

‘カキシブ’ 溶液中のタンニンの不溶化に及ぼす 2, 3 の要因

福嶋 忠 昭・村 山 秀 樹・八 尾 晃 一*
(山形大学農学部青果保蔵学研究室・*岩手県気仙沼農業高等学校)

A Few Factors Related to Insolubilization of Tannin in a
‘Kakisibu’ Solution.

Tadaaki FUKUSHIMA, Hideki MURAYAMA and Kouichi YAO*
Laboratory of Post-harvest Horticulture, Faculty of Agriculture
Yamagata University, Tsuruoka, Yamagata 997 Japan
(Received September 30, 1992)

Summary

In order to obtain basic information on the mechanism of de-astringency in astringent persimmon fruits, primary factors involved in insolubilization of tannin were searched using a commercial ‘Kakisibu’ solution (the juice prepared from semi-fermented pulp of astringent persimmon fruits).

Four-fold volume of ethanol solution to remove high molecular substances other than soluble tannin or the same-fold volume of distilled water for comparison were added to the ‘Kakisibu’ solution. These solutions were centrifuged, dialyzed using cellulose tube to remove low molecular substances, placed in the bag made from polyvinyl alcohol film, and soaked in various concentration of sugar solutions by 16 days.

These diluted samples in the bags lost almost soluble tannin and became non-astringent with dehydration by sugar solutions of 0.8 mol or more.

The water-diluted sample showed less soluble tannin content than the ethanol-diluted sample under sugar concentrations of 0.4 and 0.6 mol. Moreover, an addition of pectin to the water-diluted sample also accelerated to the decrease of soluble tannin.

An addition of acetaldehyde to ‘Kakisibu’ solution showed more rapid coagulation with increasing amount of the additive. However this coagulation was strikingly delayed in the tannin solution, which was removed low molecular substances by dialyzing the ‘Kakisibu’ solution. Concentration of this relatively pure tannin solution to 1/4 volume had an effect on rapid coagulation under a little amount of acetaldehyde.

Keyword : tannin ; astringency ; persimmon.

緒 言

先に筆者ら (1991) は渋ガキ果実のアルコール脱渋処理中に果実内に生ずるアセトアルデヒドだけで全水溶性タンニンを不溶化するには量的に不十分であることを見出し、従来のアセトアルデヒド脱渋説に疑問

を投げかけた。そして、新たにアルコール脱渋処理中に果肉の浸透圧が上昇することを見出し、そのためにタンニン細胞中の水分が脱水され、結果としてタンニンが濃縮され不溶化する可能性を示唆した。しかしながら、どの程度濃縮すると、不溶化し脱渋するかを調べた報告は全く見当たらない。

以上の観点から本実験では、市販のカキシブ溶液を用い、*in vitro* で、どの程度濃縮すると不溶化するかを調べた。また、併せてアセトアルデヒドの添加がカ

キーワード：タンニン；渋味；カキ。

[1992年9月30日受理]

キシブの不溶化に及ぼす効果についても検討した。

材料及び方法

実験1. 濃縮が市販カキシブ溶液の水溶性タンニン含量に及ぼす影響

まず、市販のカキシブ溶液（品種不詳、渋ガキ未熟果製、製造後9か月経過）を濾過し、上澄液に4倍量のエタノール又は蒸留水を加え、それぞれを15000 rpmで30分間遠心分離した。これらの上澄液を透析用チューブ（VISKASE社製UC20-32）に入れ、蒸留水を満たした約5ℓ容のポリ容器中に浸漬した。そして容器内の蒸留水を毎日交換しながら4日間透析後、チューブ内の溶液を被検液として実験に用いた。

次いで、これらの被検液をポリビニールアルコールフィルム（厚さ0.05mm、縦95mm×横45mm）の袋に10mlずつ入れ、0M、0.4M、0.6M、0.8M、1.0Mの蔗糖溶液を120mlずつ入れた円筒型ガラスビン（内径47mm、

高さ105mm）の中に浸漬した。被検液中の水の蒸発を避けるためには、これらのビンをペーパークロマト用のプラスチック製の箱の中に入れ、さらに蒸発皿に温湯を入れて箱の底に置き、密閉して20℃室においた。そして2日おきに温湯を取り替えるとともに、フィルム袋を取り出して全重を測定し、袋重を差し引いて溶液重を算出した。16日後、蔗糖の低濃度溶液に浸漬した区の溶液重量がほぼ平衡に達した時点で袋を開き、内容物を集めて100mlに定容し、FOLIN-DENIS法（SWAIN, et al., 1959）にてタンニン含量を測定した。

同時にこの時、被検液に0.1%のリンゴペクチン溶液又は可溶性デンプン溶液を1ml加えた袋をも設け、0.8Mの蔗糖液に漬け、同様に処理してタンニン含量を測定した。

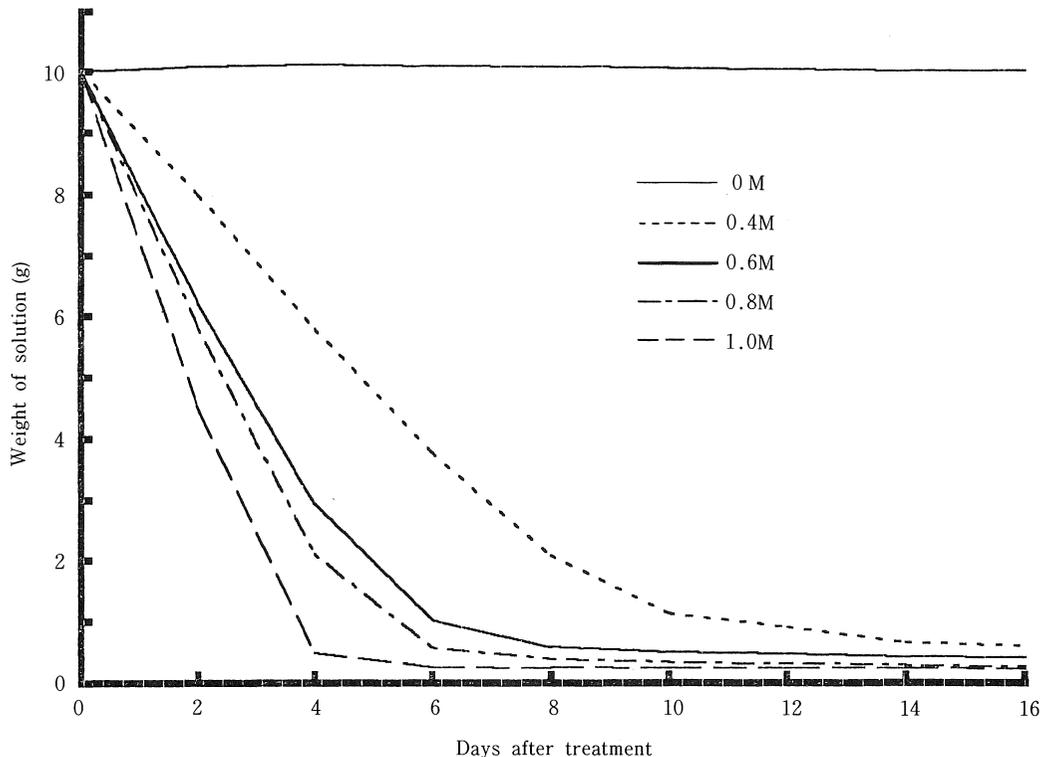


Figure 1. Changes in weight of the tannin solutions, which were removed low molecular substances by dialyzing 'Kakisibu' solution, placed in the bags made from polyvinyl alcohol film, and soaked in various concentration of sugar solutions by 16 days. Four-fold of distilled water was added to 'Kakisibu' solution, centrifuged, and thereafter dialyzed. Ten ml of the sample solution so obtained, were placed in the each bag.

実験2. アセトアルデヒド処理が市販カキシブ溶液の凝固に及ぼす影響

市販のカキシブ上澄液又はこの上澄液を実験1と同様にして蒸留水で透析して水溶性低分子物質を除いた溶液9 mlに、アセトアルデヒド希釈液1 mlを加え、アセトアルデヒド濃度にして1%, 0.8%, 0.6%, 0.4%, 0.2%, 0.1%となるような被検液を用意した。これらをガラス製の容量15mlの小ビンに入れ、栓をして放置し、凝固するまでの日数を調べた。なお上澄液及び上澄液を透析して水溶性低分子物質を除いた溶液のタンニン濃度は、ともに1.0%に予め調整して比較に供した。

さらに前記透析して水溶性低分子物質を除いた溶液をエバポレーターを用いて約1/4量にまで減圧濃縮した液9 mlにアセトアルデヒド希釈液1 mlを加え、アセトアルデヒド濃度にして0.4%, 0.1%, 0.05%, 0.01%

となるような被検液を用意し、同様にして凝固するまでの日数を調べた。

結 果

実験1. 濃縮が市販カキシブ溶液の水溶性タンニン含量に及ぼす影響

市販のカキシブ溶液に4倍量のエタノール又は水を加えて遠心後、透析して水溶性低分子物質を除いた溶液をポリビニールアルコールの袋に入れ、種々の濃度の蔗糖溶液に漬けると、袋内被検液中の水分が袋の外に蔗糖溶液中に流出し、袋内被検液は徐々に濃縮された。その速度はエタノール処理区、水処理区ともほぼ同じであったので、第1図には水処理区のみで袋内被検液の重量の時間的推移を示した。第1図に示すとおり、目減りの速度は1.0M蔗糖浸漬で最も早く、処理後6日で0.33gまで減量した。すなわち約97%脱水され、ほ

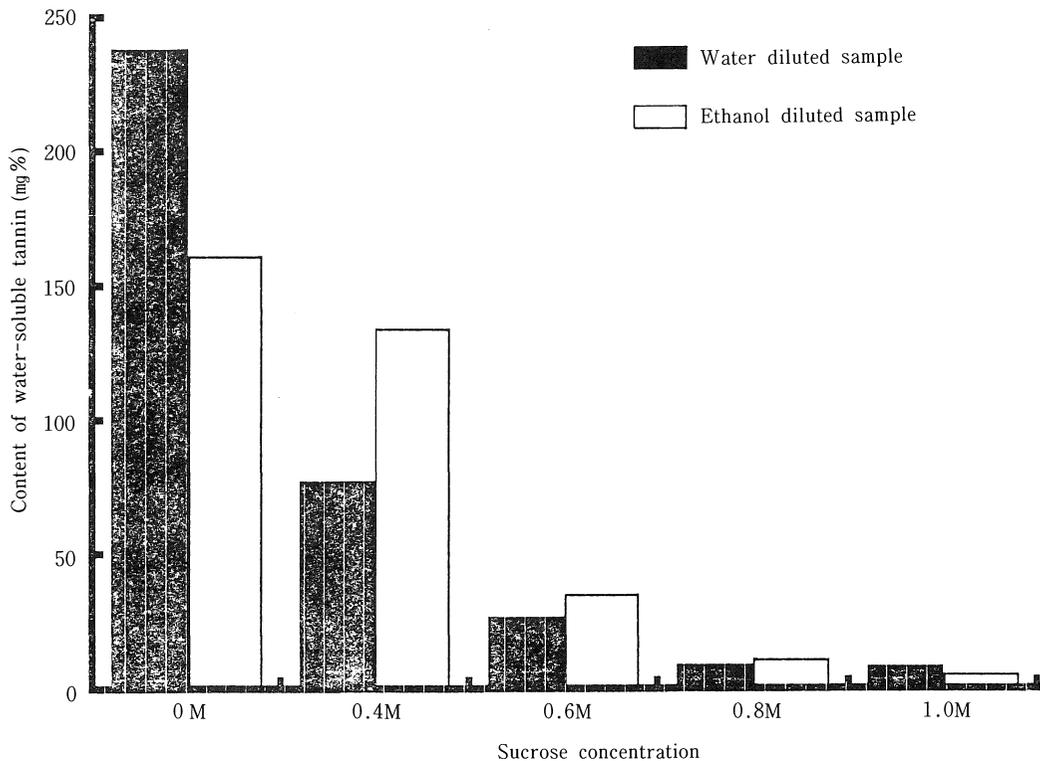


Figure 2. Water-soluble tannin contents in the tannin solutions, which were removed low molecular substances by dialyzing ‘Kakisibu’ solution, placed in the bags made from poly-vinyl alcohol film, and soaked in various concentration of sugar solutions by 16 days. Water-diluted sample and ethanol-diluted sample indicate that four-fold of distilled water or 99.5% ethanol was added to ‘Kakishibu’ solution, centrifuged, and thereafter dialyzed, respectively.

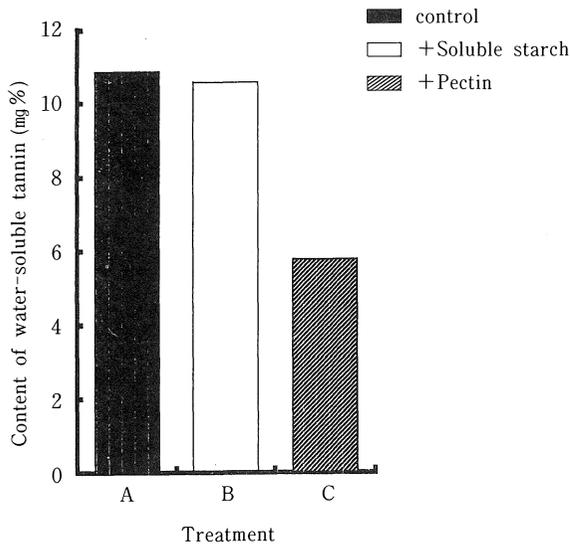


Figure 3. Effects of soluble starch and pectin on tannin insolubilization. Ten mg of soluble starch (B) or pectin (C) was added to 10ml of the water-diluted sample (A) of figure 2, placed in the bag, and soaked in 0.8M sucrose solution.

とんど固化していた。これに対し0.4Mの蔗糖液に浸漬した袋内被検液は、処理10日後で0.98gとなり、以後もわずかずつ減少したが、16日後には0.59g(約94%脱水)にまで減量し、ほぼ平衡に達した。

16日後に袋を取り出し、水溶性タンニン含量を測定した結果が第2図である。蔗糖液浸漬前の袋内被検液の水溶性タンニン含量は水処理区で238mg%, エタノール処理区で161mg%と水処理区が1.5倍ほど多かった。0.4M蔗糖溶液に浸漬すると、水溶性タンニンがエタノール処理区で134mg%と17%程度しか減少しな

かったのに対して、水処理区は77mg%と68%の大きな減少を示した。しかしエタノール処理区も0.6M蔗糖溶液浸漬では当初の値の78%もの減少を示した。そして両区ともそれ以上の高濃度の蔗糖溶液浸漬では94%以上のタンニンが不溶化し、飲んでみると完全に脱渋していた。

水処理区被検液に、ペクチンと可溶性デンプンを加えて0.8M蔗糖液に16日浸漬後、水溶性タンニン含量を測定した結果は第3図のとおりである。すなわち水溶性タンニン含量はデンプンを加えても対照区と変わらないが、ペクチンを加えるとほぼ半減した。

実験2. アセトアルデヒド処理が市販カキシブ溶液の凝固に及ぼす影響

市販のカキシブ上澄液及び上澄液を透析して水溶性低分子物質を除いた溶液、さらにこれを1/4にまで濃縮した溶液に種々の濃度になるようにアセトアルデヒドを加え、凝固するまでに要する日数を調べた結果は第1表のとおりである。カキシブ原液は含有アセトアルデヒド濃度1%で18時間後にゼラチン様に凝固した。そしてアセトアルデヒド濃度が低くなるにつれて凝固するまでに要する時間が長くなったが、含有アセトアルデヒド濃度0.2%でも45時間で凝固した。

これに対し、透析して水溶性低分子物質を除いた溶液では含有アセトアルデヒド濃度を2%にすると、2日で凝固したが、1%では凝固するのに1週間を要した。そして含有アセトアルデヒド濃度の減少に比例して、要凝固日数も増加したが、0.2%では凝固するに要する日数が24日と著しく増加し、0.1%では3か月経っても凝固しなかった。

つぎに透析して水溶性低分子物質を除いた溶液を減

Table 1. Hours for tannin solutions added acetaldehyde to reach to coagulation.

v/v % acetaldehyde added	'Kakishibu' original solution (A)	Solution partially purified by dialyzing (B)	Solution which concentrated (B) to 1/4 (C)
1.00	18 hours	7 days	—
0.80	21 hours	9 days	—
0.60	24 hours	11 days	—
0.40	30 hours	13 days	8 hours
0.20	45 hours	24 days	—
0.10	—	no	24 hours
0.05	—	—	48 hours
0.01	—	—	24 days

圧下で濃縮したところ、1/5まで濃縮するとタンニンが不溶化し沈殿した。そこで全量を1/4まで濃縮してからアセトアルデヒドを加え、凝固するまでに要する日数を調べた。その結果、含有アセトアルデヒド濃度0.1%では24時間で、0.05%では48時間で凝固した。0.01%でも20日後には凝固したが、このころには1/4濃縮液そのものが完全に沈殿し、アルデヒド添加効果は認められなかった。

考 察

筆者ら(板村・福嶋, 1989)が先に脱渋したカキ‘平核無’果肉組織中の粒状になったタンニン細胞のみを集め、硫酸で分解し、ケールダール法で全窒素含量を測定したところ、窒素は全く検出出来なかった。またP, K, Ca及びMg含量は、真部(1982)が脱渋したカキ果実のアルコール不溶性物質で測定した含量に比べて、百万分の1程度しか認められなかった。

したがって、タンニン細胞の含有成分はほとんどタンニン物質で占められていることが予想される。そこで本実験ではタンニン細胞中のタンニン溶液に類似した条件下で実験を行うため、先ず初めにカキシブ溶液からタンニン以外の物質を出来るだけ除去しようとして蒸留水中で透析した。

この透析して水溶性低分子化合物を除いた溶液でもまだタンパク質や多糖類のようなタンニン以外的高分子化合物が残っている。そこで本実験ではカキシブ上澄液に予め4倍量のアルコールを加え、遠心分離して高分子物質を出来るだけ除去してから透析した区とエタノールの代わりに水を加えて同様処理した区を設け、その違いをも調べてみた。

これらのカキシブ調製液をポリビニールアルコールのフィルムをへだてて種々の濃度の蔗糖溶液に浸したところ、0.8Mでほとんどのタンニンが不溶化した。

さらに本実験でエタノールを加えて予め高分子物質を除去し、高分子物質共存の影響をみたところ、高分子物質が混入しているほうがより低い蔗糖濃度域でタンニンの不溶化が顕著であった。またこの不溶化促進物質としてはペクチンが効果を示すことも分かった。

KAKESITA (1930) はカキシブ 5 ml にアセトアルデヒドを 1 滴 (0.02-0.03ml) 加えると 5 時間後にゼラチン状に凝固すると述べている。本実験でもアセトアルデヒドをカキシブに加えてみたところ、上澄液では比較的早く凝固するが、透析して水溶性低分子物質を除いた溶液では凝固するまでの時間が著しく遅延する

ことが分かった。

次に透析処理後の溶液を減圧濃縮して1/4容とし、この溶液にアセトアルデヒドを加えてみたところ、40mg%濃度にして2日で凝固し、透析して水溶性低分子物質を除いたタンニン溶液でも、濃厚溶液では、より低いアセトアルデヒド濃度で凝固することも分かった。

ただしこれらはカキシブ溶液を用いた結果であり、今後実際のカキ果実のタンニンにおいても同様な結論がえられるかどうか検討する必要がある。

摘 要

渋ガキの脱渋機構に関する基礎的知見を得るため、市販のカキシブ溶液を用い、*in vitro* でタンニンが不溶化する要因について検討した。

カキシブ溶液を透析して水溶性低分子化合物を除いた溶液をポリビニールアルコールフィルムの袋に入れ、種々の濃度の蔗糖溶液に浸漬すると、袋内の溶液中の水分が脱水され、0.8Mの蔗糖溶液浸漬下ではほとんどのタンニンが不溶化した。その際80%エタノール不溶物質を除去するとタンニンの不溶化が遅れ、逆にペクチンの添加は不溶化に有効であった。

カキシブ上澄液及び上澄液を透析して水溶性低分子化合物を除いた溶液にアセトアルデヒドを加え、凝固するまでの時間を調べると、前者で早く、後者では著しく遅延した。しかし後者でも1/4に濃縮して濃度を高めると、凝固が促進された。

引 用 文 献

- 1) 福嶋忠昭・北村利夫・村山秀樹・吉田敏幸(1991) : カキ‘平核無’のエタノール処理による脱渋機構 園学雑. **60** : 685-694
- 2) 板村裕之・福嶋忠昭(1989) : 数種の処理がカキタンニンの挙動に及ぼす影響 山形大学紀要(農学) **10** : 917-922
- 3) KAKESITA, K. (1930) : Preliminary report on the study of artificial removal of astringency in the kaki Proc. Imp. Acad. **6** : 397-398
- 4) 真部孝明(1982) : カキ脱渋に伴うアルコール不溶性窒素の変化 日食工誌. **29** : 677-679
- 5) SWAIN, T. and W. E. HILLIS. (1959) : The phenolic constituents of *Prunus domestica* I. The quantitative analysis of phenolic constituents J. Sci. Agric. **10** : 63-68