

ポリグリセリン脂肪酸エステルがカキ '愛宕' のエタノール脱渋中 のタンニン分子の変化に及ぼす影響

福嶋忠昭・村山秀樹・八尾晃一・谷口久美
(山形大学農学部農産物流通学講座)
(平成4年9月1日受理)

Effects of Polyglycerin Fatty Acid Ester on Changes of
Tannin Molecule during De-astringent Treatment in
'Atago' Persimmon Fruits

Tadaaki FUKUSHIMA, Hideki MURAYAMA, Kouichi YAO
and Kumi TANIGUCHI

Section of Distributive Science in Agricultural Products, Faculty of Agriculture,
Yamagata University, Tsuruoka 997, Japan
(Received September 1, 1992)

Summary

'Atago' persimmon fruits, a variety which has trouble in removing astringency, become non-astringent by ethanol exposure after a dipping into polyglycerin fatty acid ester solution. In order to obtain basic data for explanation of this de-astringency mode, molecular size of soluble tannin during de-astringent treatments was determined in 'Atago' fruits, and compared to that of 'Hiratanenashi' fruits.

Gel filtration of soluble tannin revealed that 'Atago' tannin was eluted later than that of 'Hiratanenashi', and that it became to be eluted in almost the same fraction no. as that of 'Hiratanenashi' by Decaglycerin monolaurate (DL) treatment.

During a ethanol treatment of 'Hiratanenashi', soluble tannin fractionated by gel filtration increased in a more rapidly eluted-fraction compared to that of pre-treatment, with a decrease in the total amount of soluble tannin.

In a carbon dioxide treatment, the most of the soluble tannin was eluted into the more slowly eluted fraction after 1 day of the treatment and thereafter it shifted to the more rapidly eluted-fraction with a decrease in the amount of soluble tannin.

On the other hand, in 'Atago' fruits which was exposed to ethanol after the DL treatment, elution behavior of soluble tannin in the gel filtration seemed to be mixed both characteristic of that of soluble tannin obtained from the ethanol- and carbon dioxide-treated 'Hiratanenashi'.

緒 言

渋ガキ '愛宕' は通常のアルコール脱渋法や炭酸ガス脱渋法では渋が抜けず、渋ガキの中でも最も脱渋が困難な品種の一つとしてよく知られている。実際産地の愛媛

県では、現在、厚手のプラスチックフィルム製の袋の中に、果実とともにドライアイスと固形アルコールを入れて袋を密封し、アルコールと炭酸ガス脱渋法を併用した形で脱渋している。

一方、筆者ら¹⁾はこのカキのヘタの部分ポリグリセ

リン脂肪酸エステルの水溶液に一晩漬けておくと、その後はエタノール処理のみで脱渋することを見出した。

本実験はこの界面活性剤が渋ガキの脱渋に及ぼす影響を明らかにするために、界面活性剤処理後脱渋するまでの果実内のタンニン分子の変化を調べたものである。

材料並びに方法

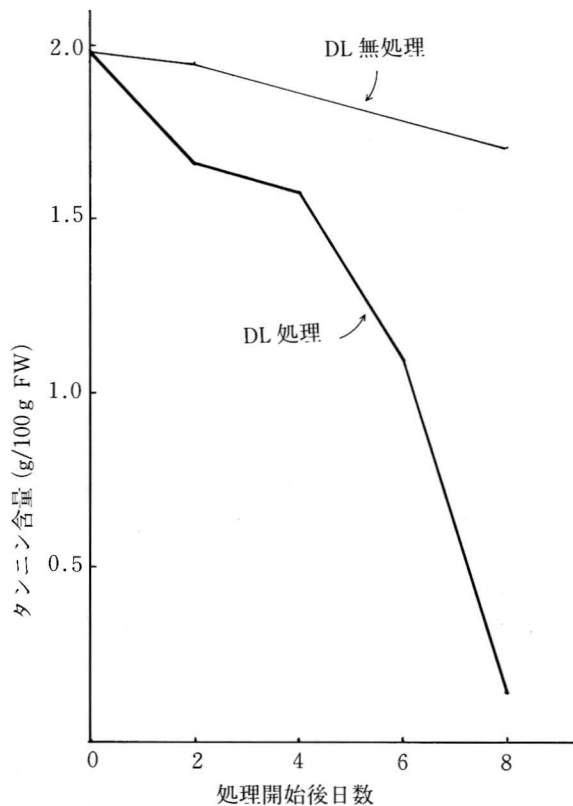
実験材料には1991年秋に収穫された愛媛県周桑郡丹原町産の‘愛宕’（L級、一果重量200～250 g）及び比較のために同年収穫された鶴岡市黄金地区産の‘平核無’（L級、一果重量160～200 g）を用いた。

‘愛宕’は11月2日に収穫した果実を車で持ち帰り、5日夜に市販のデカグリセリンモノラウレート（以下DLと略す）の5%水溶液に果実のヘタの部分を一晩漬けた。ついで10 l容のデシケーターの底に35%エタノール水溶液を蒸発皿に入れて置き、その上に果実を一杯に詰めて蓋をし、2日おきに取り出して、可溶性タンニン含量

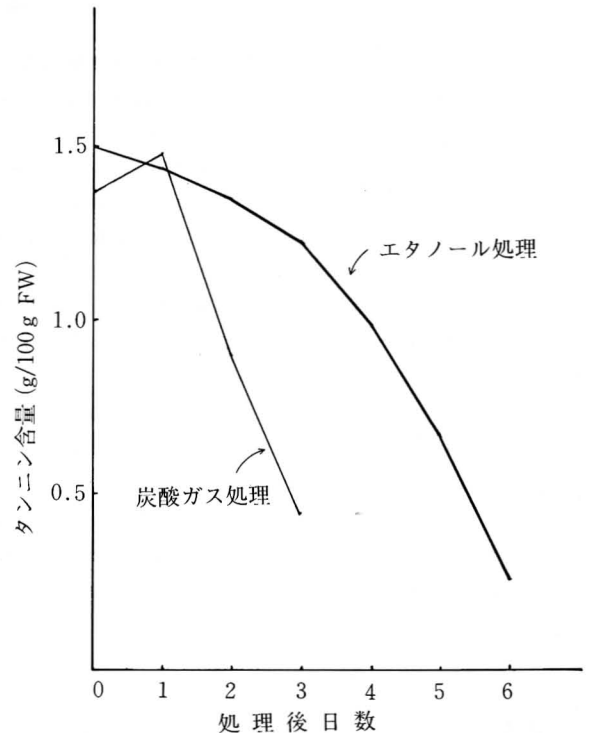
を測定するとともに、トヨパール HW 55 樹脂を用いてタンニンを分画した。

‘平核無’は10月30日収穫した果実を用い、直ちにエタノール脱渋と炭酸ガス脱渋を行った。エタノール脱渋は10 l容のデシケーターの底に35%エタノール水溶液を蒸発皿に入れて置き、その上に果実を一杯に詰めて蓋をした。炭酸ガス脱渋は、同様の容器を用い、蓋の上部に付いているゴム栓に挿入したガラス管を通して炭酸ガスを2時間流し込んだ後24時間密閉し、その後は蓋を外して放置した。そしてエタノール脱渋の場合は2日おきに、炭酸ガス脱渋の場合は1日おきに‘愛宕’と同様にして可溶性タンニン含量を測定するとともに、トヨパール HW 55 樹脂を用いてタンニンを分画した。

可溶性タンニン含量は果肉5 gを採取し、99%エタノール20 mlを加えてホモゲナイザーで粉碎、遠心分離後の上澄液を100倍に希釈し、この液を用いてFolin-Denis法⁴⁾で定量し、カテキン量として示した。



第1図 ‘愛宕’のDL処理後のエタノール処理の可溶性タンニン



第2図 ‘平核無’のエタノール処理及び炭酸ガス処理中のタンニン含量の変化

可溶性タンニン分子の変化を推定するにあたっては、トヨパール HW 55 F (分画範囲, タンパク分子量にて $1 \times 10^3 \sim 7 \times 10^5$) を径 2.0 cm, 高さ 90 cm に詰めたクロマト管の先端に, 上記可溶性タンニン含量の測定の際に用いた上澄液 1 ml を置き, ペリスタポンプを用いて 60% アセトン溶液を 3 分間 1 ml の割合で溶出し, フラクシオンコレクターで 5 ml ずつ分取した。こうして得られた分画液 1 ml を用い Folin-Denis 法で発色させ, 発色画分をタンニン含有画分として示した。なお吸光度は 725 nm で測定した。

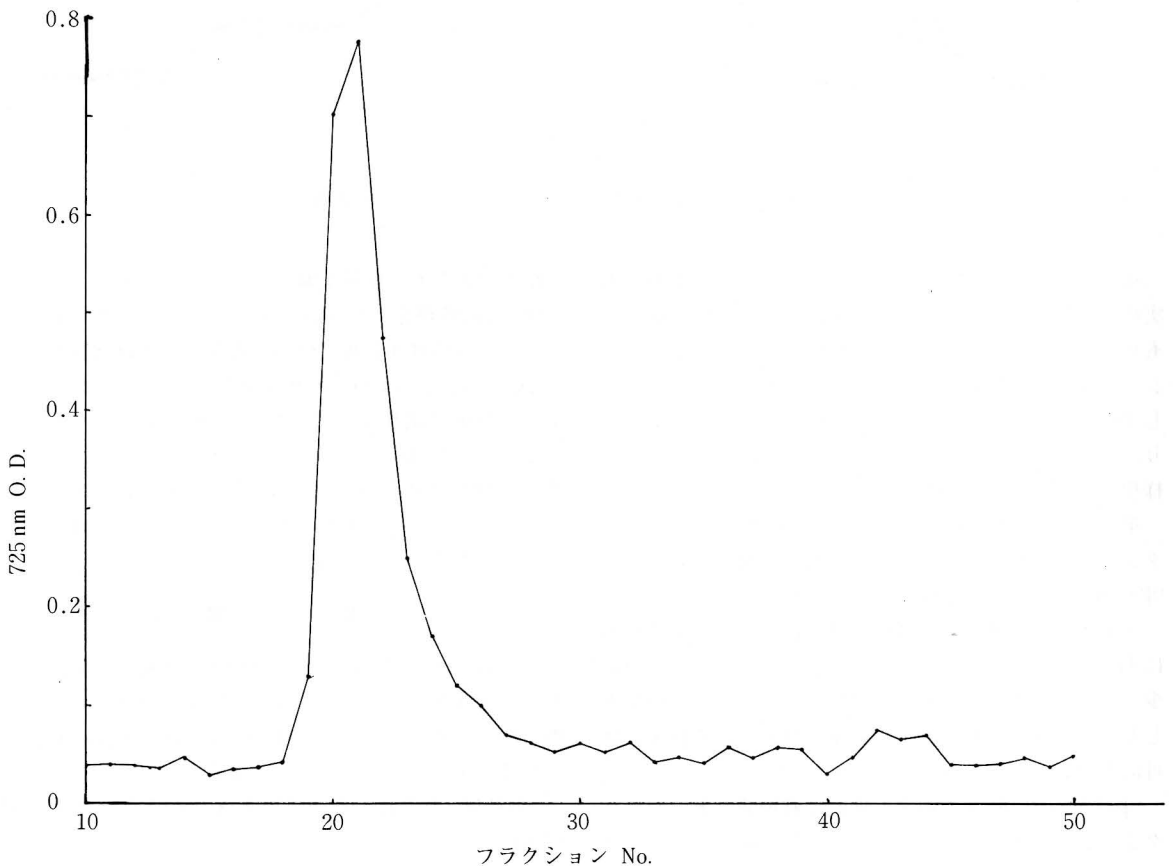
結 果

第 1 図は '愛宕' の DL 処理をした果実と DL 無処理の果実をともにエタノールで処理し, エタノール処理中の可溶性タンニン含量の推移をみたものである。DL 無処理の果実の可溶性タンニン含量はエタノール処理中わ

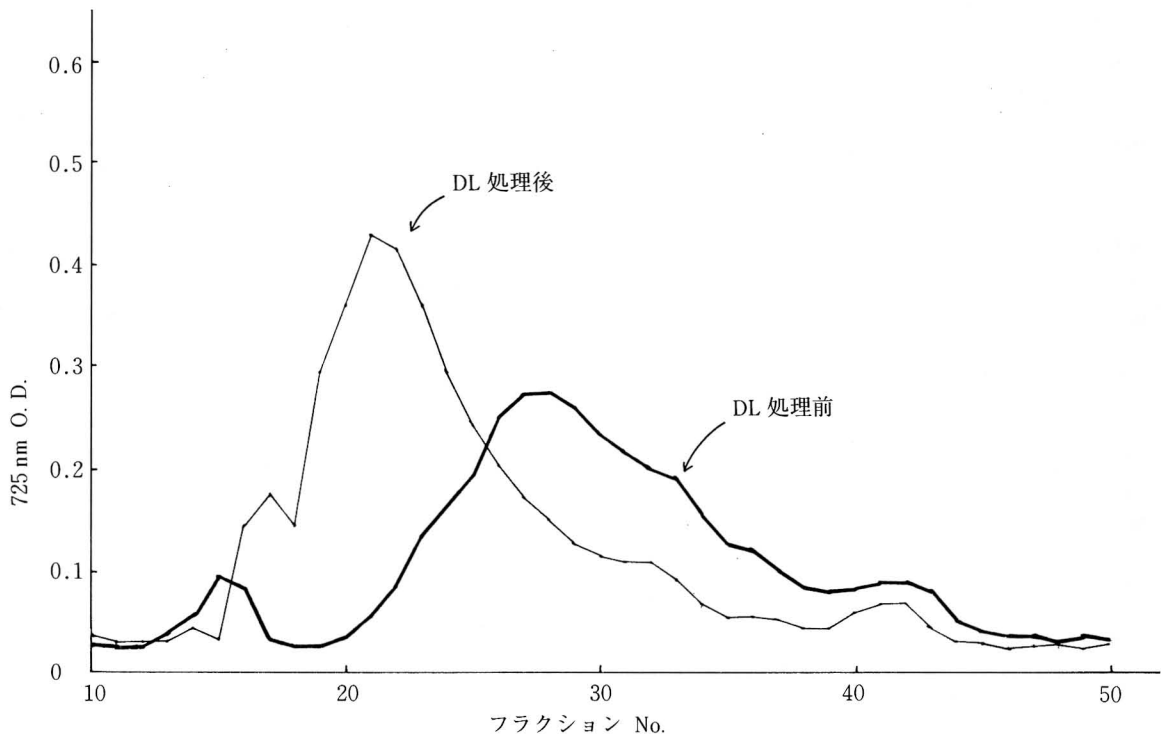
ずかに減少するのみであった。一方 DL で前処理した果実はエタノール処理 4 日まで漸減し, 以後急減し 8 日後には 0.2% となり, 食味の結果でも完全に脱渋していた。

第 2 図は '平核無' を炭酸ガスとエタノールで処理したときの処理中の可溶性タンニン含量の推移をみたものである。炭酸ガス処理では 24 時間の炭酸ガス内に密閉中はほとんど変わらなかったが, 開封後急減し, 処理開始 3 日後には 0.4% となり, 食味の結果ほとんど渋味を感じない程度にまで脱渋した。一方エタノール処理においては, 処理 2 日後にやや減少し, 以後加速度的に減少して処理 6 日後には 0.1% となり, 食味の結果でも完全に脱渋していた。

第 3 図は '平核無' の脱渋処理前の果実の可溶性タンニンをゲル濾過用樹脂を通して分画したものである。'平核無' の可溶性タンニンはフラクション No. 20 と 21 で溶出する分子が大部分を占めていた。



第 3 図 '平核無' 脱渋処理前の果実の可溶性タンニンのゲル濾過クロマトグラフィー



第4図 '愛宕' の DL 処理前と処理後の果実の可溶性タンニンのゲル濾過クロマトグラフィー

第4図は'愛宕'のDL処理をした果実と処理前の果実の可溶性タンニンをゲル濾過用樹脂を通して分画したものである。処理前の果実の可溶性タンニンはフラクシオンNo.28付近で溶出する分子が最も多かった。しかしDLで処理すると全体がより速く溶出するようになり、ピーク位置もフラクシオンNo.21に移動し、その様相は'平核無'のタンニン分子に似てきた。

第5図はDL処理後のエタノール処理中の'愛宕'のタンニン分子の変化をエタノール及び炭酸ガス処理中の'平核無'のそれらと比較したものである。

'平核無'のエタノール処理2日後はエタノール処理前にあったフラクシオンNo.20と21のタンニン分子が減少し、フラクシオンNo.17と18で溶出する分子が増加した。その後はこれら分子の総量が減少し、6日後には可溶性タンニンのほとんどが消失した。

'平核無'の炭酸ガス処理1日後は処理前にあったフラクシオンNo.20と21のタンニン分子が減少し、フラクシオンNo.24をピークにしてより遅く溶出する分子が増加した。その後はこれらタンニン分子が全体的に早く

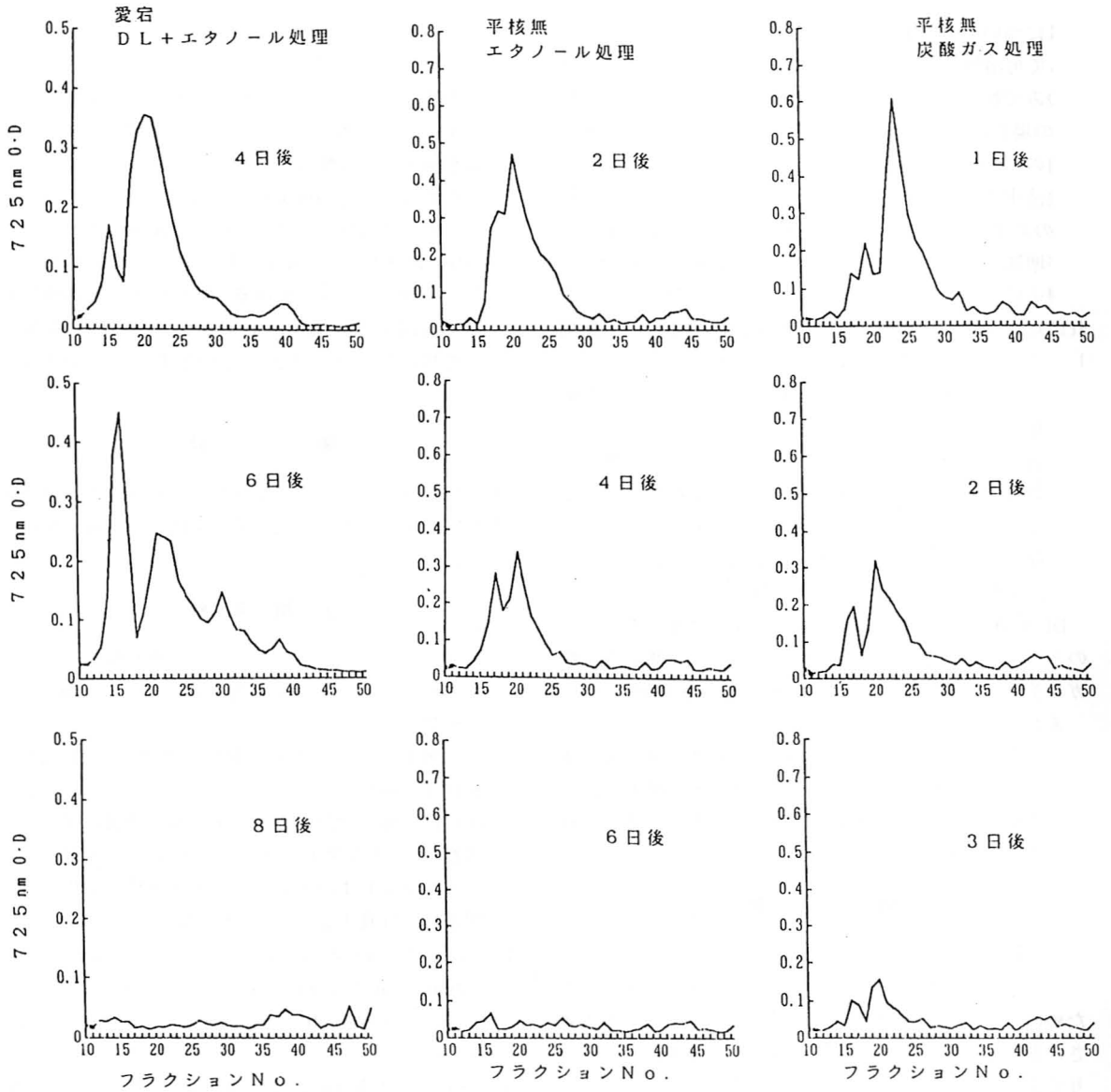
溶出するとともに総量が減少した。

DLで前処理をした'愛宕'をエタノールにさらすと、エタノール処理4日後ではDL処理直後とほぼ変わらないが、6日後にはDL処理直後にあったフラクシオンNo.21付近で溶出するタンニン分子が減少し、フラクシオンNo.15付近のより早く溶出するタンニン分子が著しく増加するとともに、No.30付近のより遅く溶出するタンニン分子も増加した。そして8日後には可溶性タンニンのほとんどが消失した。

考 察

本実験において'愛宕'と'平核無'の脱渋処理前の果実の可溶性タンニンをゲル濾過クロマトグラフィーで分画したところ、'愛宕'は'平核無'より遅く溶出される分子が多かった。このことから'愛宕'の可溶性タンニンは'平核無'のそれより分子の大きさが小さいことが予想される。

さらに加えて本実験では'愛宕'をDLで処理すると可溶性タンニンのゲル濾過クロマトグラフィーでの溶出



第5図 ‘愛宕’のDL前処理後のエタノール処理中の果実, ‘平核無’のエタノール処理及び炭酸ガス処理中の果実の可溶性タンニンのゲル濾過クロマトグラフィー

位置が‘平核無’とほぼ同じになり、その後のエタノール処理のみで脱渋が可能となった。このことはDLがなんらかの作用により可溶性タンニンの会合または重合を進め‘愛宕’の可溶性タンニン分子を大きくしたことが予想される。

従来より渋ガキの脱渋の難易性は品種により異なることが知られている²⁾。その原因については脱渋中の果実

内に蓄積するアセトアルデヒド含量との関連において研究されており、中村³⁾は脱渋の難易と脱渋中に果実内に蓄積するアセトアルデヒド含量の間にはなんら関係がないと述べている。しかし一方で平等⁵⁾は脱渋の困難な‘伝九郎’は‘平核無’より脱渋中に果実内に蓄積するアセトアルデヒド含量が少ないことを明らかにしている。

‘愛宕’の脱渋中に果実内に蓄積するアセトアルデヒド

含量についてはなお研究する必要があるが、DL 処理によって可溶性タンニン分子を大きくするとエタノール処理のみで脱渋が可能となると予想されることから、‘愛宕’の場合にはタンニン分子が小さいことも脱渋困難な理由の一つと考えられる。

脱渋中の可溶性タンニン分子の変化をみると、‘平核無’のエタノール処理では処理中により早く溶出する分子が増加するとともに可溶性タンニンの総量が減少し、処理中にタンニンが高分子化することが予想された。これに対し炭酸ガス処理では初め遅く溶出する分子が増加し、その後より早く溶出する分子に変わるとともに可溶性タンニンの総量が減少し、処理中に一旦タンニンが低分子化することが予想された。

一方 DL 処理をした‘愛宕’をエタノールで処理すると、処理6日後に‘平核無’のエタノール処理同様早く溶出する分子が増加するが‘平核無’の炭酸ガス処理に似て遅く溶出する分子もいくらか増加し、このころに果実内に炭酸ガスが蓄積することが推察された。

DL 処理をした果実は脱渋後果芯部に異味があり、今のところ実用化に問題があるが、このことと果実内炭酸ガス蓄積とが関係しているかも知れず、今後検討したい。

またゲル濾過クロマトグラフィーにおいては、同じ分子量でも球状分子と棒状分子では溶出位置が異なる。本実験においても処理中にタンニン分子の形が変わったことも考えられるので、今後正確な分子量を別の方法で検討することが必要と思われる。

摘 要

脱渋困難なカキ‘愛宕’も DL で処理してからエタノールにさらすと脱渋する。本実験はその機作を解明するために、まず始めに処理中の可溶性タンニン分子の大きさの推移を調べ、‘平核無’と比較した。結果は以下の通りである。

- 1) ‘愛宕’と‘平核無’果実の可溶性タンニンをゲル濾過クロマトグラフィーで分画すると、‘愛宕’の可溶性タンニンの多くは‘平核無’のそれより遅く溶出した。
- 2) ‘愛宕’を DL で処理すると、‘平核無’とほぼ同じ

位置で溶出するようになった。

- 3) 脱渋中の可溶性タンニン分子の変化をみると、‘平核無’のエタノール処理では処理中により早く溶出する分子が増加するとともに可溶性タンニンの総量が減少し、炭酸ガス処理では初め遅く溶出する分子が増加し、その後より早く溶出する分子に変わるとともに可溶性タンニンの総量が減少した。
- 4) DL 処理をした‘愛宕’をエタノールで処理すると、処理6日後に‘平核無’のエタノール処理同様早く溶出する分子が増加するが‘平核無’の炭酸ガス処理に似て遅く溶出する分子もいくらか増加した。

謝 辞

本実験の遂行にあたり、愛媛県周桑郡丹原町、東予園芸農業協同組合玉井遼一氏に種々御助言、御協力を賜りました。ここに厚くお礼申し上げます。

引 用 文 献

1. 福嶋忠昭. 1989. ポリグリセリン脂肪酸エステルがカキの脱渋に及ぼす影響. 園学雑. 58(別1): 498-499.
2. 北川博敏. 1970. カキの栽培と利用. p. 212-213. 養賢堂, 東京.
3. 中村怜之輔. 1973. カキ果実の脱渋機構に関する一考察 (2)カキ果実のアセトアルデヒド含量, エタノール含量およびアルコール脱水素酵素活性の品種間差異. 日食工誌. 20: 529-536.
4. Swain, T. and W. E. Hillis. 1959. The phenolic constituents of *Prunus Domestica*. 1. the quantitative analysis of phenolic constituent. J. Sci. Food Agric. 10: 63-68.
5. Taira, S., H. Itamura., K. Abe and S. Watanabe. 1989. Comparison of the characteristics of removal of astringency in two Japanese persimmon cultivars, Denkro and Hiratanenashi. 1989. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 58: 319-325.