を示す。Ca の吸着量は Mg の共存により減少する。Mg の場合も同様の結

Table 5 Contents of Ca and Mg in mandarin orange segment peel soaked two hours in synthetic hard water.

soaking solution	peeling test	Ca (mg/100g D.M.)	Mg (mg/100g D.M.)
desalted water	0/20	39.3	6.3
Mg 100 ppm	0/20	35.3	11.9
Ca 50 ppm	0/20	46.9	4.6
Ca 100 ppm	0/20	49.3	3.9
Ca 200 ppm	0/20	50.9	2.2
Ca 300 ppm	1/20	52.1	2.7

Table 6 Contents of Ca and Mg in mandarin orange segment peel soaked two hours in synthetic hard water.

soaking solution	peeling test	Ca (mg/100g D.M.)	Mg (mg/100g D.M.)
desalted water	0/20	46.9	6.1
Ca 200 ppm	0/20	48.9	3.6
Mg 200 ppm	0/20	40.1	17.3
Ca 100 ppm + Mg 100 ppm	1/20	42.5	11.4
Ca 150 ppm + Mg 50 ppm	0/20	47.3	7.3

Table 7 Contents of Ca and Mg in mandarin segment peel soaked in Ca 200ppm synthetic hard water.

Soaked hours	peeling test	Ca (mg/100g D.M.)	Mg (mg/100g D.M.)
0	0/20	36.5	4.6
1	0/20	47.7	6.3
2	0/20	52.1	4.9
4	0/20	55.7	3.9

Table 8 Contents of Ca and Mg in mandarin segment peel soaked over night in synthetic hard water.

Soaked solution	peeling test	Ca (mg/100g D.M.)	Mg (mg/100g D.M.)
desalted water	0/20	39.3	6.8
Ca 200 ppm	0/20	50.3	2.9
Mg 200 ppm	0/20	31.3	17.8

果が得られた。すなわち、この両イオンの間には相乗作用は見られず、互に拮抗的に作用することが認められた。

次に Ca 200p.p.m の溶液を用いて浸漬時間と結着量の関係を調べたのが Table 7 の結果である。Ca の結着量は時間とともに増加するが、4 時間程度ではその量は 55.7mg% で、剥皮試験においても剥皮困難ないし不能の状態は見られなかった。

人工硬水を用いて一夜浸漬した場合の結果を Table 8 に示す。この場合 Ca 200p.p.m の Ca の吸着量が 50.3mg% でかなり少なかったが、これは control のそれも低かったことより見て、みかんの個体差によるものか、あるいは pH その他の要因によるものか、はっきりしないが、いずれにしても剥皮困難な状態は認められなかった。

これらの結果より天然の井戸水では、一夜浸漬することにより、剥皮困難な場合が認められるのに反し、人工硬水を用いた場合、水中の Ca または Mg 量は非常に多いにもかかわらず剥皮阻害作用は見られず、また、Ca の吸着量もかなり少ないこと等から、天然の井戸水中には何か Ca の結着量を増加させる因子があるのではないかと考えることができる。

それとまず、井戸水中の Cation の種類を発光分析により調べた。同時に処理後のみかん瓢囊中の Cation も測定した。その結果を Table 9, 10 に示す。

Table 9 に見られるように、井戸水中には Cation として Ca, Mg, Fe, Na 等が多く認められた。

Table 10 にはみかん瓢囊中の Cation の発光分析結果を示す。瓢囊中にはやはり Ca, Mg が多く、ついで Na, Mn が多く含まれていた。しかしながらこれらの結果よりは特に期待したほどの差異は認められなかった。次いで井戸水の代表的なものと考えられる  $\text{HCO}_3^-$  の影響を調べるため  $\text{NaHCO}_3$  を用いてみた。同時に Fe の効果も調べた。結果は Table 11 に示す。

Table 9 The quartz spectrographic analysis of well water.

Well Water	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Pb	Si	Ti
desalted water	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
well water of our college	-	+	-	Tr	-	+	-	+	-	+	-
well water of U. of Osaka Pref.	-	+	-	Tr	-	+	Tr	Tr	-	+	-
well water of Y factory	Tr	+	Tr	+	-	+	+	+	-	+	-

Table 10 The quartz spectrographic analysis of mandarin segment peel after soaked over night in different water.

Treated	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Pb	Si	Ti
desalted water	+	+++	+	+	+	+++	+	+	Tr	+	+
well water of our campus	+	+++	+	+	+	+++	+	+	Tr	+	+
well water of Y factory	+	+	Tr	+	+	+	+	+	-	+	Tr
Ca 200ppm	+	+++	+	+	+	+++	+	+	+	+	+
Mg 200ppm	+	+++	+	+	+	+++	+	+	+	+	+

Table 11 Contents of Ca and Mg of mandarin segment peel after treated over night in synthetic hard water.

Soaked solution	Peeling test	Ca (mg/100g D. M.)	Mg (mg/100g D. M.)
desalted water	0/20	36.1	6.6
Ca 200ppm + $\text{FeCl}_2$	0/20	32.1	2.9
Ca 200ppm + 1% $\text{NaHCO}_3$	20/20	92.2	10.5

Feの影響は全然見られず、逆にCaの結着量を減少させるようである。また、Na, Si, Alの効果も同時に行なったが、剥皮障害は見られず、表には省略した。しかし、NaHCO<sub>3</sub>の添加は剥皮不能をきたすばかりでなく、Caの結着量をも飛躍的に増加させることが認められた。このNaHCO<sub>3</sub>の効果をも更に検討するため、次の実験を行なった。結果はTable 12に示す。

Table 12 Contents of Ca and Mg of mandarin segment peel after treated over night in synthetic hard water.

Soaked solution	peeling test	Ca (mg/100g D. M.)	change of pH	
			before treated	after treated
desalted water	0/20	42.5	—	—
Ca 200ppm	0/20	59.7	7.01	5.05
0.5% NaHCO <sub>3</sub>	19/20	90.6	—	—
Ca 200ppm + 0.5% NaHCO <sub>3</sub>	20/20	94.2	8.01	7.57
Ca 200ppm + 0.5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20/20	125.0	—	—
Ca 200ppm (pH 8*)	20/20	89.4	8.33	7.08
Ca 200ppm (pH 10**)	20/20	62.0	10.08	9.53

\* Adjusted to pH 8 by NaCl+NaOH. \*\* Adjusted pH 10 by Na<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>+NaOH.

この試験でpHの試験を行なったのは、NaHCO<sub>3</sub>が水溶液でpH 8前後の弱アルカリ性を示すため、pH10はNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>のpHに近いものとして用いた。更に、このpHの試験のみは大量の(10ℓ)浸漬液中に少量(20~30粒)のみかんを浸けて、pHの移動を出来るだけ押えるようにして行なった。

この表に見られるように、純水およびCa 200p.p.m単独のもの以外は、剥皮不能を来たしているばかりでなく、Caの結着量も非常に多かった。ここで、Ca 200p.p.mに0.5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を加えたものは、Caの結着量が125mg%で非常に多く、また、pH10の区はCaを全然加えていないのに、62mg%とかなり高い値を示しているのは、両者ともpH10以上で強アルカリ性を有するため、瓢囊成分中のアルカリ可溶成分が溶出されて、Caのmg%が高くなったためであろう。いずれにしてもHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(またはCO<sub>3</sub><sup>=</sup>)がCa<sup>#</sup>と共存する場合、もしくはpH8.0前後の溶液中にCaの存在する場合にCaの結着量が非常に増加し、剥皮不能の現象が起ることが認められた。なお、この表において0.5%NaHCO<sub>3</sub>単独のものが剥皮不能の状態を起しており、また、Caの結着量も多かったのは、使用した特級NaHCO<sub>3</sub>中に不純物として含まれていたCaのためと考えられる。

更にpHの影響を調べるため、次の予備的な実験を行なった。

すなわち、本学の井戸水を用い、一方はそのまま、他はHClを加え、pHを5.0に下げたものを作り、これにみかんを一夜浸けた後、剥皮試験を行なった。HClを加えないものはやはり、大部分が剥皮不能の状態であったが、HClでpH5に下げたものは、すべて剥皮可能になっていた。このこととTable 12の結果より見て、Caの結着量はpHにより、相当左右されることが認められ、そして、重碳酸ソーダの影響も、その有する弱アルカリ性によるものと推察される。

## 考 察

以上の結果よりみかん瓢囊の薬品処理を阻害する因子は、Ca, Mgであり、特にCaの影響が大きいこと、更にCa(Mg)の結着量はHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の共存で、もしくはpH 8付近の弱アルカリ性の溶液の中では非常に増加することが認められた。これらの事実は、天然の井戸水中には重碳酸イオンが多

く含まれており、しかも重炭酸塩は溶解度が高いということと良く一致する。

更に、Von Buren, Sistrunk 等<sup>5)6)7)</sup> はsnap beans の皮が低温ブランチで硬化する原因について研究し、この現象は Pectin-esterase の作用であり、この酵素は pH 7.0~8.0 の間で、特に Ca, Na の存在で非常に活性が大なることを報告している。

この事実を考え合わせて瓢囊の剥皮不能になる原因は、みかんを硬水に浸けている間に Pectic enzyme である Pectin-esterase が Pectin 質に作用して脱エステル化を起し、Pectic acid を生じ、この Pectic acid が Ca (Mg) と結合して Ca-Pectate (Mg-Pectate) を生じ、薬品処理に用いる程度の低濃度の酸やアルカリに抵抗性を持つ形になるためと考えられる。そして、この事実は井戸水に HCl を加えて pH を 5 に下げたものが剥皮可能になったことから証明出来るものとする。

そして、この事実より長時間井戸水に浸けるような場合には、その井戸水に HCl を加え、pH を下げておくことにより、剥皮不能の状態をさけ得る場合もあると考えられるが、この点については更に実験を継続することにより結論をくだしたいと思う。

終りに本実験を行なうに当り、貴重な文献をお送りいただきました広島食品工業試験場の砂川氏に厚くお礼申し上げます。

#### 文 献

1. 砂川：広島食試報，3，73 (1956)
2. H. R. Smith：The Canner，74，No. 26，11 (1932)
3. M. W. Hoover：Food Technol.，14，437 (1960)
4. J. J. Powers et al：Food Technol.，15，67 (1961)
5. J. P. Von Buren, J. C. Moyer：Food Trade Review，31，(1961)
6. W. A. Sistrunk, R. F. Cain：Food Technol.，14，357 (1960)
7. W. E. Baier, C. W. Wilson；Ind. Eng. Chem.，33，287 (1941)