

## 数種の脱渋処理によって不溶化した渋ガキタンニンの可溶化の難易

平 智・松本尚子・小野未来

山形大学農学部 997-8555 鶴岡市若葉町

Differences in Solubilities of Tannins after Six Treatments for Removal of Astringency in Persimmon Fruit

Satoshi Taira, Naoko Matsumoto and Miki Ono

*Faculty of Agriculture, Yamagata University, Tsuruoka, Yamagata 997-8555*

### Summary

The solubility of persimmon tannins during six treatments for removing astringency was compared using HCL in methanol at different concentrations and temperatures. We also examined the relationships between the solubilities and the concentration of acetaldehyde in the flesh. The six treatments were: a) acetaldehyde vapor, b) carbon dioxide gas, c) ethanol vapor on intact fruit, d) ethanol vapor on postharvest fruit, e) peeled fruit for sun drying, and f) freezing and thawing. Treatments of fruits with acetaldehyde vapor, postharvest treatment with ethanol vapor, and freezing and thawing gave tannins with low, intermediate, and high solubility, respectively. The solubility of tannins decreased with time after the removal of astringency; the residual tannins was highest in fruits with high acetaldehyde concentrations.

**Key Words:** astringency, *Diospyros kaki*, persimmon, solubility, tannins.

### 緒 言

渋ガキ果実に多量に含まれ、渋味の原因となる可溶性タンニンは、脱渋処理の際に果肉に生じるアセトアルデヒドの作用によって不溶化し、渋味が感じられなくなる (Taira, 1996).

不溶化したタンニンの性質についてはこれまでに、北川 (1969) が温湯脱渋果の渋味の再現との関連において、板村・福島 (1989) が脱渋メカニズムとの関連で検討している。また最近では Oshida ら (1996) がエタノール樹上脱渋果の不溶性タンニンの化学的性質について調査しているが、そのほかにはあまり報告がみられない。

渋ガキの脱渋には種々の方法が知られており、処理の際に果肉に蓄積するアセトアルデヒドの量もさまざまで、二酸化炭素処理のようにかなりのアセトアルデヒドが生成する場合もあれば、凍結・解凍処理のように蓄積がほとんど見られない場合 (中村, 1961; 平・渡部, 1995) もある。

従って、脱渋方法が異なれば処理によって不溶化したタンニンの性質も異なってくるものと考えられる。また、不溶性タンニンの性質がより詳しくわかれば、可溶性タンニンの不溶化のメカニズムの解明にも寄与するところが大である。本研究は、数種類の脱渋処理によって不溶化したタンニンの性質を、その可溶化の難易度の観点か

ら比較したものである。

### 材料および方法

#### 1. 供試材料

山形大学農学部実験圃場の渋ガキ‘平核無’成木の果実を供試した。エタノールの樹上処理を除いて、実験には果面全体に着色した成熟果を用いた。

#### 2. 脱 渋 処 理

以下に示す①～⑥の6種類の脱渋処理を行った。

① アセトアルデヒド処理 :10 l のデシケータに果実を入れ、20℃で通気処理を行った。通気処理は所定の濃度のアセトアルデヒド水溶液を入れた三角フラスコのヘッドスペースガスを小型ポンプでデシケータに導く方法で行った。調査は脱渋完了時 (処理開始後2日) および脱渋後5日に行った。アセトアルデヒドの処理濃度は平均で1.30%であった。

② 二酸化炭素処理 :10 l のデシケータに果実を入れ、20℃で二酸化炭素ガスを封入した (濃度約80%)、調査は脱渋完了時 (処理開始後3日) および脱渋後5日に行った。

③ エタノール (収穫後) 処理 :10 l のデシケータに果実を入れ、アセトアルデヒド処理と同様に20℃で通気処理を行った。調査は脱渋完了時 (処理開始後5日) および脱渋後5日に行った。エタノールの処理濃度は平均で0.30

%であった。

④ エタノール (樹上) 処理: 着色が始まった 9 月下旬の果実を 9 日間, 15 % エタノール 5 ml の入った小型のポリ袋で 1 個ずつ被袋した。調査は脱渋完了時 (処理開始後 9 日, 除袋直後) および脱渋後 25 日 (全面着色時) に行った。

⑤ はく皮乾燥処理: 収穫後直ちにはく皮して, 風通しのよいところにつりさげて乾燥させた。調査ははく皮後 6 日 (脱渋完了時) およびはく皮後 14 日に行った。乾燥中に果重が変化するので, 調査時には果重測定も行い, タンニン含量を果実当たりの含量で示した。

⑥ 凍結・解凍処理: 果実を  $-20^{\circ}\text{C}$  のフリーザーで約 1 か月間凍結させたのち, 取り出して, 流水ですばやく洗ったあと,  $20^{\circ}\text{C}$  で自然解凍させた。調査は解凍開始直後および解凍開始後 24 時間 (脱渋完了時) に行った。

### 3. タンニンの測定

80 % メタノール (室温) 可溶性のタンニンを可溶性タンニンとし, 赤道部の果肉 5 g を用いてポリトロンで磨砕抽出した。

不溶性タンニンは可溶性タンニン抽出後の果肉残さを用いて, 既報 (Taira・Ono, 1997; 平ら, 1998) の方法を参考にしながら, さらに抽出ステップを増やして測定した。すなわち, 0.02 %, 0.1 % ならびに 1 % HCl-MeOH (室温で即時抽出), 1 % HCl-MeOH ( $40^{\circ}\text{C}$  で 30 分), 同 ( $60^{\circ}\text{C}$  で 30 分), さらに同 ( $80^{\circ}\text{C}$  で 30 分) と徐々に抽出条件を強めながら全部で 6 段階の抽出を行った。

各抽出液中に含まれるタンニンはタンニン酸を標準物質として Folin-Denis 法で測定した (Taira, 1996)。

測定は 2 果を一組にして 3 反復で行った。

### 4. アセトアルデヒドの測定

3. と同様に赤道部の果肉 5 g の細片を冷アセトンで抽出後, 上澄み液の一部を直接ガスクロマトグラフに注入する方法で測定した (Taira ら, 1990; 平・渡部, 1995)。測定は 2 果一組の 3 反復で行った。なお, 脱渋処理中のデシケータ内のアセトアルデヒドあるいはエタノールの濃度は, デシケータのヘッドスペースガスを採取して, 果肉のアセトアルデヒド含量の測定と同様の条件で測定した。

## 結 果

### 1. 脱渋処理によって不溶化したタンニンの可溶化

アセトアルデヒド処理によって不溶化したタンニンは, 脱渋完了時, 脱渋後 5 日とも 1 % HCl-MeOH ( $40^{\circ}\text{C}$ ) 抽出で可溶化するものが最も多かった。ただし, 脱渋後時間が経過すると, 1 % HCl-MeOH (室温) で抽出されるタンニンはほぼ消失し, かわって 1 % HCl-MeOH ( $60^{\circ}\text{C}$ )

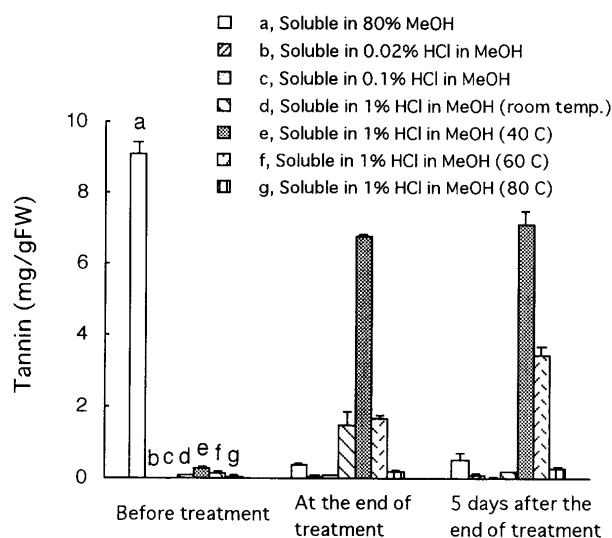


Fig. 1. Effects of postharvest acetaldehyde vapor treatment for removal of astringency on solubility of tannins in mature 'Hiratanenashi' persimmon fruits. Bars indicate SE (n=3).

$^{\circ}\text{C}$ ) で抽出されるタンニンが増加した。なお, 脱渋後 5 日のタンニンの総量は脱渋前のそれよりも 2 割程度多く測定された (第 1 図)。

二酸化炭素処理によって脱渋した果実の不溶性タンニンは, 脱渋完了時には 1 % HCl-MeOH (室温) 抽出で可溶化するものの割合が最も多かった。脱渋後 5 日の果実では 1 % HCl-MeOH ( $40^{\circ}\text{C}$ ) ならびに同 ( $60^{\circ}\text{C}$ ) 可溶のタンニンが増加したが, 不溶性タンニンの一部はまだ 1 % HCl-MeOH (室温) で抽出可能であった。この場合も脱渋後 5 日のタンニンの総量は脱渋前より 2 割程度多く測定された (第 2 図)。

収穫後のエタノール処理によって不溶化したタンニンは, 前の 2 種類の方法で脱渋した果実よりも温和な条件で

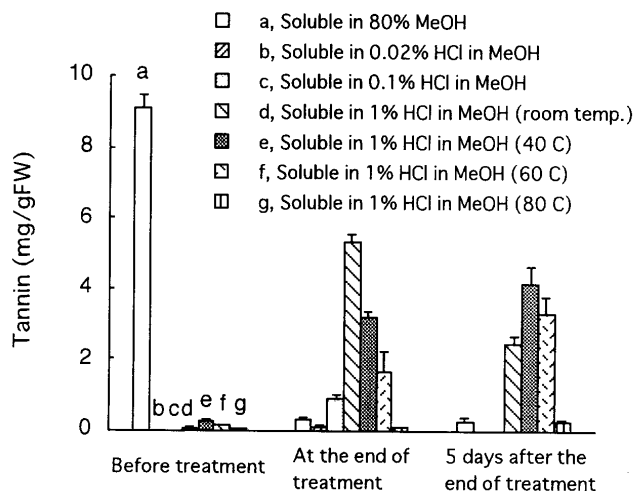


Fig. 2. Effects of postharvest carbon dioxide gas treatment for removal of astringency on solubility of tannins in mature 'Hiratanenashi' persimmon fruits. Bars indicate SE (n=3).

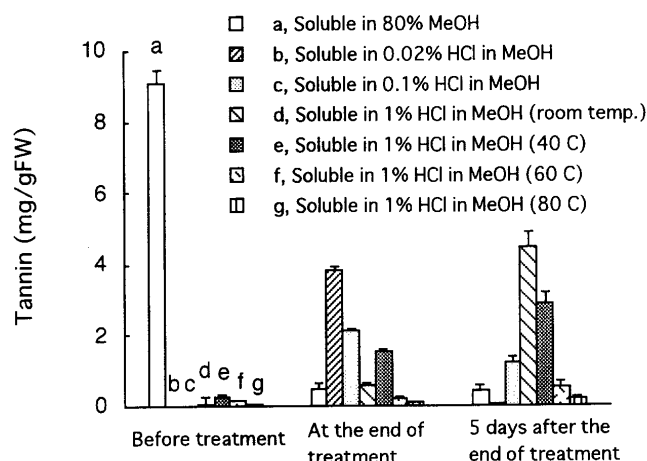


Fig. 3. Effects of postharvest ethanol vapor treatment for removal of astringency on solubility of tannins in mature 'Hiratanenashi' persimmon fruits. Bars indicate SE (n=3).

可溶化した。すなわち、脱渋完了時には0.02% HCl-MeOHで抽出される不溶性タンニンの量が最も多く、全タンニン量の約3分の2は加熱抽出することなく可溶化した。また、脱渋後5日を経過すると、不溶性タンニンの抽出は脱渋完了時に比べて困難になったが、それでも全体の半分以上が室温条件下で抽出された。なお、脱渋後5日のタンニンの総量は脱渋前よりも1割ほど多く測定された(第3図)。

エタノール樹上処理によって脱渋された果実の不溶性タンニンは、脱渋完了時には0.1% HCl-MeOHで抽出される量が最も多く、一連の抽出操作で脱渋前のタンニンのほぼ全量を抽出することが可能であった。しかし、脱渋後25日を経過すると、0.02%ならびに0.1% HCl-MeOH可溶のタンニンが減少して、1% HCl-MeOH(室温)で抽出されるタンニンが増加するとともに、全タンニン量の約4割を抽出することができなくなった(第4図)。

はく皮乾燥処理では、脱渋が完了したはく皮後6日の

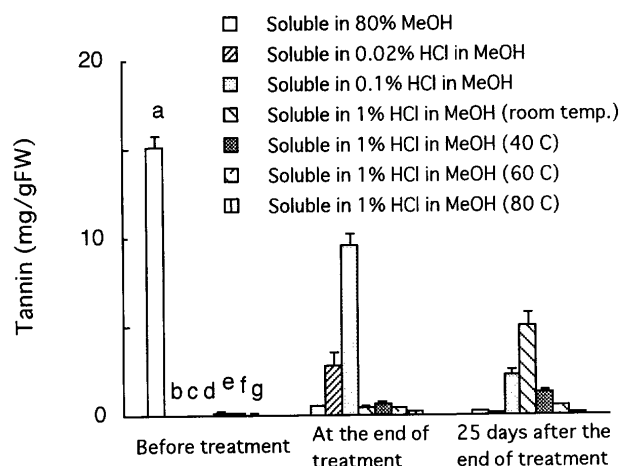


Fig. 4. Effects of on-tree ethanol treatment of mature fruit for removal of astringency on solubility of tannins in 'Hiratanenashi' persimmon fruits. Bars indicate SE (n=3).

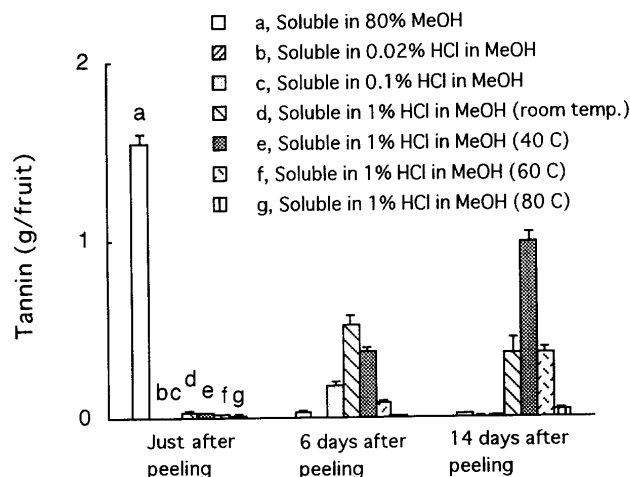


Fig. 5. Effects of sun drying of peeled fruit for removal of astringency on solubility of tannins in mature 'Hiratanenashi' persimmon. Bars indicate SE (n=3).

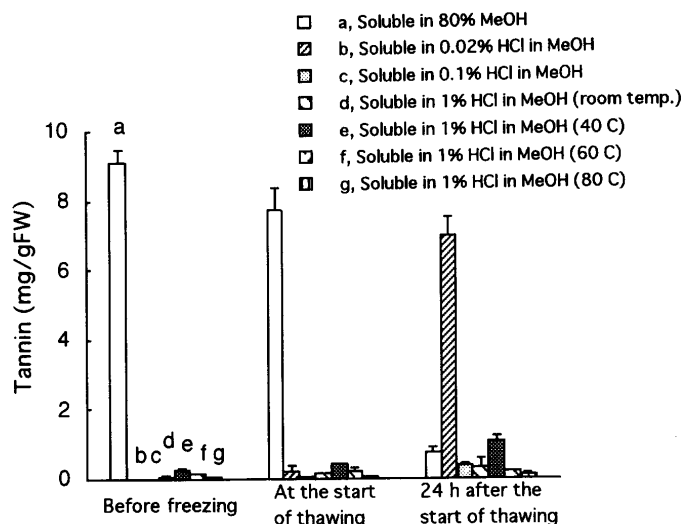


Fig. 6. Effects of postharvest freezing and thawing for removal of astringency on solubility of tannins in mature 'Hiratanenashi' persimmon fruits. Bars indicate SE (n=3).

時点で1% HCl-MeOH(室温)可溶のタンニンが多かったが、はく皮後14日になると1% HCl-MeOHで加熱抽出しないと可溶化しないタンニンが大部分を占めるようになった。なお、はく皮後6日のタンニンの回収率は約70%であった(第5図)。

凍結・解凍処理の果実は、解凍開始直後には全く脱渋しておらず、タンニンのほとんどが可溶性であった。しかし、解凍開始後24時間を経過するとその大部分が不溶化した。不溶化したタンニンはほとんどが0.02% HCl-MeOHに可溶であったが、加熱抽出しないと可溶化しないものも若干含まれていた(第6図)。

## 2. 果肉のアセトアルデヒド蓄積量

果肉へのアセトアルデヒドの蓄積量は脱渋処理の方法によって大きく異なった(第1表)。

蓄積量はアセトアルデヒド処理で最も多く、はく皮乾

**Table 1.** Accumulation of acetaldehyde in persimmon flesh during and after treatments for removal of astringency.

| Treatments                         | Acetaldehyde ( $\mu\text{g}/\text{gFW}$ ) |
|------------------------------------|-------------------------------------------|
| Acetaldehyde                       |                                           |
| Before treatment                   | — <sup>z</sup>                            |
| At the end of treatment            | $0.930 \pm 0.018^y$                       |
| 5 days after the end of treatment  | $0.544 \pm 0.143$                         |
| Carbon dioxide                     |                                           |
| Before treatment                   | —                                         |
| At the end of treatment            | $0.042 \pm 0.004$                         |
| 5 days after the end of treatment  | $0.009 \pm 0.003$                         |
| Ethanol (postharvest)              |                                           |
| Before treatment                   | —                                         |
| At the end of treatment            | $0.006 \pm 0.003$                         |
| 5 days after the end of treatment  | $0.073 \pm 0.021$                         |
| Ethanol (on tree)                  |                                           |
| Before treatment                   | —                                         |
| At the end of treatment            | $0.010 \pm 0.001$                         |
| 25 days after the end of treatment | —                                         |
| Peeling                            |                                           |
| Just after peeling                 | —                                         |
| 6 days after peeling               | $0.075 \pm 0.004$                         |
| 14 days after peeling              | $0.114 \pm 0.006$                         |
| Freezing and thawing               |                                           |
| Before freezing                    | —                                         |
| At the start of thawing            | $0.001 \pm 0.001$                         |
| 24 h after the start of thawing    | $0.004 \pm 0.001$                         |

<sup>z</sup> Not detected.<sup>y</sup> Mean  $\pm$  SE (n=3).

燥処理がこれに次いだ。アセトアルデヒド処理および二酸化炭素処理果では脱渋完了後時間の経過とともに蓄積量が減少したが、収穫後のエタノール処理およびはく皮乾燥処理では逆に増加した。エタノール樹上処理果に蓄積するアセトアルデヒドは脱渋完了時でもかなり少なく、その後ほぼ完全に消失した。凍結・解凍処理果にはアセトアルデヒドの蓄積がほとんど認められなかった。

## 考 察

本研究の結果、アセトアルデヒド処理の脱渋完了時の果実では、加熱抽出を行わないと大部分の不溶性タンニンは可溶化しなかったが、二酸化炭素処理、エタノール(収穫後)処理およびはく皮乾燥処理果では、加熱抽出を行わなくても不溶化したタンニンの3分の2以上が可溶化した。おなじ脱渋完了時のエタノール(収穫後)処理果の不溶性タンニンは、二酸化炭素処理またははく皮乾燥処理果より低濃度のHCl-MeOHで抽出可能であった。凍結・解凍処理を行った果実では最も容易に不溶性タンニンが可溶化した。また、いずれの脱渋方法においても脱渋完了後時間が経過すると、不溶性タンニンは脱渋完了時よりも抽出が困難になった。この傾向はとくにエタノールの樹上処理において顕著であった。このように、脱渋の

方法が異なったり、脱渋後時間が経過すると、不溶性タンニンの可溶化の難易度がかなり異なってくることがわかった。

不溶性タンニンの可溶化の難易度は、タンニンが高分子化する際の結合の強さを反映しているものと考えられる。つまり、可溶化が困難であるほど、タンニン分子は縮合反応などによって、より強固に結合して高分子化しており、逆に、可溶化が容易なほど、水素結合などの非共有結合によって比較的ゆるやかに結合して高分子化しているものと推察される。本研究で検討した6種類の処理を、高分子化として不溶化したタンニンの結合の強さの順に並べると、アセトアルデヒド処理、はく皮乾燥処理、二酸化炭素処理、エタノール(樹上)処理、エタノール(収穫後)処理、凍結・解凍処理の順になる。

北川(1969)は、‘平核無’の温湯脱渋果の不溶性タンニンが1% HClや1% HCl-MeOHに容易に溶解することを発見し、温湯脱渋ではタンニンは縮合反応のような強い化学反応によって不溶化するのではないと述べた。中村(1961)は、凍結とそれに続く解凍によって脱渋した‘平核無’のタンニンは果実を60℃で加熱すると容易に可溶化し始めるのに対して、二酸化炭素脱渋果では数分以上煮沸して始めて可溶化することを報告した。また、板村・福岡(1989)は、エタノールおよび二酸化炭素で脱渋した‘平核無’果実の不溶性タンニンは水を含むエタノール中で煮沸すると可溶化してくるのに対して、アセトアルデヒド処理果ではほとんど可溶化しないことを明らかにした。さらに最近、Oshidaら(1996)は、‘平核無’樹上脱渋果の脱渋完了時の不溶性タンニンの約80%が1% HCl-MeOH(室温)に可溶であるが、脱渋後時間が経過して果肉に褐斑が認められるようになると同溶媒への可溶化率が約20%まで低下すること、また、果実を収穫後にエタノール脱渋した場合の脱渋完了時の不溶性タンニンは、その約70%が1% HCl-MeOH(室温)に可溶であることを明らかにした。

これらの報告の結果は、本研究の結果と基本的にはよく符合するものと判断される。ただし、不溶性タンニンの抽出条件がそれぞれの報告で異なるため、不溶化したタンニンの可溶化の難易を一律に比較することは難しいと思われる。その意味では、数種の脱渋処理について統一された抽出条件のもとで不溶性タンニンの可溶化の難易を比較したのは本研究が初めてである。

渋ガキの可溶性タンニンを不溶化するのにアセトアルデヒドが重要な働きをしていることはよく知られている(Taira, 1996)。本研究の結果、果肉のアセトアルデヒドの蓄積量が多い場合ほど不溶化したタンニンの可溶化は困難であるものと思われた。ただし、エタノールの樹上処理のように脱渋後時間が経過した場合は例外であり、Oshidaら(1996)も指摘しているように不溶化したタンニンの酸化反応が進行することなどによってより強固に

高分子化するものと推察される。また、脱渋過程で果肉の軟化をともしなう場合もアセトアルデヒド蓄積量とタンニンの不溶化との関連は明確でない。そこで、脱渋完了時の果肉へのアセトアルデヒド蓄積量に比較的大きな差異が認められ、かつ果肉の軟化を伴わないアセトアルデヒド処理、二酸化炭素処理および収穫後のエタノール処理について、各溶媒中に抽出されたタンニンの量とそのときの果肉に蓄積していたアセトアルデヒド量との相関関係を調べてみた。

その結果、脱渋完了時のアセトアルデヒド蓄積量と、0.1 % HCl-MeOH による抽出量との間、ならびに脱渋後5日の1 % HCl-MeOH (室温) による抽出量との間に、相関係数がそれぞれ、-0.683, -0.737 (いずれも5%水準で有意) の負の相関関係が認められた。さらに、脱渋完了時、脱渋後のいずれの時点の果実でもアセトアルデヒド蓄積量と1 % HCl-MeOH の40℃および60℃による抽出量との間に、相関係数が0.9以上 (いずれも1%水準で有意) の高い正の相関関係が認められた。このことは、果肉のアセトアルデヒド蓄積量が多いほど不溶性タンニンの抽出が困難になること、すなわち、タンニンがより強固に結合して高分子化していることを示しているものと考えられた。

北川(1969)は、渋ガキの果汁にアセトアルデヒドを添加すると凝固するが、添加するアセトアルデヒドの量が多いほど1 % HCl-MeOH で可溶化するタンニンの量が減少することを報告している。本研究では果肉に蓄積したアセトアルデヒドの量を測定しており、実際にタンニンの不溶化に使われた量を測っているわけではない。従って、その蓄積量の多少が実際に使われた量の多少を反映しているかどうかは定かではない。しかし、インタクトな果実でも果肉のアセトアルデヒド蓄積量が多い場合ほどタンニンはより強固に結合して高分子化しているものと考えられ、果汁を用いて行った北川(1969)のモデル実験の結果とよく一致した。

本研究では、タンニンの回収率が100%を下回る場合と逆に上回る場合が認められた。100%を下回る場合は、既報(平ら, 1998)でも考察したように、不溶化したタンニンの一部が1 % HCl-MeOH による加熱抽出では可溶化しない性質のものに変化するためと推察された。この程度は脱渋の方法によって異なり、エタノールの樹上処理や皮乾燥処理では脱渋後ある程度時間が経過すると不溶化したタンニンがさらに強固に高分子化する結果としてタンニンの回収率が低下したものと考えられた。これには不溶化したタンニンの酸化や果肉中におけるタンニンの濃縮などがかわっている可能性が考えられるが詳細は明らかではなかった。一方、100%を上回る理由についてはよくわからないが、このような場合は果肉が軟化している場合が多いことから、軟化に伴って崩壊した果肉細胞の細胞壁構成成分のうち、ペクチンなどの

多糖類の一部が混入して測定されている可能性が考えられる(Taira・Ono, 1997)。

なお、Ben-Arie・Sonego(1993)の報告によれば、二酸化炭素処理によって不溶化した渋ガキ‘Triumph’のタンニンは、1 % HCl-MeOH (室温) 抽出でそのほぼ全量が可溶化する。このように同じ渋ガキであっても品種が異なれば、脱渋処理によって不溶化したタンニンの可溶化の難易度、すなわち、タンニンの高分子化の際の結合の強度は異なってくることが予想される。また、本来はタンニンの不溶化に実際に使われたアセトアルデヒド量の多少と不溶化したタンニン分子の結合の強さとの関係を明らかにするべきである。この点については今後さらに検討する必要がある。

## 摘 要

脱渋処理によって不溶化した渋ガキタンニンの性質を知るために、‘平核無’果実を数種類の方法で脱渋し、不溶化したタンニンの可溶化の難易を比較した。また、タンニンの可溶化の難易と果肉のアセトアルデヒド蓄積量との関係を調べた。

アセトアルデヒド処理、二酸化炭素処理、収穫後あるいは樹上におけるエタノール処理、皮乾燥処理および凍結・解凍処理の6種類の脱渋過程について検討したところ、以下のようなことがわかった。

不溶化したタンニンの可溶化の難易度は脱渋方法によって大きく異なった。すなわち、不溶性タンニンの可溶化はアセトアルデヒド処理果が最も困難で、収穫後のエタノール処理果で中位、凍結・解凍処理果では最も容易であった。また、脱渋完了後時間が経過すると不溶性タンニンの可溶化は困難になった。不溶性タンニンの可溶化の難易と果肉のアセトアルデヒド蓄積量には関連があり、蓄積量が多いほど可溶化が困難である傾向が認められた。

## 引用文献

- Ben-Arie R. and L. Sonego. 1993. Temperature affects astringency removal and recurrence in persimmon J. Food Sci. 58: 1397-1400.
- 板村裕之・福島忠昭. 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.
- 北川博敏. 1969. カキの脱渋および貯蔵に関する研究(第6報). 温湯脱渋果における渋味の再現について. 園学雑. 38: 202-206.
- 中村怜之輔. 1961. カキ果の凍結による脱渋現象について. 園学雑. 30: 73-76.
- Oshida, M., K. Yonemori and A. Sugiura. 1996. On the nature of coagulated tannins in astringent-type persimmon fruit after an artificial treatment of astringency removal. Postharvest Biol. Technol. 8: 317-327.

- Taira, S. 1996. Astringency in persimmon. In: H. F. Linskens and J. F. Jackson (eds.). Modern methods of plant analysis. Vol. 18. Fruit analysis. Springer-Verlag, Berlin.
- 平 智・松本尚子・小野未来. 1998. 甘ガキおよび渋ガキ果実の発育過程におけるタンニンの蓄積と不溶化. 園学雑誌. 67:572-576.
- Taira, S. and M. Ono. 1997. Reduction of astringency in persimmon caused by adhesion of tannins to cell wall fragments. Acta Hortic. 436: 235-241.
- Taira, S., K. Onodera, H. Itamura and S. Watanabe. 1990. Differences between the Japanese persimmon (*Diospyros kaki* Thunb.) ‘Denkuro’ and ‘Hiratanenashi’ on acetaldehyde production by their flesh discs. J. Japan. Soc. Hort. Sci. 62: 897-902.
- 平 智・渡部俊三. 1995. カキ‘平核無’果実の凍結および解凍にともなう可溶性タンニンの変化. 山形大学紀要(農学). 12: 119-123.